



**HAL**  
open science

## Croissance localisée de nanotubes de carbone aux échelles micrométrique et nanométrique

Stéphane Casimirius

► **To cite this version:**

Stéphane Casimirius. Croissance localisée de nanotubes de carbone aux échelles micrométrique et nanométrique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT: . tel-00136052

**HAL Id: tel-00136052**

**<https://theses.hal.science/tel-00136052>**

Submitted on 12 Mar 2007

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

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

# THESE

présentée en vue de l'obtention du

## DOCTORAT

de l'Université Paul Sabatier de Toulouse

Spécialité : PHYSIQUE ET NANOPHYSIQUE

par

Stéphane CASIMIRIUS

Croissance localisée de nanotubes de carbone aux  
échelles micrométrique et nanométrique

Soutenue le 7 Juillet 2006 devant la Commission d'Examen :

Président :	F. LENORMAND	Directeur de recherches CNRS, Strasbourg
Rapporteurs :	A.-M. BONNOT	Directeur de recherches CNRS, Grenoble
	J. P. BOURGOIN	Expert Senior CEA, HDR
Examineur :	E. FLAHAUT	Chargé de recherche CNRS, Toulouse
Directeurs de thèse :	Ch. LAURENT	Professeur à l'Université de Toulouse III
	Ch. VIEU	Professeur à l'INSA de Toulouse

*Thèse préparée au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (UMR CNRS 5085) et au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des systèmes (LAAS, UPR – CNRS 8001)*

*Université Paul Sabatier - 118, Route de Narbonne - 31062 Toulouse CEDEX 4.*



# THESE

présentée en vue de l'obtention du

## DOCTORAT

de l'Université Paul Sabatier de Toulouse

Spécialité : PHYSIQUE ET NANOPHYSIQUE

par

Stéphane CASIMIRIUS

Croissance localisée de nanotubes de carbone aux  
échelles micrométrique et nanométrique

Soutenue le 7 Juillet 2006 devant la Commission d'Examen :

Président :	F. LENORMAND	Directeur de recherches CNRS, Strasbourg
Rapporteurs :	A.-M. BONNOT	Directeur de recherches CNRS, Grenoble
	J. P. BOURGOIN	Expert Senior CEA, HDR
Examineur :	E. FLAHAUT	Chargé de recherche CNRS, Toulouse
Directeurs de thèse :	Ch. LAURENT	Professeur à l'Université de Toulouse III
	Ch. VIEU	Professeur à l'INSA de Toulouse

*Thèse préparée au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (UMR CNRS 5085) et au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des systèmes (LAAS, UPR – CNRS 8001)*

*Université Paul Sabatier - 118, Route de Narbonne - 31062 Toulouse CEDEX 4.*



*Aux voyageurs éternels*



*" We can't solve problems by using the same  
kind of thinking we used when we created them."*

*Aucun problème ne peut être résolu sans  
changer l'état d'esprit qui l'a engendré.*

Albert EINSTEIN

(Prix Nobel de Physique de 1921, 1879 - 1955)





## Avant – propos

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été menés au sein de deux entités : le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT, UMR – CNRS 5085) de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, sous la direction de Monsieur le Professeur A. ROUSSET ; le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des systèmes (LAAS, UPR – CNRS 8001), sous la direction de Monsieur Malik GHALLAB, Directeur de recherches CNRS. Je tiens à remercier sincèrement les directeurs de ces unités pour la confiance qu'ils ont su m'accorder en me permettant de mener à bien mes travaux au sein de leur laboratoire respectif.

Je remercie solennellement Monsieur F. LENORMAND, Directeur de recherches CNRS, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Que Madame A.-M. BONNOT, Directeur de recherches CNRS, et Monsieur J. P. BOURGOIN, Expert Senior CEA, HDR, trouvent ici toute l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de juger de mes travaux en qualité de rapporteurs, ainsi que pour leur participation au jury de soutenance.

Mes sincères hommages s'adressent à mes co-directeurs de thèse, Messieurs Ch. LAURENT, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse (UPS), et Ch. VIEU, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Toulouse, ainsi qu'à mon responsable de thèse, Monsieur E. FLAHAUT, Chargé de recherche CNRS. Qu'ils soient ici remerciés pour avoir suivi activement la progression de mes recherches, pour leur aide et leurs précieux conseils, ainsi que pour leur disponibilité et leur patience.

Je remercie vivement Monsieur A. PEIGNEY, Professeur à l'UPS, pour sa rigueur scientifique et l'attention dont il a fait preuve à mon égard tout au long de ces travaux. Je le remercie également pour son aide précieuse en microscopie électronique à balayage.

Au cours de ma thèse, j'ai eu la chance de travailler en collaboration avec les membres de l'équipe RTS : je leur présente ici mes remerciements pour leur soutien précieux et leur disponibilité, en particulier à Mesdames F. ANSART, Professeur à l'UPS, et Ch. LABERTY-ROBERT, Maître de conférences à l'UPS, ainsi qu'à M.-L. FONTAINE, Docteur de l'UPS.

Je tiens également à remercier les personnes qui ont apporté leur contribution à mon projet de recherche : Messieurs W. BACSA, Professeur à l'UPS, P. PUECH, Maître de conférences à l'UPS, ainsi que A. BASSIL, Docteur de l'UPS, en tant que membres du Laboratoire de Physique du Solide Toulouse ; Monsieur le Professeur B. CHAUDRET, ainsi

que D. ZITTOUN, O. MARGEAT, membres du Laboratoire de Chimie de Coordination ; Monsieur G. BENASSAYAG, Directeur de recherches CNRS, du Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales.

Que Monsieur X. DEVAUX, Directeur de recherches CNRS, du Laboratoire de Physique des Matériaux de Nancy soit remercié ici pour les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir, pour ses remarques pertinentes.

Enfin, je tiens à remercier Madame E. PUECH-COSTES, Maître de conférences, du Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique, pour son aimable soutien.

Mes travaux ont également sollicité les compétences du service TEAM du LAAS. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur N. FABRE, Ingénieur de recherches CNRS, responsable de TEAM, ainsi que ses collègues pour leur disponibilité, leur écoute, et la qualité du travail accompli. Monsieur F. CARCENAC, Ingénieur de recherches CNRS, responsable de la zone NANO, recevra ici un hommage tout particulier, eu égard à son soutien scientifique sûr et à sa ressource humaine.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des personnels du CIRIMAT et du LAAS qui ont contribué à la réalisation de ces travaux : Messieurs Ch. CALMET et S. CAYEZ pour leur disponibilité et leur formation généreuse au MEB ; Monsieur X. DOLLAT pour sa précision micrométrique et sa bonne humeur. Toute ma sympathie va également à P. GABAIX et A. BRAHMI pour leur contribution technique.

Je remercie également vivement Messieurs L. DATAS, et S. LE BLOND DU PLOUY du service TEMSCAN, pour leurs compétences en microscopie électronique, ainsi que pour leur constante bonne humeur.

Je souhaite enfin remercier tout particulièrement les post-doctorants, thésards et stagiaires du LCMIE et du LAAS que j'ai pu côtoyer au cours des années passées : en particulier les membres des groupes NNC (Sébastien, Anne, Felipe...) et NANO (Laurent, Childéric, Christophe, Mike, Jérôme, Adrian...), dont les travaux ont pu contribuer à l'avancement de ma recherche ; mais également les autres, d'ici et d'ailleurs (Celia, Ennio,...), qui, par leur sympathie et leur amitié, ont rendu bien agréable la vie de laboratoire.

Merci à tous ceux, nombreux, qui ont su répandre dynamisme et bonne humeur des deux côtés du canal du Midi.

---

# Sommaire

---

<b>Principales notations et définitions.....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>2</b>
<b>I. Les nanotubes de carbone. Intégration dans des dispositifs nanotechnologiques.....</b>	<b>4</b>
I. 1. Perspective historique.....	4
I. 2. Les nanotubes de carbone .....	6
I. 2. 1. Structure et morphologie.....	6
I. 2. 2. Synthèse des nanotubes de carbone par CCVD.....	8
I. 2. 3. Propriétés des NTC .....	11
I. 3. Applications potentielles des NTC en nanotechnologies.....	13
I. 3. 1. Nanoélectronique.....	13
I. 3. 2. Nanomécanique et nanoélectromécanique .....	16
I. 3. 3. Optoélectronique .....	18
I. 3. 4. Nanodétection .....	18
I. 3. 5. Thermique .....	19
I. 4. Stratégies d'intégration des NTC.....	20
I. 4. 1. Intégration par manipulation post-synthèse .....	20
I. 4. 2. Intégration par croissance localisée .....	28
I. 4. 3. Conclusions.....	46
I. 5. Stratégie d'intégration des NTC par croissance localisée.....	48
I. 5. 1. Objectifs .....	48
I. 5. 2. Stratégie.....	48
<b>II. Croissance localisée de nanotubes de carbone à partir d'une solution solide d'oxydes</b>	
<b>Mg<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O .....</b>	<b>50</b>
II. 1. Elaboration de couches minces de Mg <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O par voie sol-gel.....	51
II. 1. 1. Mg <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O – catalyseur pour la synthèse de NTC monoparois et biparois .....	51
II. 1. 2. Préparation d'un sol précurseur de Mg <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O - étude de sa calcination .....	52
II. 1. 3. Dépôt de couche mince de Mg <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O.....	53
II. 1. 4. Conclusions.....	60
II. 2. Structuration de Mg <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O par lithographie douce .....	62
II. 2. 1. Fonctionnalisation de la surface du timbre de PDMS .....	63
II. 2. 2. Encrage du timbre .....	64
II. 2. 3. Conception du timbre PDMS .....	65
II. 2. 4. Opération de tamponnage.....	69
II. 2. 5. Conclusions.....	86
II. 3. Croissance de NTC sur Mg <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O .....	89
II. 3. 1. Comparaison : CCVD sur couche mince et sur poudre.....	89

---

---

II. 3. 2. Croissance sur couches minces de $Mg_{1-x}Co_xO$ .....	90
II. 3. 3. Croissance sur structures de $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ micrométriques produites par tamponnage .....	98
II. 3. 4. Four à rayonnement .....	107
II. 4. Conclusions et perspectives.....	110
<b>III. Croissance localisée de nanotubes de carbone à partir de nanoparticules de cobalt préformées .....</b>	<b>112</b>
III. 1. Etude préliminaire des dépôts de NP.....	113
III. 1. 1. Description des NP de Co/PVP .....	113
III. 1. 2. Contrôle de la densité surfacique de NP .....	114
III. 2. Synthèse de nanotubes de carbone par CCVD à partir des dépôts de NP de Co/PVP.....	118
III. 2. 1. Influence de la présence de polymère .....	118
III. 2. 2. Influence de la dilution du mélange H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> dans un gaz inerte .....	121
III. 2. 3. Influence de la densité surfacique de NP .....	125
III. 3. Croissance localisée sur motifs de NP de Co/PVP produits par tamponnage.....	131
III. 3. 1. Tamponnage de motifs micrométriques de NP – influence des conditions d’encrage .....	131
III. 3. 2. Croissance localisée.....	139
III. 4. Conclusions et perspectives .....	145
<b>IV. Croissance localisée de NTC à partir d’une couche mince de cobalt .....</b>	<b>147</b>
IV. 1. Croissance sur couche mince de cobalt.....	148
IV. 1. 1. Formation des NP de Co .....	148
IV. 1. 2. Formation des NTC - étude du traitement de CCVD.....	157
IV. 2. Croissance localisée sur une couche mince de cobalt structurée par lift-off .....	181
IV. 2. 1. Lift-off par lithographie à haute résolution .....	181
IV. 2. 2. Croissance localisée sur motifs de cobalt micrométriques ou nanométriques .....	186
IV. 2. 3. Intégration de NTC isolés .....	213
IV. 2. 4. Conclusions.....	223
IV. 3. Four à rayonnement .....	224
IV. 3. 1. Formation des nanoparticules de cobalt .....	224
IV. 3. 2. Synthèse des NTC sur film mince de cobalt .....	226
IV. 3. 3. Conclusions.....	229
IV. 4. Conclusions et perspectives.....	230
<b>Conclusions et perspectives générales .....</b>	<b>234</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>239</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>264</b>

---

## Principales notations et définitions

<b>NTC</b>	<i>Nanotube(s) de carbone</i>
<b>Nanofibres</b>	<i>Nanostructures, de diamètre généralement supérieur 50 nm, qui se caractérisent par l'arrangement des plans de graphène non-parallèles à l'axe principal (empilement de cônes ou de plateaux).</i>
<b>Carbone amorphe</b>	<i>Terme désignant principalement une forme de carbone qui ne présente pas de structure cristalline à longue portée, à l'échelle atomique.</i>
<b>CCVD</b>	<i>Catalytic Chemical Vapor Deposition (Dépôt catalytique en phase chimique)</i>
<b><math>t_p</math>, <math>T_r</math></b>	<i>Durée et température de palier de CCVD</i>
<b>NP</b>	<i>Nanoparticule(s)</i>
<b>Co/PVP</b>	<i>Nanoparticule(s) de cobalt stabilisée(s) dans de la polyvinylpyrrolidone</i>
<b><math>\rho_{\text{NTC}}</math>, <math>\rho_{\text{NP}}</math></b>	<i>Densité surfacique qui désigne le nombre d'objets (NTC ou NP) par unité de surface du substrat.</i>
<b><math>\varnothing_{\text{NTC}}</math>, <math>\varnothing_{\text{NP}}</math></b>	<i>Diamètre moyen des nanotubes de carbone, diamètre des nanoparticules</i>
<b>%m</b>	<i>Pourcentage massique.</i>
<b>% mol.</b>	<i>Pourcentage molaire.</i>



Introduction

---

# Introduction

---



## Introduction

L'essor des nanosciences et des nanotechnologies (N&N) est porteur de bouleversements conceptuels et de ruptures technologiques. Les N&N ont émergé à partir d'un concept que l'on attribue à Richard P. Feynman, résumé en la citation suivante\* : « *There's plenty of room at the bottom* », qui désignait l'ingénierie des systèmes à petite échelle, dans le monde du vivant.

La réalisation, l'étude et la manipulation, de structures, systèmes ou objets à l'échelle du milliardième de mètre répondent d'une part à un besoin fondamental d'appréhender les lois de la physique quantique. Les entités nanométriques, ou nano-objets, se caractérisent ainsi par un comportement spécifique à leur dimension : non seulement une exaltation de certaines propriétés fondamentales (transport électrique, résistance mécanique, ....) mais aussi par un spectre de nouvelles propriétés (transport balistique des électrons, électronique de spin...). D'autre part, la réduction des dimensions caractéristiques des dispositifs existants vise à améliorer leurs performances (moins consommation d'énergie et de matière, coûts modérés). Ainsi, la nouvelle appréhension de la matière promet un développement technologique significatif dans des champs d'activité variés (informatique, énergie, matériaux, médecine, par ex.). De manière générale, ces dernières années ont principalement vu l'apparition d'applications commerciales qui tirent leurs propriétés originales de l'action collective des nano-objets, dans la continuité des technologies existantes. Citons par exemple : les matériaux composites (renfort mécanique, écoulement des charges électrostatiques) ; le secteur de la cosmétique (systèmes vecteurs de principes actifs) ; le stockage d'information (magnétorésistance dans des matériaux nanocristallins).

Les nanotubes de carbone (NTC) constituent des nano-objets qui occupent une place particulière dans les N&N, non seulement pour leurs propriétés collectives mais aussi en tant qu'objet individuel apte à constituer une brique élémentaire de dispositifs nanotechnologiques. En conséquence, le nombre de publications traitant des NTC a connu une croissance exceptionnelle depuis leur découverte.

La communauté scientifique toulousaine est fortement impliquée dans le domaine des nanotechnologies selon trois axes fédérateurs : les Nanosciences, les Nanomatériaux et les Nanobiotechnologies. Le LAAS-CNRS, à travers le groupe NANO, s'est focalisé sur le couplage des micro-/nanotechnologies et des sciences du vivant, autour de thématiques appliquées (diagnostic médical) ou prospectives (nanosystèmes mécaniques, biomolécules uniques, bio-assemblage dirigé). Le CIRIMAT bénéficie quant à lui d'une expertise reconnue pour la

---

\* Conférence à Caltech, institut de technologie de Californie, en 1959.

synthèse de NTC par les méthodes développées au sein de l'équipe NNC (Nanocomposites et Nanotubes de Carbone). Une collaboration a donc été engagée entre les deux laboratoires, dans le but d'étudier et maîtriser les caractéristiques de ce nano-objet pour son intégration dans des dispositifs nanotechnologiques. L'ambition est principalement de développer des nanotechnologies innovantes en nanoélectronique et en sciences du vivant.

La thèse présentée dans cet ouvrage traite de la synthèse de NTC au sein même du substrat impliqué dans la réalisation d'un dispositif nanotechnologique. Cette approche, dite de croissance localisée, est développée au moyen du mode de production de NTC par CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition). Nos travaux peuvent être divisés en trois études connexes, qui portent chacune sur un type particulier de catalyseur pour la formation de NTC. Selon la mise en forme du catalyseur, une technique adéquate de structuration, à l'échelle micrométrique ou nanométrique, est employée pour la mise en œuvre du matériau.

Le premier chapitre consiste en une introduction bibliographique qui présente les stratégies d'intégration de NTC, dans la perspective d'applications nanotechnologiques. Au terme d'une discussion qui décrit les différents axes d'intégration des NTC au sein de dispositifs, nous présentons notre stratégie de croissance localisée.

Dans le second chapitre, nous présentons nos travaux de synthèse de NTC à partir d'une couche mince de solution solide d'oxyde. La technique de tamponnage est développée afin de structurer à l'échelle micrométrique ce matériau, apte à former des NP catalytiques supportées par une phase oxyde.

Le troisième chapitre décrit l'étude de la synthèse de NTC à partir de NP catalytiques préformées, stabilisées dans une phase polymérique. La mise en forme du catalyseur est également envisagée par l'utilisation de la technique de tamponnage.

Finalement, l'objet du quatrième chapitre est le développement de la croissance localisée sur couche mince de cobalt. La lithographie électronique à haute résolution est employée dans le but de structurer le catalyseur jusqu'à l'échelle nanométrique. Le procédé défini permet d'envisager l'intégration dans un dispositif nanotechnologique.

En annexes, sont présentées les principales techniques expérimentales (procédés technologiques, méthodes de caractérisation et d'analyse) ainsi que les traitements théoriques liés aux différents chapitres.



# I. Les nanotubes de carbone. Intégration dans des dispositifs nanotechnologiques.

---

<b>I. 1. Perspective historique .....</b>	<b>4</b>
<b>I. 2. Les nanotubes de carbone .....</b>	<b>6</b>
I. 2. 1. Structure et morphologie .....	6
I. 2. 2. Synthèse des nanotubes de carbone par CCVD .....	8
I. 2. 3. Propriétés des NTC.....	11
<b>I. 3. Applications potentielles des NTC en nanotechnologies .....</b>	<b>13</b>
I. 3. 1. Nanoélectronique .....	13
I. 3. 1. 1. Dispositifs nanoélectroniques .....	13
I. 3. 1. 2. Nanoconnectique .....	15
I. 3. 1. 3. Dispositifs à émission de champ .....	16
I. 3. 2. Nanomécanique et nanoélectromécanique.....	16
I. 3. 3. Optoélectronique.....	18
I. 3. 4. Nanodétection .....	18
I. 3. 5. Thermique.....	19
<b>I. 4. Stratégies d'intégration des NTC .....</b>	<b>20</b>
I. 4. 1. Intégration par manipulation post-synthèse.....	20
I. 4. 1. 1. NTC en suspension .....	20
I. 4. 1. 2. Contrôle statistique .....	21
I. 4. 1. 3. Contrôle mécanique .....	22
I. 4. 1. 4. Forces électriques .....	22
I. 4. 1. 5. Forces magnétiques .....	23
I. 4. 1. 6. Fonctionnalisation de surface .....	24
I. 4. 1. 7. Forces de capillarité et hydrodynamiques.....	25
I. 4. 1. 8. Techniques de transfert.....	26
I. 4. 1. 9. Bilan .....	27
I. 4. 2. Intégration par croissance localisée .....	28
I. 4. 2. 1. Nanoparticules formées in situ sur un support .....	28
I. 4. 2. 2. Couches minces métalliques.....	33
I. 4. 2. 3. Nanoparticules préformées (sans support) et déposées sur un substrat .....	37
I. 4. 2. 4. Traitements des NTC sur substrat.....	44
I. 4. 2. 5. Bilan .....	45
I. 4. 3. Conclusions .....	46
<b>I. 5. Stratégie d'intégration des NTC par croissance localisée .....</b>	<b>48</b>
I. 5. 1. Objectifs.....	48
I. 5. 2. Stratégie .....	48

---

## I. 1. Perspective historique

De nombreux efforts de recherche s'orientent actuellement vers la maîtrise ultime de la matière, par la réalisation d'architectures définies à l'échelle atomique. Les nanostructures constituent les structures de dimension minimale aptes à assurer certaines fonctions, telles que le transport d'électrons ou le guidage optique. Parmi les nano-objets sans dimension (nanoclusters, nanodots), unidimensionnels (nanofils, nanotubes), ou bidimensionnels (films minces), les nanotubes de carbone (NTC) occupent une place à part.

L'histoire des NTC est réellement amorcée par la découverte en 1985 du buckminsterfullerene  $C_{60}$ , nouvelle forme allotrope du carbone, par l'équipe de Kroto, Curl et Smalley<sup>1</sup> qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996. La molécule  $C_{60}$ , de même que celles du type  $C_n$  qui furent étudiées ultérieurement<sup>2</sup>, sont des molécules-cages constituées uniquement d'atomes de carbone disposés dans des configurations hexagonales et pentagonales. En 1991, Iijima<sup>3</sup> met en évidence l'existence d'un nouvel état solide carboné en relation avec le fullerène, en observant des structures tubulaires qu'il nomme NTC multiparois, produits secondaires de la formation de fullerènes par la méthode à arc électrique. Deux ans plus tard, les équipes d'Iijima<sup>4</sup> et de Bethune<sup>5</sup> publient simultanément la découverte de l'existence des NTC monoparois. Depuis, un intense effort de recherche a été entrepris pour améliorer notre connaissance des NTC.

Les NTC constituent des systèmes modèles en tant que solide quasi-unidimensionnel pour mener des investigations sur certains phénomènes quantiques, principalement dans le domaine du transport des électrons (système à un électron, transport balistique...) et de la mécanique du solide (élasticité ou rupture de système 1D). Les propriétés exceptionnelles (mécanique, électriques ou thermiques) des NTC individuels ont conduit logiquement à envisager de nombreuses applications : par leurs propriétés collectives lorsqu'ils sont introduits dans les filières technologiques classiques (matériaux composites notamment) ; par leurs propriétés d'objet individuel au sein de dispositifs nanotechnologiques (dans le domaine de la nanoélectronique, par exemple).

En raison de l'extrême sensibilité des relations structure-propriétés, le contrôle de la structure des NTC synthétisés s'avère impératif pour maîtriser la conception de dispositifs. Par ailleurs, la réalisation de dispositifs requiert l'intégration des NTC, c'est-à-dire le contrôle de leur organisation (densité surfacique, position et orientation) au sein d'une architecture donnée, dans une perspective de fabrication à grande échelle. Ces aspects sont étudiés à travers deux axes de recherche principaux :

- la manipulation post-synthèse des NTC ;
- la croissance localisée de NTC, dont l'objectif consiste à réaliser la synthèse de NTC à des endroits définis sur un substrat donné.

Dans les sections suivantes, nous présentons brièvement les NTC (structure, synthèse, propriétés), puis nous passerons en revue la nature des dispositifs qui incluent des NTC. Enfin, nous décrirons les voies d'intégration des NTC.

## I. 2. Les nanotubes de carbone

### I. 2. 1. Structure et morphologie

Un NTC possède une structure apparentée à celle du graphite : celui-ci consiste en un empilement de plans de graphène (couches polyaromatiques d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ ), liés entre eux par des liaisons faibles de type van der Waals. La structure d'un NTC monoparoi est comparable à celle d'un cylindre creux : la paroi est ainsi constituée d'un plan de graphène (Figure I.1 a) enroulé sur lui-même de sorte que coïncident les deux sites cristallographiques équivalents reliés par le vecteur chiral  $C_h$  du réseau du graphène (Figure I.1 b).

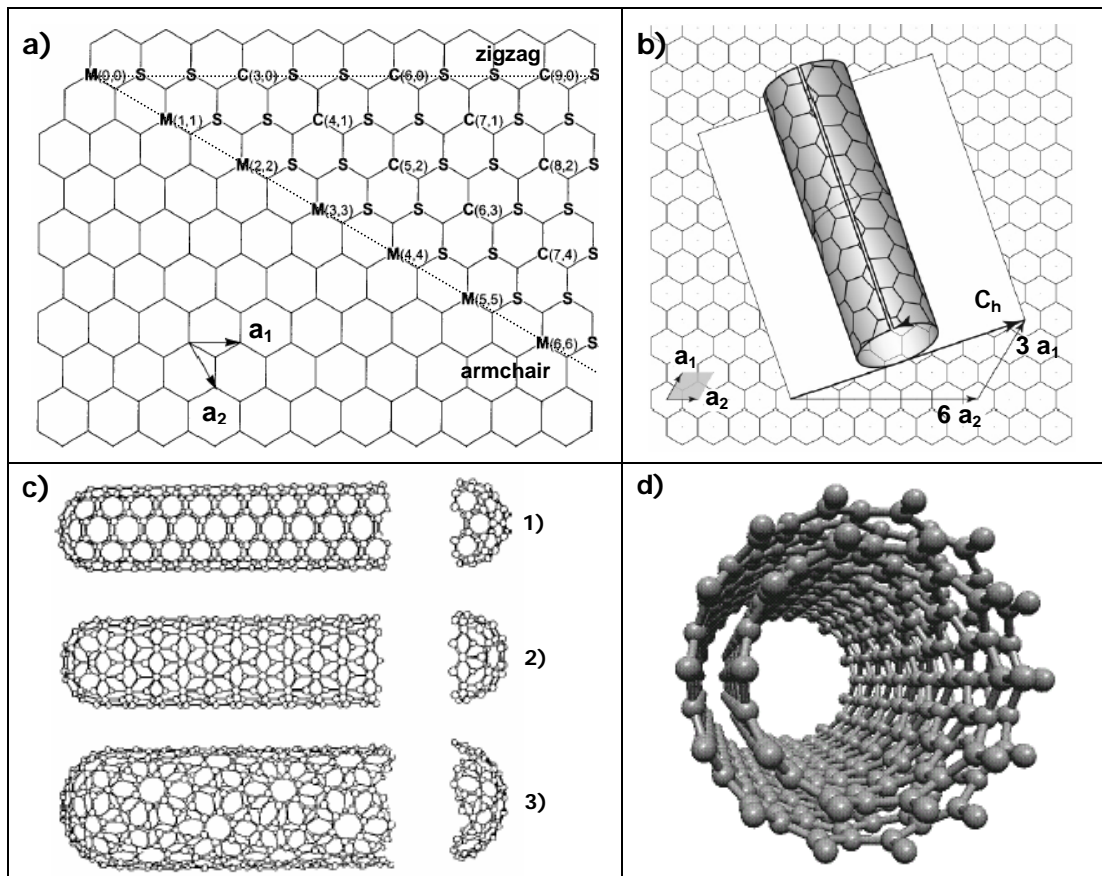


Figure I.1 : a) Réseau d'un plan de graphène <sup>6</sup>. b) Formation schématique d'un NTC monoparoi <sup>7</sup>. La maille élémentaire du réseau du graphène (grisée) est définie par les vecteurs du réseau  $a_1$  et  $a_2$ . Le vecteur  $(n, m)$  permet de repérer chaque point du réseau et définit la nature du NTC. Exemple : description d'un NTC  $(6, 3)$ . c) Structures schématiques de NTC monoparois (1) armchair, (2) zigzag et (3) chiral <sup>8</sup>. d) Structure schématique d'un NTC biparoi <sup>9</sup>.

Soient  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  les vecteurs unitaires du réseau du graphène, l'expression de  $\mathbf{C}_h$  est la suivante :  $\mathbf{C}_h = n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2$ . Les indices entiers ( $n$ ,  $m$ ) du vecteur  $\mathbf{C}_h$  constituent les paramètres structuraux qui déterminent la nature du NTC : d'une part le diamètre, et d'autre part l'hélicité qui correspond à l'orientation des motifs hexagonaux par rapport à l'axe du NTC. Il existe de nombreux types de NTC différant par leur hélicité : les tubes  $(n, n)$  dits « armchair », les tubes  $(n,0)$  dénommés « zigzag », et, situés entre ces deux cas limites, les NTC dit chiraux, où les hexagones de carbone s'enroulent en spirale le long de l'axe (Figure I.1 c).

Les extrémités d'un NTC sont closes par des structures de type  $C_n$ , hémisphériques ou semi-ovoïdes, qui comportent généralement une demi-douzaine de pentagones (Figure I.1 c).

Le diamètre d'un NTC monoparoi est compris dans la gamme de 0,4 – 5 nm, d'après la bibliographie<sup>10,11</sup>. La longueur peut dépasser la centaine de micromètres, ce qui confère au NTC monoparoi un facteur de forme exceptionnellement élevé ( $10^3$ - $10^5$ ) et permet de le considérer comme un objet quasi-unidimensionnel. Enfin, un NTC monoparoi fermé possède une surface spécifique particulièrement élevée<sup>12</sup>, qui est estimée théoriquement à 1315 m<sup>2</sup>/g.

La diversité des NTC réside également dans le nombre de parois qu'ils possèdent : on définit les NTC multiparois comme un empilement de cylindres concentriques les uns sur les autres avec une distance inter-paroi étant proche de 0,34 nm. La Figure I.1 d présente le cas particulier des NTC biparois.

En raison de l'existence d'électrons  $\pi$  du réseau polyaromatique, un NTC, exerce des interactions de van der Waals substantielles. Les forces existant entre NTC, correspondant à des énergies de l'ordre de 1 eV/nm, expliquent la tendance des NTC à se réunir et s'organiser en faisceaux<sup>13,14</sup>. Les énergies impliquées dans les interactions avec divers substrats<sup>15,16</sup> sont généralement de l'ordre de grandeur de 2 eV/nm.

Tous les atomes d'un NTC monoparoi sont situés en surface et engagés dans des noyaux aromatiques hexagonaux, excepté au niveau des défauts et aux extrémités où sont présents des pentagones et/ou des heptagones. En raison de la courbure de la paroi, les liaisons C-C adoptent une hybridation mixte  $sp^2$ - $sp^3$ . En conséquence, la réactivité chimique de la surface d'un NTC plus importante que celle d'un plan de graphène, au niveau de sa paroi et, plus particulièrement, de ses extrémités et de ses défauts<sup>17</sup>.



## I. 2. 2. Synthèse des nanotubes de carbone par CCVD

Historiquement, les NTC ont été d'abord synthétisés par des méthodes faisant appel à la sublimation du graphite<sup>4,18</sup> (arc électrique et ablation laser). Puis l'équipe de Yacaman<sup>19</sup> a montré que les NTC multiparois de Iijima correspondaient à certaines « nanofibres creuses » connues et synthétisées depuis des décennies par les méthodes de dépôt catalytique en phase vapeur (CCVD). D'une manière générale, ces méthodes consistent à apporter, à température relativement modérée (600-1200°C), un gaz carboné sur des particules métalliques catalytiques qui ont le rôle de sites de nucléation et de croissance pour la formation d'espèces carbonées filamenteuses. Les filaments creux constituent la classe des tubes, à laquelle appartiennent les NTC multiparois au sens d'Iijima (arrangement des atomes de carbone en plans concentriques). Après la découverte des NTC monoparois préparés par les méthodes arc électrique et laser, de très nombreuses équipes ont repris l'étude des techniques de CCVD dans le but de produire des NTC de structure (nombre de parois, diamètre) contrôlée, à l'exclusion de toute autre forme de carbone (nanofibres, nanofilaments en arête de poisson, carboné polyaromatique, etc).

Deux revues<sup>20,21</sup> font le lien entre les travaux antérieurs et ceux postérieurs à la découverte des NTC monoparois. Il en ressort deux faits importants : (a) un NTC se forme à partir d'une nanoparticule (NP) métallique ; (b) les diamètres du NTC et de la NP sont généralement identiques ou voisins. La synthèse de NTC monoparois ou des petits NTC multiparois exige donc la présence de particules métalliques de diamètre adéquate, à la température de formation des NTC.

La première synthèse sélective de NTC monoparois par CCVD est réalisée par l'équipe de Smalley<sup>22</sup>, par dismutation de CO à 850-1200°C sur des particules catalytiques nanométriques de Mo ou Fe/Mo supportées sur poudre d'alumine. Plus tard, les auteurs rapportent également une voie de synthèse<sup>23</sup> d'un mélange de NTC monoparois et de NTC biparois par décomposition catalytique d'éthylène à la température de 700-850°C, sur des NP catalytiques de molybdène ou fer-molybdène supportées sur alumine. Il est observé que les NP de diamètre inférieure à 3 nm conduisent à la formation de NTC, tandis que les plus grosses subissent le phénomène d'encapsulation sous une coque graphitique. Les auteurs montrent par un calcul d'énergie de surface que la valeur de 3 nm correspond à la taille critique au-dessous de laquelle les NTC sont plus stables que les nanocapsules. De plus, d'après les faits expérimentaux, les auteurs formulent l'hypothèse que la formation de NTC monoparois est favorisée par un régime de réaction limitée par l'apport de carbone, contrairement à la formation de NTC multiparois qui requiert un régime de réaction limitée

par la diffusion de carbone au sein des NP catalytiques, d'après Baker *et al.*<sup>24</sup>.

L'équipe NNC du CIRIMAT rapporte pour la première fois la présence de NTC monoparois dans des échantillons synthétisés avec un hydrocarbure (CH<sub>4</sub>) comme source de carbone<sup>25</sup>. Une autre originalité de la méthode employée consiste en la formation *in situ* des NP métalliques catalytiques par réduction sélective d'une solution solide d'oxydes, limitant donc leur coalescence avant la décomposition catalytique du méthane à leur surface. Des travaux du CIRIMAT<sup>26</sup> ont confirmé que 90% des NTC monoparois et NTC biparois ont un diamètre externe inférieur ou égal à 3 nm, le diamètre interne des NTC biparois étant plus petit que le diamètre des NTC monoparois. Ces conclusions supportent le mécanisme de croissance par la base des NTC, dit mécanisme du yarmulke<sup>22</sup> (Figure I.2), qui s'applique principalement aux NTC monoparois et aux NTC biparois. Dans ce modèle, une calotte de carbone (le yarmulke) se forme à la surface de la nanoparticule. Si la nanoparticule est suffisamment petite, le NTC peut croître. Une seconde calotte peut éventuellement se former sous la première, les deux parois croissant alors simultanément. Il pourrait a priori se former plus de parois mais en général les particules trop grosses (> 3-5 nm) se retrouvent encapsulées. La nanoparticule subit essentiellement des interactions attractives avec le substrat et y adhère définitivement.

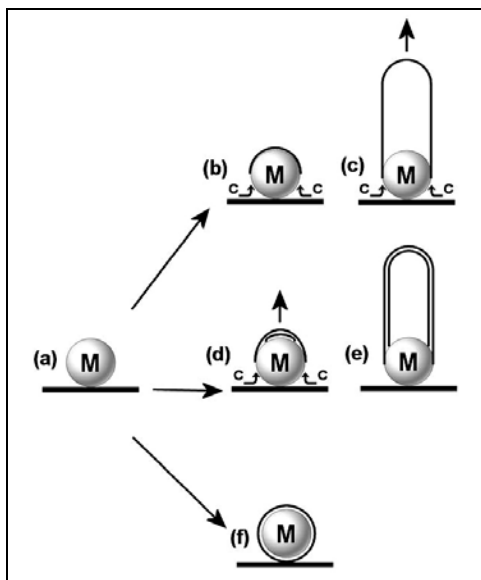


Figure I.2: Schéma de principe du mécanisme du yarmulke<sup>27</sup>, réalisé d'après les descriptions de Dai *et al.*<sup>22</sup>. a) Nanoparticule métallique catalytique; Etapes ultérieures possibles : b) formation d'une calotte de carbone et c) croissance d'un SWN ; d) formation successive de deux calottes de carbone et(e) croissance d'un NTC biparoi ; (f) désactivation par encapsulation si diamètre > 3-5 nm.

Les travaux du CIRIMAT sur la formation de NTC ont montré que dans les conditions de CCVD utilisées, les NTC obtenus étaient soit majoritairement des NTC biparois, si le catalyseur est sous forme de poudre<sup>28</sup>, soit des NTC monoparois s'il est sous forme de mousse<sup>29</sup>. Ces faits mettent en évidence l'importance de la mise en forme d'un catalyseur de

composition donnée pour la sélectivité de la synthèse de NTC.

Les mécanismes précis de nucléation et de croissance des NTC ne sont cependant pas définitivement élucidés. En effet, il est possible d'observer des NTC où la NP se trouve à l'extrémité libre, suggérant un mécanisme de croissance par le sommet (Figure I.3). Ce mécanisme tend surtout à être observé pour la formation de NTC multiparois.

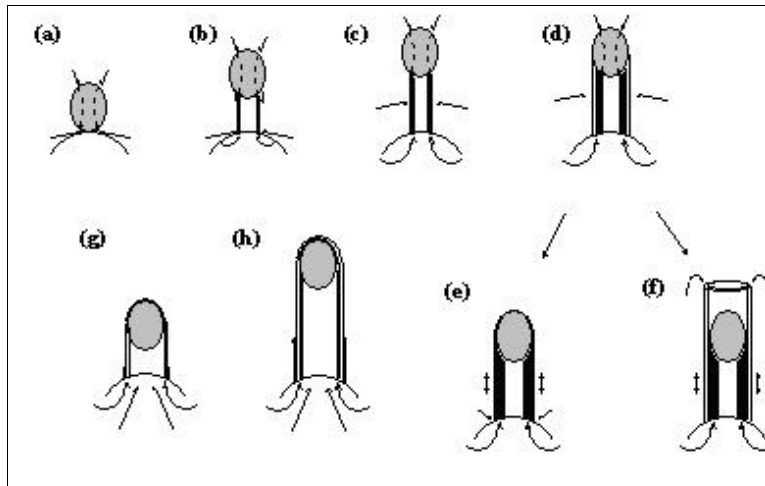


Figure I.3 : Modèle de croissance de NTC multi-parois proposé par Amelinckx et al. <sup>30</sup>. a) une petite particule catalytique repose sur une particule plus large qui tient le rôle de support ; b) et c) la petite particule est soulevée et s'éloigne du support, en raison du dépôt des parois de graphène, formées par la diffusion du carbone au sein de la

particule, voire du support ; d) le diamètre extérieur du CNT devient égal à la dimension de la particule ; (e) la couche de graphite couvre la petite particule et empêche la croissance du NTC par le sommet ; (f) les parois formées à partir du support croissent au-delà de la petite particule ; (g) et (h) la particule est déjà couverte par une paroi de graphène pendant l'étape initiale ; la croissance se poursuit par l'extrusion par la base et la diffusion se produit le long de la surface de graphite.

De nombreuses équipes ont proposé des variantes de la méthode, tant au niveau des conditions des techniques CVD (Hot Filament CVD, Plasma Enhanced CVD, CVD en lit fluidisé, ...) de la nature du gaz carboné (hydrocarbure, monoxyde de carbone, composé organométallique, alcool, parfois en présence de dihydrogène ou de gaz inerte, ...) que du matériau catalytique (nanoparticules de métaux de transition ou d'alliages, supportées ou non, préformées ou non, supports poreux ou non, quantité de métal, ...). De l'analyse de ces travaux<sup>31</sup>, il ressort une conclusion majeure : de nombreux procédés sont aptes à conduire à des résultats satisfaisants pourvu que les différents paramètres expérimentaux aient été choisis de manière appropriée.

Les NTC préparés par CCVD sont plus longs (de longueur parfois supérieure à 100  $\mu\text{m}$ ) que ceux obtenus par arc électrique et sont relativement individuels, ou en faisceaux de seulement quelques tubes contrairement aux échantillons préparés par arc électrique et ablation laser. Ainsi, les méthodes de synthèse par CCVD permettent actuellement d'obtenir

avec un rendement satisfaisant des NTC de qualité structurale comparable à celles offertes par les autres techniques. Cependant, le contrôle de l'hélicité des NTC demeure un défi pour les différentes voies de synthèse développées.

Les techniques de CCVD se sont finalement imposées grâce aux avantages primordiaux que sont la grande simplicité expérimentale, le faible coût général, la facilité de purification sans endommagement des NTC. En particulier, pour le projet qui nous concerne, l'approche CCVD offre la possibilité de développer des procédés de synthèse de NC à température modérée à partir de sur catalyseurs micro-/nanostructurés (croissance localisée).

### **I. 2. 3. Propriétés des NTC**

Les diverses études portant sur le comportement mécanique des NTC rapportent des propriétés remarquables<sup>32,33,34</sup>. La stabilité élevée de la double liaison C=C au sein du système polyaromatique du graphène assure aux NTC une rigidité exceptionnelle traduite par un module d'Young E particulièrement élevé dans la gamme 0,7 – 1,3 TPa, qui dépend peu du diamètre et de l'hélicité<sup>35</sup>. Ces valeurs théoriques ont été validées expérimentalement à partir de l'observation MET de l'amplitude de vibration thermique d'un NTC monoparoï<sup>36</sup> ou par des tests mécaniques sous pointe d'AFM sur des NTC monoparoï individuels<sup>37</sup>.

De plus, les NTC possèdent une grande flexibilité, qui se caractérise par la tolérance à des taux de déformation en traction élevés<sup>38</sup> (de l'ordre de 5%) ou des torsions élevées sans rupture<sup>39</sup>. Ce comportement (déformations élastiques non-linéaires) semble être principalement dû au réarrangement réversible des atomes sous contrainte<sup>40</sup>, par réhybridation  $sp^2$ - $sp^3$ . La rupture d'un NTC monoparoï apparaît pour une contrainte locale de l'ordre de 100 GPa, qui varie théoriquement selon l'hélicité des NTC<sup>38, 41</sup>.

La structure de bande électronique caractéristique d'un NTC peut être déterminée en première approximation dans le modèle des liaisons fortes<sup>42,7</sup>, sur la seule considération de la bande  $\pi$  et en négligeant les effets d'hybridation dus à la courbure de la structure du tube. Le modèle prévoit en première approximation : un caractère métallique d'un NTC monoparoï (n, m) si  $(n - m) = 3l$ , où l est un nombre entier ; un caractère semiconducteur pour les NTC (n, m) tels que  $(n - m) \neq 3l$ , avec une largeur de bande interdite variant en  $1/\varnothing_{\text{NTC}}$ . La classe des NTC semiconducteurs représente ainsi deux tiers des NTC monoparoï.

Toutefois, la prise en considération de l'effet de courbure sur la structure de bande induit l'ouverture d'un gap de bande variant en  $1/\varnothing_{\text{NTC}}^2$ , pour les NTC vérifiant la relation  $n - m = 3l$ ,  $l \neq 0$ . Ceux-ci doivent donc être considérés comme des semi-conducteurs à petits gaps (SCPG). Seuls les NTC (n, n) dits armchair sont donc véritablement métalliques.

De manière générale, les NTC monoparois possèdent une conductivité élevée<sup>43</sup> qui peut se traduire par des densités de courant électrique de l'ordre de  $10^9$  A/cm<sup>2</sup>.

Tombler *et al.*<sup>37</sup> observent une diminution réversible de deux ordres de grandeur de la conductance pour des NTC métalliques en imposant un haut taux déformation (3%) à l'aide d'un AFM. Dai *et al.*<sup>44</sup> établissent un classement du facteur de jauge piezorésistif  $\beta$  de NTC monoparois :  $\beta_{\text{SCPG}} > \beta_{\text{semiconducteur}} > \beta_{\text{métallique}}$ , les changements de résistance absolus étant les plus importants pour les NTC SCPG. En accord qualitatif avec les faits observés, la théorie sur les propriétés électromécaniques des NTC suggère que les NTC (n, n) sont moins sensibles à la déformation car ils conservent leur symétrie et donc leurs propriétés électriques tandis que les NTC de moindre symétrie (SCPG et SC) présentent une variation de l'énergie de gap en tension.

Globalement, la théorie prédit l'anisotropie magnétique des NTC monoparois<sup>45</sup>. Qualitativement, les susceptibilités parallèle  $\chi_{//}$  et perpendiculaire  $\chi_{\perp}$  respectent les relations suivantes<sup>46</sup> :  $\chi_{//} - \chi_{\perp} < 0$  et  $\chi_{\perp} < 0$ . L'anisotropie magnétique se traduit expérimentalement par l'orientation des NTC en suspension, selon la direction des champs magnétiques appliqués, à partir de valeurs relativement élevées<sup>47</sup> (supérieurs à 10 T pour des NTC de longueur inférieure à 300nm).

Finalement, les modèles théoriques<sup>48,49</sup> prévoient une conductivité thermique exceptionnellement élevée pour les NTC monoparois, comprise dans la gamme 1000-6000 W/m.K à température ambiante. Une étude<sup>50</sup> sur des NTC monoparois individuels à température ambiante aboutit à une valeur de conductance thermique proche de 2000 W/m.K, associée à une puissance thermoélectrique de l'ordre de 50  $\mu$ V/K.

### **I. 3. Applications potentielles des NTC en nanotechnologies**

Les applications basées sur les NTC qui connaissent aujourd'hui un essor sont de deux sortes :

- certaines emploient les NTC comme modulateurs de propriétés (mécaniques, électriques, thermiques ou optiques) au sein de matériaux nanocomposites<sup>51, 52</sup> ; pour le stockage d'énergie<sup>53, 54</sup>. Ces thématiques représentaient 20% environ des brevets<sup>55</sup> portant sur les NTC en 2002.
- d'autres développent la conception de dispositifs nanotechnologiques où les fonctionnalités (interrupteurs, transistors, mémoires logiques, capteurs, émetteurs à effet de champ), sont intégrées au moyen de NTC individuels. Le pourcentage de brevets attribué à ces types d'applications était estimé à 30% environ en 2002, avec une prépondérance des applications d'émission d'électrons<sup>55</sup>.

Dans cette partie, notre intérêt portera principalement sur ce dernier type d'applications, dont le but consiste en la miniaturisation ultime des systèmes. Au coeur du développement des dispositifs basés sur les NTC se pose principalement le verrou de la liaison entre le monde macroscopique et les nano-objets : le défi consiste à échanger information et énergie avec le nano-objet, en bénéficiant des propriétés originales des NTC.

#### **I. 3. 1. Nanoélectronique**

Dans la filière technologique classique, qui repose sur les composés silicium, la réduction des dimensions caractéristiques des circuits électroniques atteint progressivement une limite en performances, et en avantages économiques, ce qui s'oppose à la célèbre loi de Moore qui prédit sur une progression régulière des avancées technologiques. Ceci constitue la motivation principale pour la quête de solutions de rupture, par le développement de procédés de fabrication novateurs et d'architectures originales impliquant des NTC<sup>42,55</sup>.

##### **I. 3. 1. 1. Dispositifs nanoélectroniques**

Les premiers travaux de recherche portant sur la réalisation d'élément actif de type transistor à effet de champ basé sur un NTC (NTC-FET) visaient à remplacer la structure du canal source-drain par un NTC. En 1998, Tans *et al.*<sup>56</sup> rapportent pour la première fois la fabrication d'un NTC-FET à haut gain réalisé en déposant aléatoirement des NTC monoparois semiconducteurs sur un substrat de silicium muni d'électrodes métalliques (source et drain) reposant sur une grille SiO<sub>2</sub> (Figure I.4).

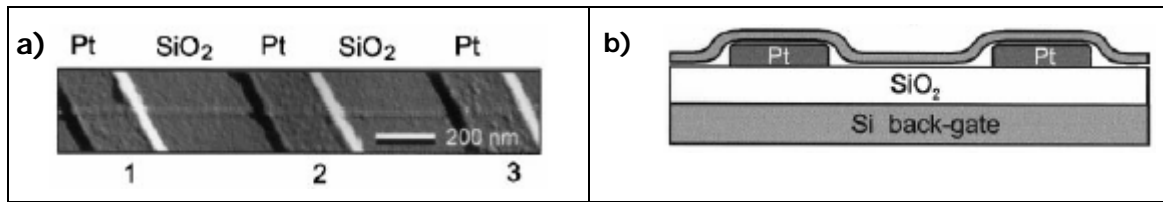


Figure 1.4 : a) Image AFM d'un NTC semiconducteur individuel à la surface de trois électrodes de platine. b) Schéma : vue de profil d'un transistor à effet de champ à base d'un NTC<sup>56</sup>.

Par ailleurs, la même équipe<sup>57</sup> a mis en évidence la nature de fil quantique et observé le transport avec blocage de Coulomb à température ambiante au sein d'un NTC-FET. La problématique majeure dans la fabrication de dispositifs nanoélectronique est essentiellement due aux phénomènes de résistance de contact entre les NTC et les canaux électriques.<sup>58</sup>

L'intérêt des NTC pour le secteur de la nanoélectronique dépend du niveau de complexité accessible aux architectures basées sur les NTC. Dans ce cadre, les résultats suivants apparaissent de bonne augure : la réalisation d'un dispositif intégré impliquant deux NTC-FET<sup>59</sup> ; l'élaboration des dispositifs électroniques à plusieurs terminaux, impliquant des intersections de NTC<sup>60</sup> ; la fabrication de mémoires non-volatiles reposant sur le principe d'un interrupteur électromécanique<sup>61</sup>.

L'une des exigences majeures de la nanoélectronique réside dans la fabrication parallèle et fiable de dispositifs : les premiers résultats obtenus dans ce sens sont dûs aux performances de la croissance localisée<sup>62,63</sup> (Figure 1.5).

Des approches nouvelles sont envisagées afin d'atteindre des densités de circuit supérieures à celles des dispositifs de silicium classiques :

- des circuits électroniques à partir de NTC interconnectés ou à multiples branches. Il est en effet possible de réaliser des connexions de segments d'hélicité différente au moyen de défauts topologiques pentagone-heptagone<sup>64,65</sup>. La conception de blocs de base pour la nanoélectronique, de type métal-semiconducteur ou métal-isolant-métal<sup>66</sup>, justifie l'intérêt pour ces jonctions.
- La seconde voie concerne la réalisation de transistors verticaux<sup>67</sup> dont les dimensions latérales peuvent être limitées à 10 nm : cette caractéristique répondrait aux exigences fixées par l'industrie des semiconducteurs pour le futur<sup>68</sup>.

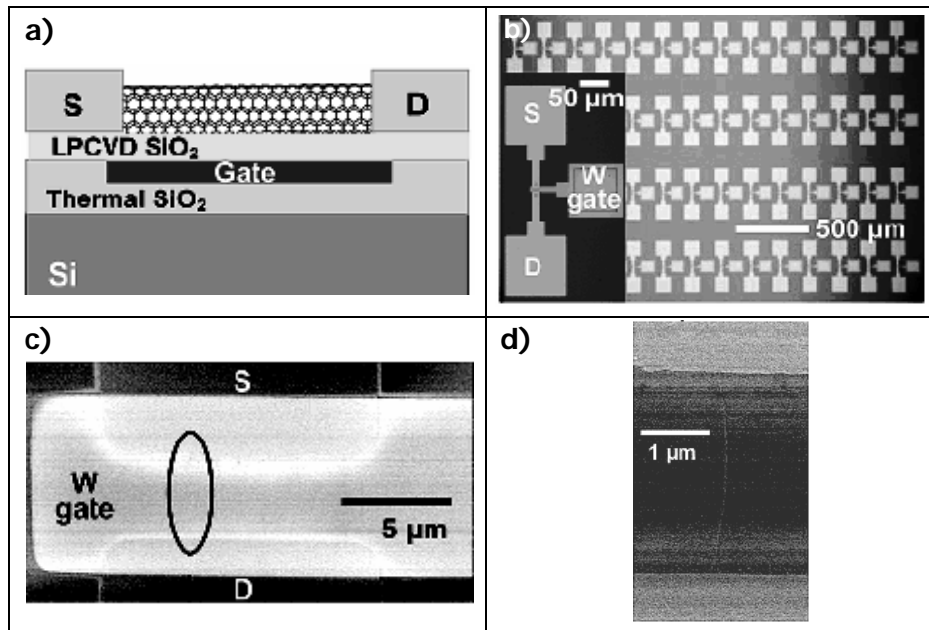


Figure 1.5 : a) Schéma d'un NTC-FET avec une grille enterrée. b) Image optique d'un réseau de NTC-FET réalisés par croissance localisée avec insertion d'une image d'un NTC-FET individuel. c) Image MEB d'un NTC-FET : la grille de tungstène, plus claire apparaît partiellement superposée aux électrodes S et D ; d) NTC monoparoi connectant les électrodes S et D (agrandissement de la zone indiquée en (c)). (cf. Réf. 62)

### I. 3. 1. 2. Nanoconnectique

En raison de leurs exceptionnelles propriétés électroniques (fil quantique<sup>69</sup> 1D, conductivité balistique à température ambiante<sup>70</sup>, densité de courant élevée<sup>71</sup>  $10^9$  A/cm<sup>2</sup>), mécaniques et morphologiques, les NTC métalliques apparaissent comme des candidats idéaux pour les connections nanométriques. Par ailleurs, ils sont pressentis pour assurer le lien entre la nanoélectronique et l'électronique moléculaire comme l'illustrent les travaux de Dekker<sup>72</sup> ou de Dai<sup>73</sup>.

Comparativement aux nanofils composés d'éléments métalliques, les NTC possèdent des atouts spécifiques :

- Stabilité vis-à-vis de la distorsion de Peierls<sup>1</sup> jusqu'à basse température<sup>69</sup>.
- Ecrantage des fluctuations de potentiel des forces exercées par son environnement. Néanmoins on prédit l'apparition d'un pseudo-gap (inférieur à 0,1 eV) par rupture de symétrie issue de l'interaction NTC-substrat<sup>74,75</sup> : celle-ci tend à réduire la conductance

<sup>1</sup> La distorsion de Peierls consiste en une tendance d'un système 1D à déformer ses bandes de valence et de conduction, avec l'apparition de nouvelles divergences dans les DOS aux bords du gap ouvert. Ce mécanisme s'accompagne de la diminution de l'énergie globale du système, supérieure à l'augmentation de l'énergie élastique, ce qui signifie que ce phénomène est favorisé à basse température.



du NTC métallique.

- Absence du phénomène d'électromigration (déplacement de matière dans les zones à forte densité de courant).

### I. 3. 1. 3. Dispositifs à émission de champ

Les activités de recherche aboutissent au développement des sources d'électrons à base de NTC monoparois pour des écrans plats<sup>76</sup> (Figure I.6), des tubes à décharge générateurs de rayons X<sup>77, 78</sup> ou de micro-ondes<sup>79</sup>.

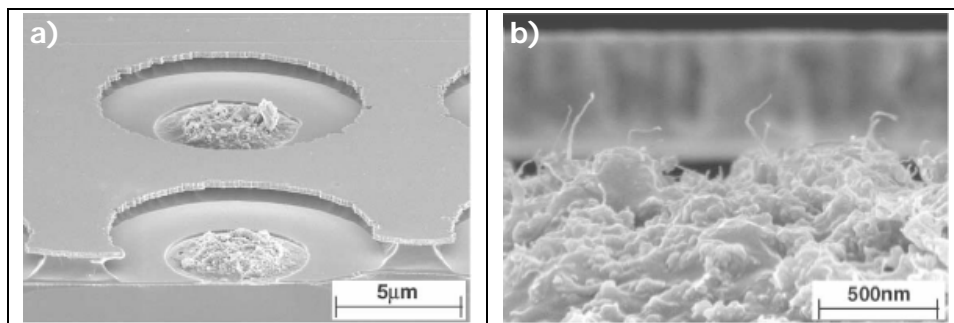


Figure I.6 : a) Image MEB plots émetteurs à effet de champ, de type triode, à base de NTC; d) NTC émergeant à la surface d'un émetteurs<sup>81</sup>.

L'émission d'électrons nécessite l'application d'un potentiel entre un NTC et une borne anodique : ceci génère un champ électrique d'intensité locale élevé au niveau du sommet du NTC en raison de sa dimension nanométrique. Ce champ local favorise l'émission d'électrons par effet tunnel dans le vide. L'émission d'électrons s'effectue à partir des niveaux d'énergie discrets des NTC : leur structure électronique influence donc le comportement à l'émission<sup>80</sup>. Il est possible d'envisager de diriger les électrons afin qu'ils bombardent une cible : l'interaction des électrons avec la matière produit des ondes électromagnétiques, dont la nature dépend des conditions opératoires.

Les prototypes d'écrans plats produits par Samsung témoignent d'un développement important<sup>76,81</sup>, néanmoins la mise sur la marché exige une plus grande compétitivité comparativement aux écrans plats des premières générations (cristaux liquides, à diodes organiques).

### I. 3. 2. Nanomécanique et nanoélectromécanique

En vertu de leurs propriétés mécaniques, les NTC de type monoparois ont été tout d'abord employés pour les pointes d'AFM<sup>82</sup> et sont actuellement fabriquées commercialement par Daiken Chemical Company. La modification covalente des extrémités des NTC par ajout de ligands à fonctions chimiques ou biologiques, permet de sonder spécifiquement les

espèces chimiques et biologiques<sup>83</sup>.

Les performances des NTC au sein d'un système électromécanique ont été mises en évidence dans le projet de muscles artificiels<sup>84,85</sup>, nécessitant des tensions électriques de quelques volts, soit quelques ordres de grandeur inférieure à celles employées pour les piezoélectriques ou les actuateurs électrostrictifs. Toutefois, les avancées dans de nombreux secteurs technologiques sont attendues de l'introduction de NTC au sein de NEMs.

Très tôt, l'équipe de Globus<sup>86</sup> a développé théoriquement des machines moléculaires dont les éléments essentiels sont des NTC : la réalisation pratique des tels dispositifs pourrait ouvrir la voie à des applications en nano-mécanique.

Le concept de nanopinces principalement exploré par l'usage de NTC multiparois<sup>87,88</sup> constitue également un défi intéressant pour la caractérisation et la manipulation à l'échelle nanométrique.

Par ailleurs, l'usage des NTC en tant que ressort de torsion a été démontré au sein d'un nano-résonateur activé électrostatiquement<sup>89</sup>.

Les propriétés électromécaniques des NTC ont été étudiées par le groupe de Dai<sup>90</sup> qui a mis en évidence les variations de conductance sous l'effet de contrainte mécanique. Cette caractéristique a été mise à profit par l'équipe de Mc Euen<sup>91</sup> au sein d'un oscillateur électromécanique (Figure I.7). Dans ce type de NEMS, les modes d'oscillation d'un NTC monoparoi, reliant les électrodes source et puits, sont activés et détectés par voie électrique capacitive (la fréquence de résonance est de l'ordre de 1-100 MHz).

La conception d'un nanointerrupteur électromécanique est également rapportée par l'équipe de Aluru<sup>92</sup> : en raison de sa grande élasticité, un NTC peut être déformé réversiblement sous l'action d'une force électrostatique.

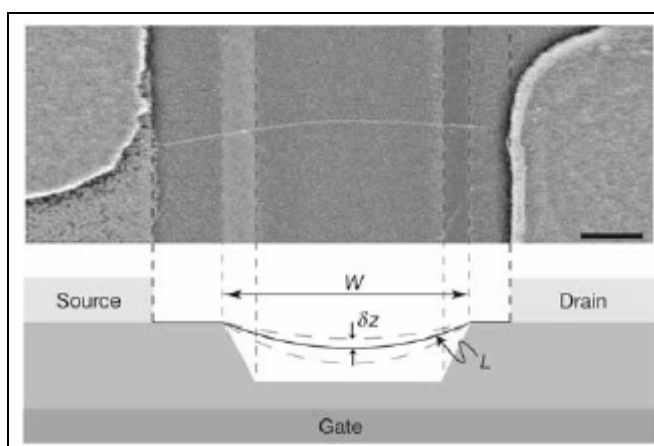


Figure I.7: Dispositif d'oscillateur électromécanique basé sur un NTC. Niveau supérieur : image MEB traitée d'un NTC monoparoi suspendu (barre d'échelle de 300 nm). Niveau inférieur : schéma du dispositif de profil. Les électrodes métalliques (source et drain) et le NTC sont disposés à l'aplomb de la tranchée de 500 nm pratiquée dans la couche d'oxyde de silicium en gris<sup>91</sup>.

### I. 3. 3. Optoélectronique

A la structure électronique des NTC sont associées à des propriétés optoélectroniques intéressantes. Milkie *et al.*<sup>93</sup> ont mis en évidence, pour certains NTC monoparois semiconducteurs, un phénomène de photoluminescence avec décalage vers le bleu (d'une valeur de 20 meV) au-delà d'un seuil en puissance du faisceau laser ( $\lambda = 1,55$  eV) incident (de l'ordre de 10 mW), dont l'origine demeure indéterminée. Ce type d'interrupteur optique présente un intérêt potentiel pour les technologies optoélectronique (détection optique, chimique et biologique).

Les systèmes NTC-polymère photosensible peuvent constituer des éléments-clé dans la fabrication de mémoire optoélectronique : les porteurs de charge créés au sein du polymère sous illumination sont ainsi écoulés ou stockés au sein d'un NTC qui joue le rôle de transducteur<sup>94</sup>.

Le principe de photodétection reposant exclusivement sur la photoconductivité des NTC semiconducteurs peut également être appliqué. Ainsi le groupe d'Avouris<sup>95</sup> observe ainsi que l'intensité du photocourant généré dans un NTC-FET ambipolaire est d'autant plus élevée que la direction de polarisation du faisceau lumineux (laser infrarouge) incident est parallèle au NTC : il s'agit donc d'un photodétecteur polarisé à zone sensible de taille sensiblement inférieure à la longueur d'onde de la lumière détectée.

Le groupe d'Avouris<sup>96</sup> a également mis en évidence le phénomène d'émission d'ondes infrarouges induites au sein d'un NTC-FET ambipolaire (Figure I.8), dues à la recombinaison d'électrons et de trous injectés simultanément au sein du NTC. Ceci constitue un pas décisif vers la fabrication de dispositifs photoniques intégrés ultraminiatures.

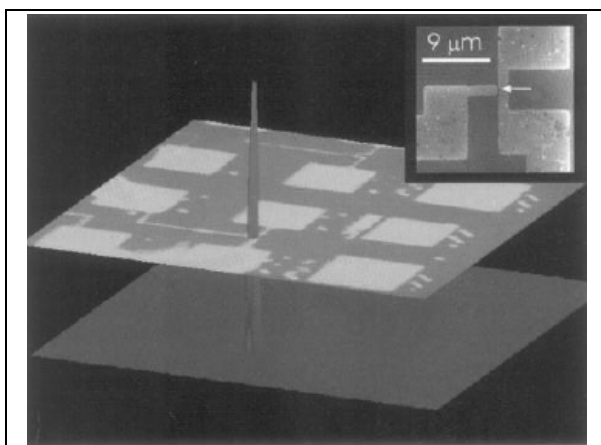


Figure I.8 : Emission optique de FET basé sur un NTC ambipolaire. Le circuit électrique, représenté en gris clair sur le plan supérieur, aboutit au canal de NTC, où est localisée l'émission (dans un plan vertical). Le plan inférieur figure l'émission infrarouge, localisée à la position du NTC. L'insertion est une image MEB de la région du NTC émetteur<sup>96</sup>.

### I. 3. 4. Nanodétection

Les NTC semiconducteurs (SCPG inclus) peuvent assurer la fonction de capteur

chimique<sup>97,98</sup> ou biologique<sup>99,100</sup>, avec des réponses qui tendent à être rapides et réversibles, au fur et à mesure des progrès. Le principe de ces capteurs repose sur l'extrême sensibilité des propriétés des NTC (notamment la conductance ou la puissance thermoélectrique) aux substances environnantes<sup>97,101</sup>. Les travaux de Dai<sup>102</sup> expliquent l'origine de la détection électronique par les effets électroniques principalement mis en jeu au niveau des contacts métal-NTC, plutôt que les effets de l'adsorption sur la longueur des NTC. Les avantages principaux résident la dimension nanométrique des capteurs et leur grande sensibilité<sup>103</sup>. La reconnaissance spécifique des éléments à détecter repose généralement la fonctionnalisation des NTC, par adsorption (revêtement polymère) ou par formation de liaisons covalentes<sup>99,100</sup>.

### **I. 3. 5. Thermique**

Par leurs propriétés remarquables de conduction thermique, les NTC sont intéressants pour le transport d'énergie thermique au sein de dispositifs en voie de miniaturisation, pour les applications thermoélectriques en particulier<sup>104,105,106</sup>. De plus, la puissance thermoélectrique se caractérise par son extrême sensibilité à l'environnement des NTC (gaz, pression) de sorte la conception de détecteurs de gaz ou de pression exploitent cette propriété physique<sup>107,108</sup>.

## **I. 4. Stratégies d'intégration des NTC**

La problématique majeure dans la conception de dispositifs demeure l'intégration des NTC au sein d'architectures données, par un procédé fiable à grande échelle, assurant le contrôle de la position et de l'orientation de NTC de propriétés déterminées.

Dans cette perspective, on distingue deux types d'approches alternatives :

- la manipulation de NTC synthétisés (approche post-croissance) ;
- la croissance dite localisée de NTC qui consiste à réaliser la croissance directement sur le substrat impliqué dans la fabrication de dispositifs nanotechnologiques.

Globalement, les méthodes développées font appel aux techniques génériques de fabrication à l'échelle micro-/nanométrique (par exemple : photolithographie, lithographie électronique, méthodes de réplcation par contact physique<sup>109</sup>). Le but de cette partie est de dégager les principaux axes de recherche explorés pour chacune des deux approches d'intégration.

### **I. 4. 1. Intégration par manipulation post-synthèse**

Les progrès réalisés dans les voies de synthèse et de purification – sélection aboutissent à la production d'échantillons de NTC, de caractéristiques (nombre de paroi, diamètre et longueur) données. Les échantillons de NTC produits se présentent le plus souvent sous la forme de suspensions : celles-ci permettent de mettre en oeuvre divers procédés de manipulation, qui impliquent le contrôle des forces, de courte ou de longue portée, qui régissent le comportement des NTC.

#### **I. 4. 1. 1. NTC en suspension**

La manipulation de NTC en suspension requiert un faible taux d'agrégation de NTC sous forme de faisceaux, de manière à disposer d'objets individuels. Par ailleurs, leur mise en suspension constitue une opportunité d'effectuer des procédés de sélection des NTC selon leurs propriétés.

Les opérations de mise en suspension et de purification des échantillons de NTC peuvent être conjointes. La purification des échantillons consiste à effectuer éventuellement un traitement oxydant destiné à éliminer le carbone amorphe<sup>110</sup>, puis à opérer une attaque acide (HCl, HNO<sub>3</sub>) visant à éliminer les traces de catalyseur, en conservant l'intégrité des NTC<sup>111</sup>. L'opération de mise en suspension<sup>111</sup> peut nécessiter l'emploi de tensioactifs<sup>112</sup>, qui permettent la stabilisation de NTC individuels en suspension dans la phase liquide. Or, la présence de ces tensioactifs requiert souvent une étape de rinçage des NTC après intégration<sup>138</sup>. Par conséquent, les techniques de solubilisation par l'emploi de charges

ioniques, en milieu aqueux<sup>113</sup> ou organique<sup>114</sup>, constituent des voies intéressantes car elles dispensent de recourir à l'emploi de tensioactifs.

Des techniques de séparation variées sont reportées dans la bibliographie : en fonction de la morphologie ou du comportement électrique des NTC. La combinaison de ces deux types d'approche constitue une voie intéressante dans la mesure où des NTC de diamètre comparable et de comportement électrique donné (métallique ou semiconducteur) possèdent des structures électroniques similaires : après le tri, les NTC sélectionnés peuvent donc être indifféremment employés dans certains dispositifs.

Ainsi, l'équipe de Lee<sup>115</sup> rapporte une technique de destruction sélective des NTC métalliques de diamètre inférieur à 1,1 nm par attaque préférentielle des ions  $\text{NO}_2^+$  sur les NTC à densité d'états élevée au niveau de Fermi.

L'équipe de Strano<sup>112</sup> propose quant à elle une méthode de séparation des NTC en fonction de leur longueur (< 500 nm) et de leur diamètre (compris entre 0,5 et 1 nm), par l'emploi combiné des techniques d'électrophorèse sur gel, de chromatographie sur colonne, et d'électroélution.

Enfin, Chattopadhyay *et al.*<sup>116</sup> puis l'équipe de Saito<sup>117</sup>, ont développé une méthode de mise en suspension sélective des NTC, par affinité sélective des molécules tensioactives à groupement amine sur les NTC, semiconducteurs ou métalliques selon le type de molécule employé.

#### **I. 4. 1. 2. Contrôle statistique**

Tans *et al.*<sup>69</sup> rapportent pour la première fois la fabrication de dispositifs de nanoélectronique basés sur des NTC. Les auteurs décrivent un mode de dépôt aléatoire de NTC (majoritairement des NTC monoparois armchair préparés par arc électrique, de diamètre égal à 1,38 nm) directement sur un substrat porteur de microélectrodes. Cette méthode aléatoire d'intégration se caractérise par un bas rendement de procédé.

Les techniques dérivées du dépôt de film mince du type Langmuir-Blodgett permettent de contrôler l'épaisseur du film de NTC déposé : un film de NTC est formé dans la phase liquide surnageante supportée par une phase aqueuse généralement, puis le substrat immergé au préalable est tiré au travers de la phase surnageante<sup>118,119</sup>. Les structures des dispositifs nanotechnologiques peuvent être alignées a posteriori après la caractérisation du réseau aléatoire de NTC monoparois, afin d'obtenir un rendement de procédé satisfaisant<sup>120</sup>. Néanmoins, cette méthode s'avère complexe et limite la fabrication d'un grand nombre de dispositifs fonctionnels.

### I. 4. 1. 3. Contrôle mécanique

Par souci d'augmenter la précision sur le contrôle de la position d'un NTC isolé à la surface d'un substrat, Hertel *et al.*<sup>121</sup> ont recours à l'AFM pour imposer à un NTC multiparois des déplacements et des déformations avec une précision nanométrique (Figure I.9). Dans ces travaux, les NTC sont préalablement déposés aléatoirement à partir d'une suspension de NTC qui est dispersée à la surface du substrat (silicium hydrogéné ou recouvert de SiO<sub>2</sub>). Les interactions relativement importantes, existant entre le substrat et les NTC présents à sa surface, stabilisent les diverses configurations des NTC, ce qui rend possible leur manipulation par AFM à température ambiante. Les performances de cette méthode sont remarquables, mais le temps et le coût exigés demeurent des obstacles à son développement<sup>122</sup>.

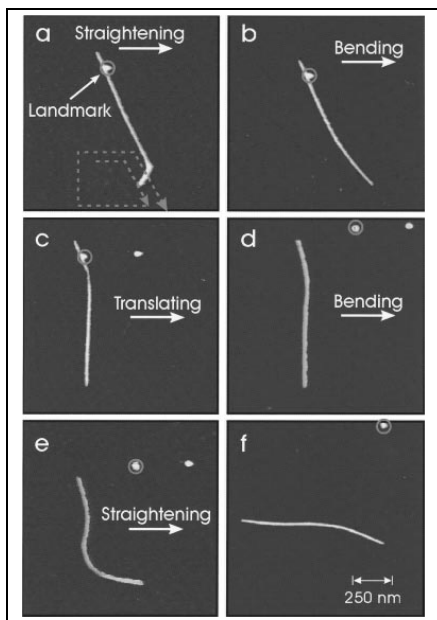


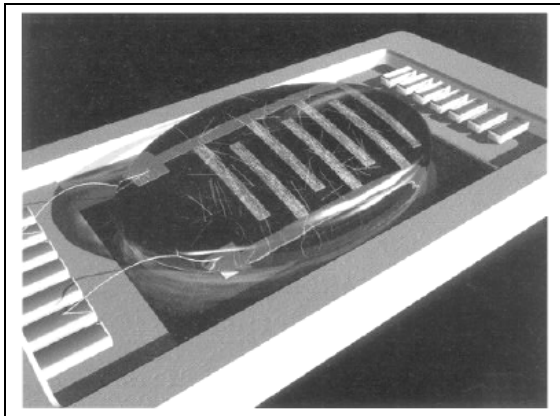
Figure I.9 : Manipulation d'un NTC multiparois par une pointe AFM : déplacements et déformations contrôlés<sup>121</sup>.

### I. 4. 1. 4. Forces électriques

L'exploitation des propriétés électriques des NTC convient pour adresser deux problématiques : leur positionnement au sein de dispositifs et la purification par séparation. Ainsi, en soumettant une suspension de NTC monoparois à un champ électrique alternatif (typiquement 10 V à 1 MHz), Chen *et al.*<sup>123</sup> puis l'équipe de Tsui<sup>124</sup> mettent en évidence l'orientation des NTC monoparois entre les électrodes utilisées : les NTC tendent à être relativement peu enchevêtrés entre des microélectrodes ou sous forme de faisceaux fins entre nanoélectrodes. Par cette méthode, Diehl *et al.*<sup>125</sup> disposent en réseaux croisés des faisceaux de NTC monoparois métalliques et semiconducteurs. La période caractéristique de ces réseaux est contrôlable et corrélée à la longueur des faisceaux, comprise entre 1 et 20

$\mu\text{m}$ , en raison des interactions répulsives existant entre les faisceaux.

Krupke *et al.*<sup>126</sup> rapportent une méthode de séparation par diélectrophorèse des NTC monoparois métallique et semi-conducteurs, qui possèdent des permittivités significativement différentes, sous l'effet d'un gradient de champ électrique alternatif appliqué par des microélectrodes. En employant une suspension diluée de NTC dans  $\text{D}_2\text{O}$ , les auteurs collectent ainsi sélectivement les NTC métalliques sur les microélectrodes, auxquelles ils tendent à s'aligner perpendiculairement (Figure I.10). Cette méthode présente également l'avantage de favoriser le dépôt sélectif de NTC entre des électrodes au détriment des espèces contaminantes.



*Figure I.10 : Dispositif expérimental présentant des microélectrodes connectées à une puce. Les NTC métalliques sont attirés vers les électrodes par diélectrophorèse sous champ alternatif, tandis que les semiconducteurs restent en suspension<sup>126</sup>.*

En raison de ses performances, la technique de diélectrophorèse est envisagée pour la réalisation de dispositifs nanotechnologiques à large échelle<sup>127,128,129</sup>.

#### **I. 4. 1. 5. Forces magnétiques**

L'orientation des NTC sous champ magnétique<sup>47</sup> requiert des champs importants (10 T). En conséquence, peu de travaux exploitent la susceptibilité magnétique intrinsèque des NTC pour les intégrer dans des dispositifs nanotechnologiques. Les méthodes faisant emploi du champ magnétique requièrent l'adjonction de matériaux magnétiques aux NTC, de sorte que ces systèmes magnétiques peuvent venir s'assembler sur des contacts ferromagnétiques. Comme l'illustrent les travaux de Niyogi *et al.*<sup>130</sup>, des NTC multiparois individuels portant une particule magnétique issue de la CCVD à une extrémité et à l'autre une particule magnétique déposée après croissance tendent à se placer et s'aligner entre des électrodes ferromagnétiques. La technique exige de limiter l'influence des interactions de van der Waals et de dipôles magnétiques sur l'organisation finale : le contrôle de la concentration de la suspension utilisée permet de contrôler ces paramètres dans une certaine mesure.



#### I. 4. 1. 6. Fonctionnalisation de surface

Une méthode radicalement différente est développée par Liu *et al.*<sup>131</sup> qui proposent la fonctionnalisation chimique de surface pour favoriser la présence de NTC en des sites définis d'un substrat. Tout d'abord, les auteurs rapportent la mise en suspension stable dans du N,N-diméthylformamide de NTC monoparois qui ont subi au préalable un traitement oxydant. La nature de cette suspension permet le dépôt de NTC individuels sur un substrat par simple dépôt d'un goutte de suspension puis séchage. Ensuite, le dépôt localisé de NTC est réalisé en favorisant l'adhésion des NTC par la fonctionnalisation de surface par des molécules terminées par des groupements amine (-NH<sub>2</sub>) disposées en une couche auto-assemblée. Le même principe permet d'inhiber l'adhésion des NTC en employant des molécules terminées par des groupements méthyle (-CH<sub>3</sub>). Par cette méthode, les auteurs sont capables de placer sélectivement un NTC entre deux électrodes métalliques nanométriques.

La technique de fonctionnalisation est également employée par l'équipe de Roth<sup>132</sup> qui emploie un mode de fonctionnalisation non covalente : des molécules de dodécylsulfate de sodium (SDS), adsorbées à la surface des NTC, possèdent des charges négatives en périphérie qui interagissent avec les groupements protonés NH<sub>3</sub><sup>+</sup> de molécules d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

De même, des méthodes basées sur la reconnaissance biomoléculaire ont démontré l'adhésion préférentielle sur des brins d'ADN ancrés à la surface du substrat de NTC monoparois mis en suspension aqueuse en présence de tensio-actifs<sup>133</sup>.

La méthode développée par l'équipe de Bourgoin<sup>134</sup> associe l'emploi d'un masque de PMMA fabriqué par lithographie électronique au principe de fonctionnalisation de surface (Figure I.11). Les zones exposées du substrat sont fonctionnalisées par une CAA d'APTES, de sorte que les NTC ( $\varnothing_{\text{NTC}} = 1,6 \text{ nm}$ ), en suspension aqueuse avec du SDS, adhèrent au substrat en respectant l'orientation des motifs d'APTES sans risque de chevauchement sur plusieurs motifs (largeur typique = 200 nm). Après dissolution du masque de PMMA, les NTC localisés demeurent fixés aux motifs d'APTES et peuvent être intégrés dans un dispositif nanoélectronique par la fabrication ultérieure de nanoélectrodes contactant les NTC.

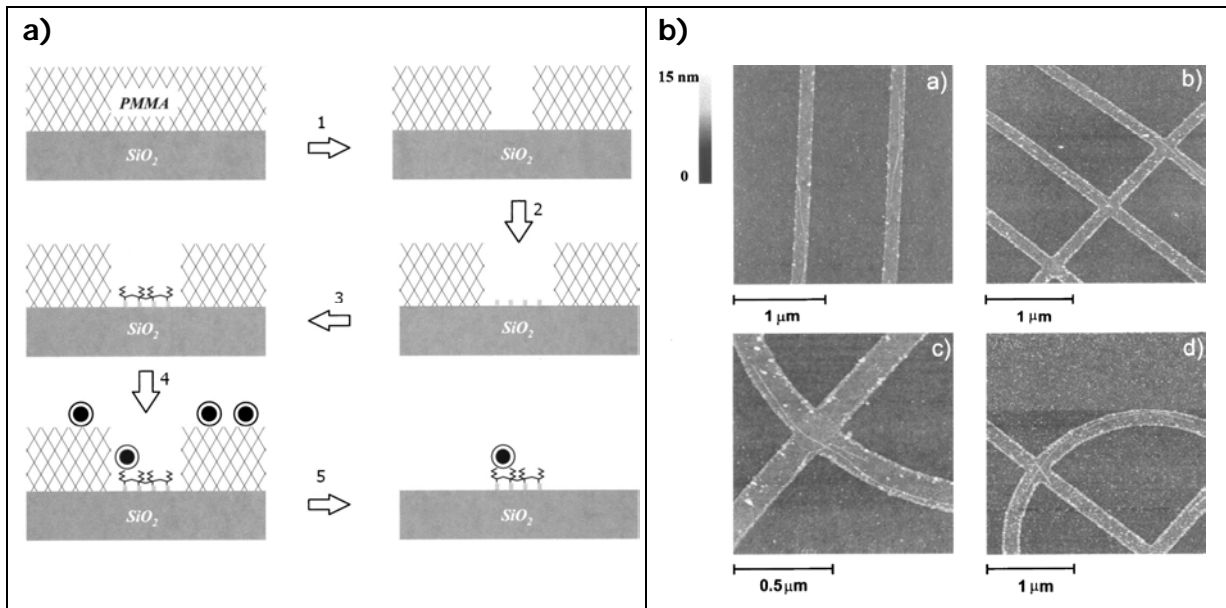


Figure 1.11 : a) Principe de la méthode de dépôt contrôlé de NTC : (1) fabrication d'un masque de PMMA défini par EBL ; (2) création de groupes silanol après exposition sous plasma O<sub>2</sub> ; (3) dépôt de monocouche d'une molécules d'APTES en phase gazeuse; (4) dépôt de NTC fonctionnalisés par molécules de SDS adsorbées à partir d'une solution aqueuse; (5) dissolution du masque de PMMA, lift-off de NTC. b) Images AFM de NTC sur surface de SiO<sub>2</sub> fonctionnalisée par motifs linéiques de silane (en plus clair). Les NTC, adsorbés sur la surface silanisée, apparaissent plus clairs<sup>134</sup>.

Les travaux rapportés par l'équipe de Tsui<sup>135</sup> soulignent d'une part l'influence importante de la nature du surfactant employé pour mettre en suspension les NTC vis-à-vis de la densité surfacique de NTC adsorbés après l'étape du dépôt, et d'autre part l'avantage d'avoir des surfaces silanisées planes pour favoriser les interactions NTC – substrat.

Dans le but de développer une méthode sans usage de tensioactifs, l'équipe de Iijima<sup>113</sup> rapporte l'utilisation de suspension aqueuse de NTC stabilisée par des nanoparticules chargées ; les molécules de fonctionnalisation à groupement pyrène sont employées pour interagir directement avec la surface des NTC pour les ancrer au substrat.

Le potentiel des méthodes de fonctionnalisation pour les procédés à grande échelle est démontré par les travaux de Hong<sup>136</sup> portant sur l'auto-assemblage de NTC sur surface fonctionnalisée.

#### I. 4. 1. 7. Forces de capillarité et hydrodynamiques

Par l'utilisation originale du peignage moléculaire<sup>137</sup>, Sagnes *et al.*<sup>138</sup> exploitent les forces de capillarité pour contrôler l'orientation des NTC sur un substrat. Ce procédé permet en

particulier dépôt d'objets alignés entre des microélectrodes métalliques. L'opération consiste à opérer le retrait vertical d'un substrat, à vitesse contrôlée et à température ambiante, hors d'une suspension de NTC monoparois stabilisée par le tensioactif SDS. Il est alors observé que les NTC s'adsorbent sur le substrat en s'orientant préférentiellement selon la ligne triple air/liquide/substrat. Par ailleurs, afin de favoriser la présence de NTC individuels, la densité surfacique des NTC adsorbés est réduite par une silanisation du substrat au préalable : l'inhibiteur d'adhésion choisi est la molécule de perfluorodecyltrichlorosilane.

L'équipe de Zhou<sup>139</sup> démontre l'efficacité de la combinaison du peignage moléculaire avec la méthode de fonctionnalisation de surface, pour manipuler des NTC monoparois préalablement purifiés par oxydation. Le peignage de NTC, rectilignes et relativement courts, sur un substrat dont la surface est divisée en zones fonctionnalisées hydrophiles ou hydrophobes, conduit à la formation de motifs larges de 100  $\mu\text{m}$  de NTC d'orientation fixée par la ligne triple au moment du retrait du substrat.

L'équipe de Tsukruk<sup>140</sup> a également développé divers modes de dépôts de NTC sur un substrat dotés de motifs hydrophiles et hydrophobes alternés. Suivant la technique employée (trempage-retrait ou simple dépôt de goutte suivie de la lente évaporation du solvant) pour le dépôt sélectif des NTC au niveau des zones hydrophiles, l'orientation et la texture des réseaux de NTC varient. Outre l'enchevêtrement des NTC, les auteurs invoquent les forces hydrodynamiques et de capillarité, pour expliquer l'organisation des NTC, qui sont préalablement adsorbés à la surface du substrat. Ainsi, selon le mode de dépôt, les NTC peuvent être soit disposés en motifs denses avec une orientation imposée par les forces hydrodynamiques, soit présents au sein de motifs moins denses en adoptant individuellement des formes de boucle caractéristiques : dans ce dernier cas, il apparaît que les forces de capillarité sont aptes à contraindre les NTC à suivre la ligne triple de contact du solvant.

#### **I. 4. 1. 8. Techniques de transfert**

L'équipe de Rogers<sup>141</sup> rapporte un procédé de dépôt localisé de NTC par *transfer printing* sur des substrats planaires ou non :  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (fonctionnalisés par APTS pour favoriser le transfert), polymère (PMMA/Mylar) et du verre. Les NTC sont préalablement déposés sur un timbre élastomère à reliefs micrométriques, à partir d'une suspension stabilisée par des tensioactifs : la déstabilisation contrôlée de la suspension conduit à une précipitation des NTC à la surface du timbre. Ensuite, la mise en contact du timbre avec le substrat provoque le transfert de motifs de NTC sur le substrat (Figure I.12).

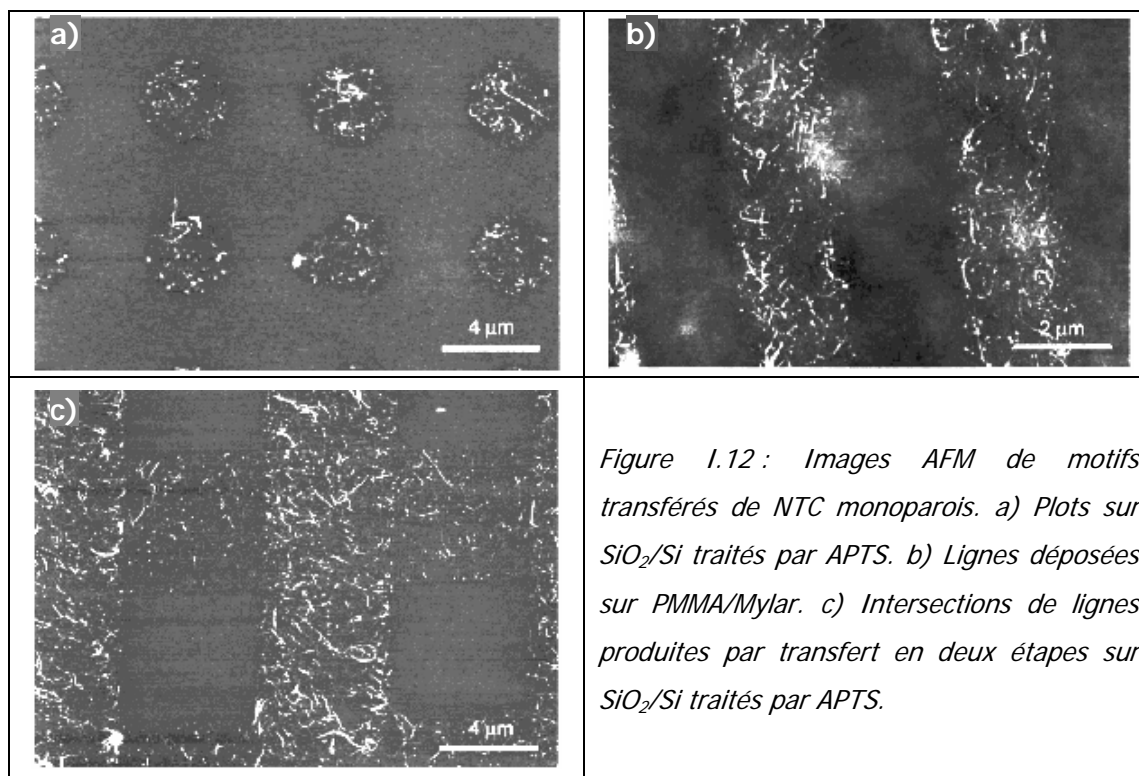


Figure 1.12 : Images AFM de motifs transférés de NTC monoparois. a) Plots sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  traités par APTS. b) Lignes déposées sur PMMA/Mylar. c) Intersections de lignes produites par transfert en deux étapes sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  traités par APTS.

Une dernière forme de transfert développée par l'équipe de Grüner<sup>142</sup> se situe à la frontière des deux approches que nous décrivons dans cette partie (manipulation et croissance localisée) : cette méthode consiste à (i) produire des motifs de NTC sur un substrat de silicium par croissance localisée en employant un procédé de CVD, (ii) transférer par contact les motifs de NTC sur le substrat final, de nature plastique et flexible, (iii) graver sélectivement le substrat de silicium afin d'obtenir les motifs de NTC sur le substrat final.

#### I. 4. 1. 9. Bilan

Tout d'abord, l'atout principal de l'approche par manipulation post-synthèse réside dans la mise en forme préalable des échantillons de NTC qui sont employés. En effet, parce les échantillons sont généralement en suspensions stables de NTC, il est envisageable de procéder à des étapes de purification et de sélection afin de contrôler les caractéristiques des NTC, sans affecter leurs propriétés originales, et de compenser ainsi les limites des voies de synthèse. De plus, les suspensions se prêtent à des méthodes de manipulation variées.

Les divers travaux rapportés conduisent dans les cas les plus favorables au contrôle de la localisation et de l'orientation des NTC, à l'état individuel, voire isolé. En particulier, les méthodes qui reposent sur la fonctionnalisation de surface ou une technique de transfert, représentent des voies fiables d'intégration de NTC. L'approche par manipulation réunit donc potentiellement toutes les qualités pour être développée dans une perspective de production à grande échelle de dispositifs à base de NTC.

## I. 4. 2. Intégration par croissance localisée

Cette approche vise à réaliser la synthèse de NTC en des sites définis, éventuellement dans des orientations contrôlées, sur le substrat imposé par l'application visée. La voie de synthèse par CCVD hétérogène présente un atout majeur : la localisation des NTC est envisageable par le contrôle de la position des sites catalytiques à la surface du substrat.

Les différentes voies proposées se distinguent principalement par la composition du matériau catalytique et la façon de le mettre en oeuvre. De plus, le choix du matériau catalytique influence la nature des voies de structuration développées pour le mettre en forme. Nous distinguons les différents cas par la nature des NP catalytiques mises en jeu :

- les NP formées *in situ*, à partir d'un précurseur, sur un support qui est lui-même déposé sur le substrat ;
- les NP formées du recuit de couches minces métalliques déposées directement sur un substrat ou sur un support intermédiaire) ;
- les NP préformées puis déposées sur un substrat (sans l'intermédiaire d'un support).

Dans chaque cas, nous présenterons les travaux qui aboutissent à la croissance localisée de NTC en deux volets : (a) la synthèse de NTC sur des dépôts de matériau catalytique, sans structuration du dépôt ; (b) la synthèse de NTC sur des dépôts de matériau catalytique, avec l'utilisation de techniques de structuration du dépôt.

Nous soulignerons le cas échéant l'usage d'une étape de préréduction du catalyseur dans les traitements de CVD.

### I. 4. 2. 1. Nanoparticules formées in situ sur un support

#### *a) Synthèse sur dépôts non structurés*

L'équipe de Z. Liu<sup>143</sup> emploie un catalyseur supporté sur MgO, dont la phase active est composée d'un métal de transition M (M = Fe, Co, ou Ni). Le matériau catalytique est préparé par voie sol-gel et déposé par enduction par centrifugation sur un substrat de silicium. Après CCVD (800°C, CH<sub>4</sub>) sur la couche mince contenant du fer, les auteurs observent un film de NTC monoparois (diamètre moyen égal à 1,5 nm), organisés en faisceaux (diamètre de 15 nm environ), et dont la quantité varie selon la teneur en fer. De larges faisceaux sont obtenus avec du cobalt comme phase active, tandis que le nickel serait à l'origine de la formation de faisceaux fins de NTC monoparois orientés.

De manière comparable, l'équipe de Stone<sup>144</sup> rapporte un procédé de fabrication d'une couche mince planarisante de SiO<sub>x</sub> chargé en fer, à partir d'un mélange de polymère précéramique (méthylsiloxane) et de nitrate de fer en solution. La solution de précurseurs déposée en couche mince se transforme en film céramique continu au cours de la montée

sous azote du traitement de CCVD (palier à 900°C, H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, 50:50). Les NP de fer formées favorisent la formation de NTC monoparois individuels (diamètre moyen de 2 nm).

### ***b) Synthèse sur dépôts structurés***

#### *b. i) Nanostructuration par lithographie électronique ou optique (UV)*

Le groupe de Dai a développé un catalyseur qui consiste initialement en une suspension dans le méthanol d'une poudre nanométrique d'alumine (14 nm) en présence de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O et MoO(Acac)<sub>2</sub> : l'évaporation du solvant conduit l'obtention d'un support oxyde imprégné de phase catalytiquement active. Au cours de la CCVD (typiquement H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, 900-1000°C, chauffage et refroidissement sous Ar), les NP de fer-molybdène formées favorisent la croissance sélective de NTC monoparois (diamètre moyen de 1-3 nm et longueur de 10 µm environ). Le dépôt localisé du précurseur catalytique repose sur l'emploi d'un masque de PMMA. Le masque de PMMA peut être mis en forme par divers procédés :

- a. la réalisation par photolithographie UV ou lithographie électronique de réseaux de motifs (3-5 µm) sur des substrats de silicium de larges de 4 pouces<sup>145,146</sup>. Le procédé permet notamment d'effectuer la croissance localisée sur des électrodes de molybdène : des jonctions interélectrodes à base de NTC sont ainsi produites avec un rendement de 90% (dont 30% avec des NTC monoparois individuels)<sup>147</sup>.
- b. l'enduction par centrifugation de PMMA qui laisse les sommets de pointes d'AFM préfabriquées émerger de la couche de résine<sup>148</sup>. Le rendement de NTC protubérants (individuels ou en faisceaux) sélectivement au sommet des pointes est estimé à 60% environ.

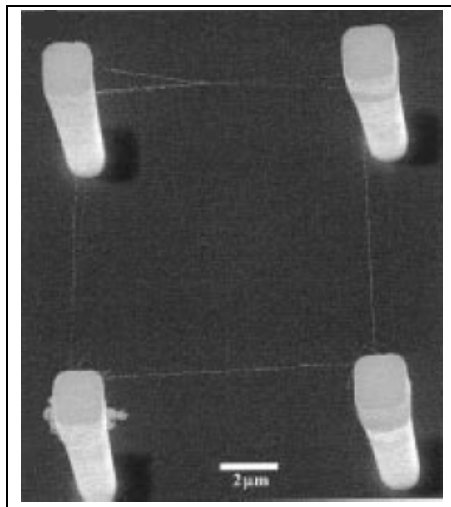
Citons également les travaux de Matsumoto *et al.*<sup>149</sup> qui rapportent la croissance sélective de NTC monoparois par CCVD (CH<sub>4</sub>, 900°C) à partir d'un catalyseur obtenu par traitement thermique sous air à 400°C de sels de fer et de molybdène supportés sur une couche mince Pb(Zr<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>)O<sub>3</sub> mise en forme par lithographie électronique. Le nombre de NTC monoparois émergeant à partir de motifs nanométriques (200 nm) se révèle ainsi être limité à quelques unités.

Burke *et al.*<sup>150,151</sup> établissent un procédé de croissance localisée de NTC monoparois individuels longs de 1 mm env., selon la méthode développée par Kong *et al.*<sup>145</sup>, en appliquant un traitement de CCVD (900°C, sous mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>) qui comporte une étape de préréduction sous H<sub>2</sub>. Les auteurs constatent que l'orientation des NTC est imposée par la direction du flux gazeux. De plus, les longueurs exceptionnelles obtenues pourraient résulter

du fait que les NTC sont suspendus et donc principalement soumis à l'influence du flux, au cours de leur croissance. Un point non expliqué est l'observation de NTC orientés non seulement dans le sens mais également à contre-sens du flux gazeux.

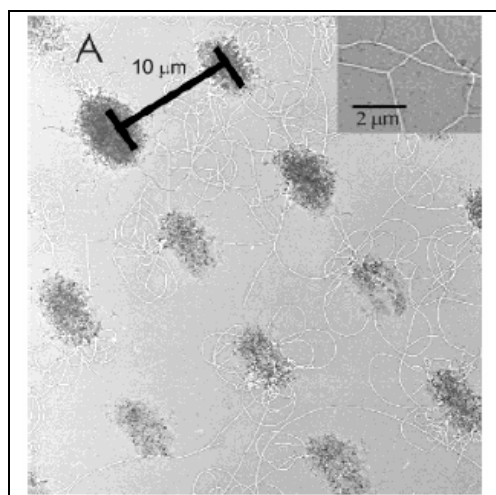
*b. ii) Lithographies alternatives*

Les premiers travaux portant sur la croissance localisée de NTC sont rapportés par Dai *et al.*<sup>152</sup>. Le principe repose sur (i) la préparation par voie sol-gel du catalyseur Fe-Mo supporté sur une phase d'oxyde (oxyde d'aluminium ou oxyde mixte d'aluminium et de silicium) mésoporeuse et (ii) la mise en forme du précurseur liquide par une méthode dérivée de la technique de tamponnage. Ainsi, le précurseur catalytique est tout d'abord (1) enduit sur un timbre plat de PDMS rendu hydrophile par traitement sous plasma à dioxygène, puis (2) transféré sélectivement au sommet de piliers micrométriques en silicium, par contact et (3) calciné sous air à 700°C. Le procédé de CCVD (900°C sous CH<sub>4</sub>, chauffage et refroidissement sous Ar) conduit à la formation de nombreux NTC monoparois d'une longueur atteignant 150 µm, qui sont suspendus et organisés en réseaux (Figure I.13).



*Figure I.13 : Réseau de NTC monoparois suspendus synthétisés par CCVD à partir de piliers de silicium (hauteur ~10 µm). La direction des NTC monoparois est principalement déterminée par le réseau de piliers<sup>152</sup>.*

L'équipe de Roth<sup>153</sup> utilise également la technique de tamponnage pour structurer le catalyseur du type développé par Dai<sup>152</sup> : le précurseur catalytique en suspension dans l'éthanol est transféré en motifs de 2 µm sur des membranes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> d'une épaisseur de 20 nm, au moyen d'un timbre en PDMS microstructuré et traité sous plasma à dioxygène. La CCVD (950°C, sous mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, préréduction sous H<sub>2</sub>) conduit à la formation de NTC monoparois, majoritairement enchevêtrés, qui présentent des diamètres compris dans une gamme relativement large allant de 1 à 5 nm (Figure I.14). L'observation en MET valide notamment l'hypothèse du mécanisme basé sur une croissance par la base.



*Figure 1.14 : Image MET de NTC monoparois produits par croissance localisée (CCVD) sur membrane  $Si_3N_4$ ; enchevêtrements en forme de Y dans l'insertion <sup>153</sup>.*

Les travaux de l'équipe de O'Brien<sup>154</sup> portent sur le développement de la préparation par voie sol-gel d'un catalyseur mésoporeux à base de  $SiO_2$ , chargé en fer, dont la taille de pores de taille est ajustable dans l'intervalle 2 et 6 nm. Des motifs catalytiques nanométriques, d'une épaisseur comprise entre 100 et 500 nm, sont fabriqués par un type de lithographie douce, dénommé MiMiCs (micromoulage dans des microcapillaires) décrit en Figure I.15 a. Le traitement de CCVD (850°C, sous mélange  $H_2$ - $CH_4$ -Ar) comporte une étape de préréduction sous  $H_2$  du catalyseur qui conduit à la formation des NP de fer au fond des mésopores. Le diamètre des NTC formés, compris entre 1 et 4 nm, est systématiquement inférieur à celui des pores : ceci traduit l'influence des caractéristiques contrôlées du matériau catalytique sur les dimensions des NTC. Une caractéristique majeure du catalyseur employé est d'imposer la direction de croissance des NTC monoparois à partir de leur base (Figure I.15 b).

Les mêmes auteurs<sup>155</sup> ont également développé la croissance localisée par CCVD (850°C, sous éthanol) de NTC à partir d'un catalyseur mésoporeux chargé en cobalt et en molybdène, mis en forme par la technique de tamponnage (Figure I.15, c et d). Les NTC monoparois (diamètre : 1-1,2 nm) sont organisés en réseaux et leur longueur peut dépasser 4 mm, en raison de la vitesse de croissance élevée. Toutefois, la structure directrice du catalyseur apparaît inefficace au sein des zones denses de NTC, en raison de l'enchevêtrement : seuls les NTC isolés émergeant des motifs tendent à être orientés, principalement suivant la direction imposée par le flux gazeux à débit important (typiquement 30-50 l/h). De plus, parce que le catalyseur est réutilisable, un second traitement de CCVD est réalisé sur le même substrat, ce qui autorise la fabrication d'intersections de NTC (Figure I.15 e).



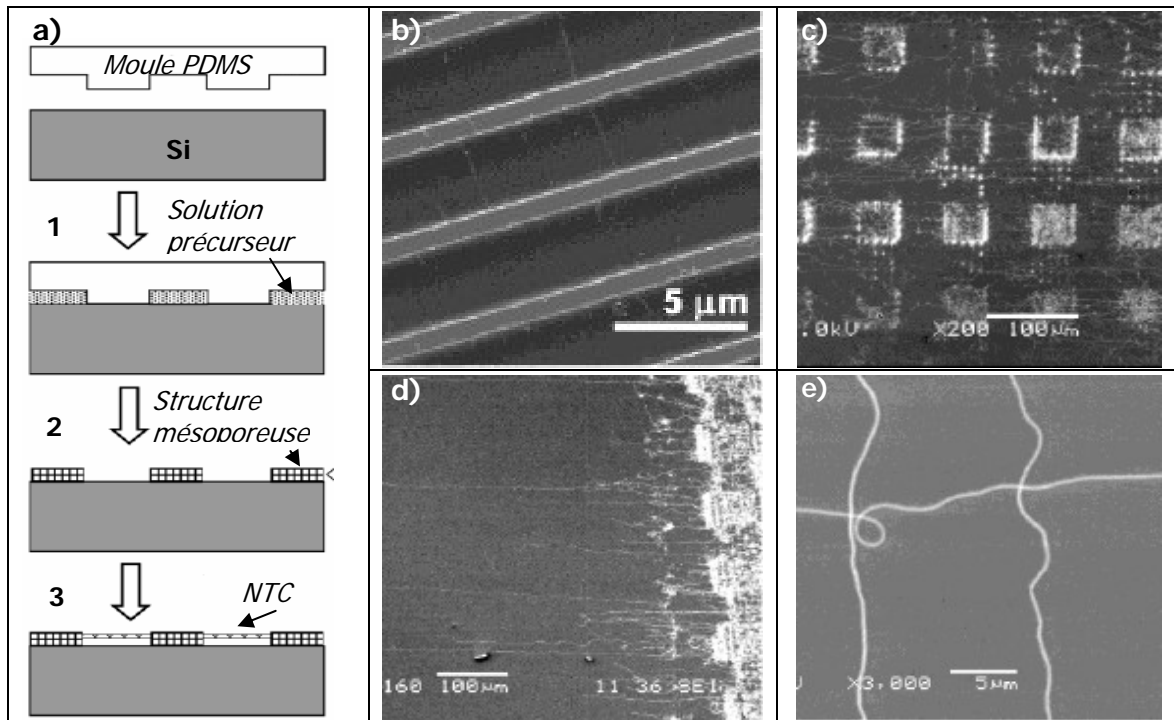


Figure 1.15 : a) Schéma de la mise en forme par MiMiCs<sup>154</sup> : 1) contact entre le moule et le substrat ; 2) introduction d'une goutte de suspension à l'extrémité du moule ; 3) séchage, retrait du timbre, puis calcination ; 4) CVD sous méthane à 800°C. Images MEB : b) croissance localisée de NTC sur lignes micrométriques de catalyseur chargé en fer (Fe/Si : 0,8 %mol) ; c) réseaux de NTC alignés, synthétisés à partir de catalyseur tamponné<sup>155</sup> ; d) réseaux de NTC parallèles, isolés et longs émergeant des motifs catalytiques avec différentes orientations ; (e) intersections de NTC réalisés par croissance CVD en deux étapes.

Le groupe de Dai<sup>156,157</sup> rapporte une méthode permettant de contrôler l'orientation de NTC monoparois suspendus, longs de 10 μm : en raison de l'anisotropie élevée de leur polarisabilité, les NTC croissent dans une direction imposée par les champs électriques (alternatifs ou continus et d'une intensité de l'ordre de 1 V/μm) qui sont appliqués (Figure I.16). Le procédé de croissance localisée employé<sup>152</sup> a été décrit en p. 30. Il est souligné que les fortes interactions de van der Waals, existant entre NTC ou entre substrat et NTC, constituent un obstacle majeur dans le contrôle de l'orientation.

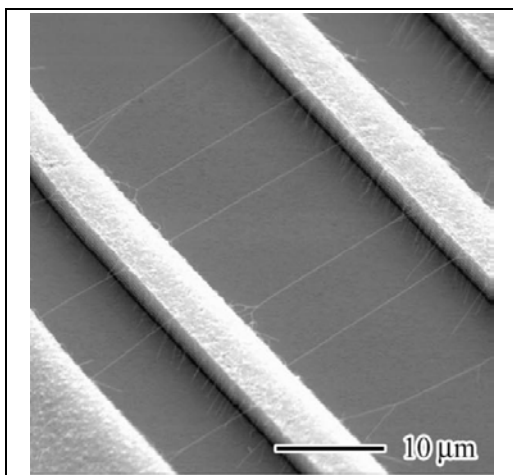


Figure 1.16 : Image MEB de NTC monoparois suspendus, synthétisés sous champs électrique<sup>157</sup>. La distance entre les électrodes de silicium polycristallin est de 40  $\mu\text{m}$ .

#### I. 4. 2. 2. Couches minces métalliques

##### a) Synthèse sur dépôts non structurés

L'équipe de Cassell<sup>158</sup> rapportent pour la première fois la synthèse de NTC monoparois par CCVD ( $\text{CH}_4$ , 900°C) à partir de films minces (Mo (0,2 nm)/Fe (1 nm)/ $\text{Al}_x\text{O}_y$  (10 nm)). La nature du support employé est importante car elle influence les dimensions des NP catalytiques formées, et assure également une barrière de diffusion avec différents types de substrats.

Seidel *et al.*<sup>159</sup> démontrent également l'importance d'une couche d'oxyde d'aluminium pour limiter la coalescence des NP et agir comme barrière de diffusion sur des électrodes variées (Ta, TaN, TiN, Cu, Au, Co, Mo). La croissance de NTC monoparois par CCVD à la température de 650-900°C, sous méthane, est mise en évidence sur des systèmes M (0,5 – 1,3 nm)/  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (10 nm) où M = Fe, Fe/Mo, ou Co. Les auteurs soulignent l'effet néfaste des températures trop élevées sur certains matériaux composant les électrodes et les meilleures performances catalytiques du cobalt, actif à température plus basse.

La synthèse de NTC monoparois sur couche mince métallique de fer ou de cobalt a été étudiée par l'équipe de Homma. Les auteurs proposent un mécanisme de croissance de type vapeur-liquide-solide, au cours duquel les NP métalliques adoptent un état liquide pour deux raisons : l'existence d'un eutectique métal-carbone ; l'abaissement du point de fusion dû à la taille nanométrique<sup>160</sup>. Pour un substrat de silicium oxydé chimiquement, la croissance de NTC monoparois ( $\text{CH}_4$ , 800°C) apparaît sélective sur film de cobalt d'épaisseur 0,5 ou 5 nm. En revanche, à cette température, une couche mince de fer est susceptible de produire des NTC monoparois ou des NTC multiparois, selon que son épaisseur est respectivement égale

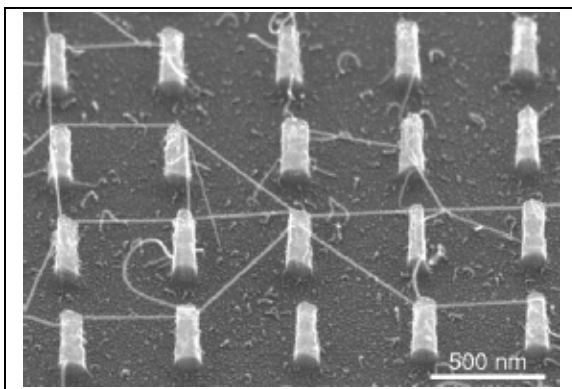
à 0,5 nm ou 5 nm.

Yoon *et al.*<sup>161</sup> rapportent la croissance de NTC monoparois sur le système Co-Mo par CCVD ( $\text{CH}_4$ ,  $900^\circ\text{C}$ ). Les auteurs mettent en évidence la formation de NP de diamètre inférieur à 10 nm à partir d'une couche mince d'épaisseur égale à 1 nm, sur un substrat de silicium thermiquement oxydé, par recuit préalable ( $\text{Ar-NH}_3$ ,  $900^\circ\text{C}$ ).

Notons que Zhang *et al.*<sup>162</sup> démontrent que la synthèse de NTC monoparois est également réalisable à partir d'une couche mince de Ni, en soulignant l'importance du contrôle de l'épaisseur du Ni et de la nature du support employé. Ainsi, le système Ni:Al (1 :10 nm) déposé par évaporation sous faisceau d'électrons, après une pré réduction préalable sous dihydrogène, est apte à favoriser la formation de NTC monoparois (diamètre moyen de 2,8 nm) par CCVD ( $\text{H}_2\text{-CH}_4$ ,  $800^\circ\text{C}$ ). Les auteurs observent que les NTC suspendus qui assurent le rôle de jonction entre microélectrodes Ti(10nm)/Au(300nm) sont majoritairement individuels et à 90% semiconducteurs.

Iijima fait état de la dépendance du rendement de synthèse de NTC monoparois par CCVD (typiquement  $\text{CH}_4$ ,  $800^\circ\text{C}$ ) sur couche mince de fer (2 ou 5 nm), vis-à-vis de la nature cristallographique des faces du substrat de saphir<sup>163</sup>. L'auteur justifie ces résultats par l'influence des énergies de surface sur la constante de diffusion du fer sur les faces cristallographiques du saphir lors de la formation des NP : une bonne affinité semble favorisant l'existence de petites NP, nécessaires pour la croissance de NTC monoparois en nombre élevé.

L'équipe de Homma<sup>164,165,166,167,168</sup> a mené une étude approfondie sur la réalisation de réseaux de haute densité de NTC monoparois auto-dirigés (Figure I.17).



*Figure I.17 : Image MEB de NTC synthétisés à partir d'une couche mince (1 nm) de fer. Certains SWNT formés sont suspendus entre les piliers de silicium (diamètre de 200 nm, hauteur de 300 nm, et distance inter piliers de 250 nm) <sup>166</sup>.*

Cette organisation est obtenue par croissance de NTC monoparois suspendus entre des

piliers de silicium oxydés chimiquement, par CCVD ( $\text{CH}_4$ , 800-950°C) sur des couches minces de fer et de cobalt, d'épaisseur proche de 1 nm. La topographie du substrat nanostructuré par gravure chimique permet d'avoir statistiquement un nombre relativement modéré de NTC monoparois (de l'ordre de 30%), individuels ou en faisceaux, qui connectent le sommet et les flancs des piliers plus proches voisins. La connexion s'avère favorable lorsque la dimension entre deux reliefs est comparable avec la hauteur de ces reliefs.

L'équipe de Bonnot a développé un procédé de Hot Filament CVD sous mélange  $\text{H}_2$ - $\text{CH}_4$  (températures de substrat et de filament respectivement fixées à 750-800°C et 2000°C), permettant d'obtenir des réseaux denses de NTC monoparois suspendus (Figure I.18 a) : le principe de la méthode consiste à réaliser le dépôt de la couche catalytique de cobalt (épaisseur de 2 nm) sur des piliers de silicium thermiquement oxydé<sup>169</sup>. Le principe de ce procédé permet d'effectuer la croissance localisée de NTC monoparois, en nombre contrôlé, sur des électrodes de titane produites par lithographie électronique : les NTC suspendus assurant la connexion entre deux électrodes voisines sont alors aptes au transport d'électron<sup>170</sup> (Figure I.18 b).

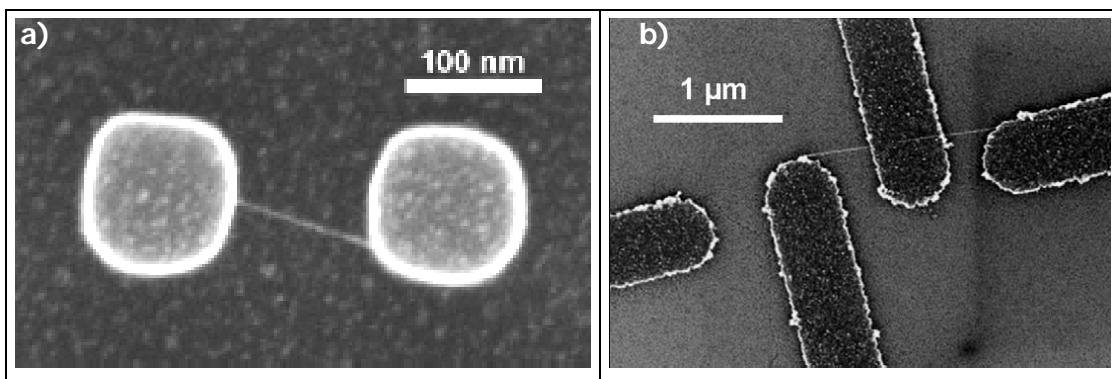


Figure I.18 : Images MEB de NTC monoparois formés par CCVD à partir d'une couche de cobalt de 2 nm sur substrat  $\text{SiO}_2(10 \text{ nm})/\text{Si}$  : a) vue globale<sup>169</sup> présentant la morphologie de croissance des NTC monoparois sur des piliers  $\text{SiO}_2(10 \text{ nm})/\text{Si}$  ; b) NTC monoparois reliant les extrémités d'électrodes de titane<sup>170</sup>.

### **b) Synthèse sur dépôts structurés**

Le groupe de Dai<sup>171</sup> a tout récemment développé un procédé de croissance localisée de NTC monoparois, en réalisant des réseaux réguliers de NP métalliques (Fe, Co) isolées et de diamètre contrôlé, au moyen de la technique de lithographie électronique, avec une résine PMMA (Figure I.19 a). Le dépôt de métal par évaporation avec un angle d'inclinaison compris

entre 5 et 10° est réalisé dans des ouvertures de 20 nm de diamètre pratiquées au sein du masque de PMMA (100 nm d'épaisseur). L'auteur démontre que le recuit à 825°C de motifs du dépôt d'épaisseur 0,5 nm conduit à la formation NP uniques, de diamètre fixé à  $2,2 \pm 0,37$  nm. L'auteur rapporte la croissance par CVD (825°C, sous éthanol) de NTC monoparois, de diamètre monodisperse ( $\sim 1,7$  nm), en soulignant la quasi-correspondance d'un NTC par NP : cette croissance 1:1 avec contrôle fin du diamètre constitue un progrès majeur pour l'intégration de NTC monoparois (Figure I.19, b et c).

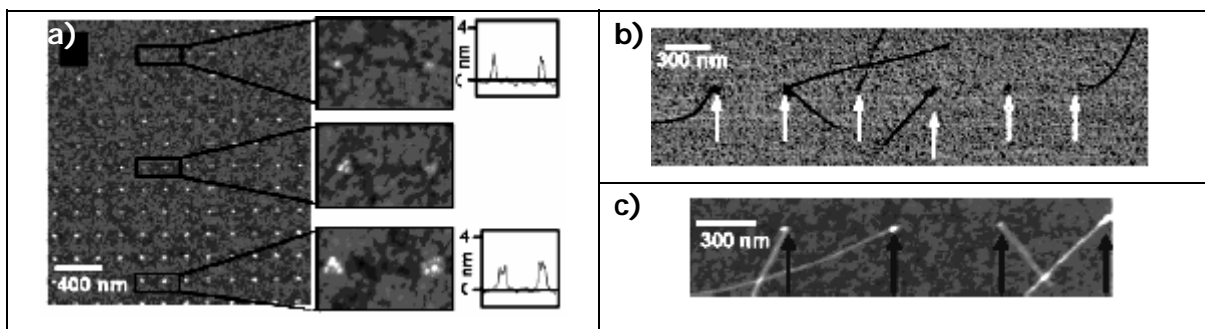


Figure I.19 : a) Image AFM de réseaux d'agrégats de cobalt monodisperses (2,2 nm), individuels (haut) ou multiples (bas), et profils topographiques. b) Image AFM illustrant la croissance localisée de NTC monoparois à partir de nanoparticules de Co patternées (1-2 nm) : NP de Co (pointées par des flèches) avec un rendement proche d'un NTC monoparoi par NP. c) Les quatre NTC monoparois présentés possèdent un diamètre moyen égal à 1,7 nm<sup>171</sup>.

L'équipe de Iijima<sup>172</sup> a réalisé un progrès majeur qui concerne les procédés de synthèse de NTC monoparois par CCVD d'hydrocarbures en général : les auteurs ont mis en évidence l'effet promoteur de traces d'eau en quantité contrôlée dans la phase gazeuse sur l'activité et la durée de vie des catalyseurs. Des zones excessivement denses de NTC monoparois, dont la longueur dépasse parfois 2 mm, sont ainsi produites à partir d'une couche mince de fer structurée en motifs de 150  $\mu\text{m}$  par lithographie (Figure I.20).

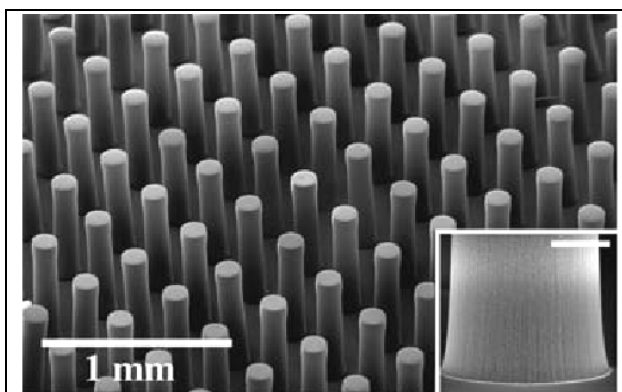


Figure I.20 : Images MEB de structures organisées de NTC monoparois : piliers larges de 150  $\mu\text{m}$ , d'une période de 250  $\mu\text{m}$ , et d'une hauteur de 1mm. Insertion : base d'un pilier (barre d'échelle : 50  $\mu\text{m}$ ).

Des procédés sont également développés afin de contrôler l'orientation des NTC au cours de leur croissance à partir de couches minces métalliques.

Ainsi, l'équipe de Campbell<sup>173</sup> rapporte un procédé de croissance localisée de NTC monoparois à partir du matériau catalytique Mo/Fe/Al sélectivement déposé sur des électrodes de Mo, sous l'application d'un champ électrique de 1 V/ $\mu\text{m}$ . En raison de leur polarisabilité plus élevée, les NTC métalliques subissent préférentiellement l'orientation sous champ, ce qui représente une opportunité pour opérer une sélection entre les NTC en cours de croissance.

De même, Peng *et al.*<sup>174</sup>, réalisent directement sur une membrane de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  des réseaux de NTC monoparois individuels ou en petits faisceaux à partir d'une couche mince de fer ( $5 \cdot 10^{15}$  atomes/ $\text{cm}^2$ , soit approximativement une épaisseur de 0,6 nm) structurée en motifs nanométriques (dimension caractéristique allant de 200 à 500 nm). Les interactions de courte portée mises en jeu en cours de croissance tendent fortement à amener les NTC au contact de la surface. Les auteurs démontrent qu'un champ électrique seuil de 0,5 V/ $\mu\text{m}$  parvient à limiter l'effet des forces de courte portée et à imposer une direction de croissance aux NTC. Par ailleurs, leur procédé est employé afin de synthétiser des NTC suspendus entre deux électrodes Pt/Cr, à des fins de caractérisation électrique des NTC.

#### **I. 4. 2. 3. Nanoparticules préformées (sans support) et déposées sur un substrat**

##### ***a) Synthèse sur dépôts non structurés***

En vertu de la relation entre diamètre des NP catalytiques et diamètre de NTC, des études ont porté sur la synthèse de NTC à partir de NP non supportées et préformées, dont la distribution en taille tend à être contrôlée.

Les travaux de Liu<sup>175,176</sup> rapportent la synthèse de NTC monoparois individuels courts par CCVD ( $\text{CH}_4$ , 900°C) à partir de NP de fer (2-3 nm) ou de fer-molybdène (2 nm, 4,2 nm, 8,5 nm, ou 10,6 nm) préformées et préréduites, sur substrats de silicium. Les NTC formés à partir des NP de diamètre proche de 2 nm se caractérisent de manière générale par un diamètre compris entre 0,9 et 2 nm. Les auteurs montrent qu'il existe un diamètre maximum des NP, situé entre 4 et 8 nm, au-delà duquel, la formation de NTC n'est pas favorisée<sup>176</sup>. De plus, l'équipe de Liu<sup>176</sup> observe que les NTC tendent à s'orienter selon les axes cristallographiques principaux du réseau cristallin du substrat de silicium (face (100) ou (111)). Ce résultat est corroboré par des simulations théoriques qui évaluent une intensité

élevée des interactions entre les NTC monoparois et le réseau cristallin du silicium, sans dépendance nette vis-à-vis de leur hélicité. Il ressort également que la vitesse de croissance des NTC monoparois est plus faible selon les axes [111] que selon les axes [100], en accord la théorie qui établit une énergie de barrière de déplacement le long des axes principaux plus élevée pour Si (111) que pour Si (100).

La relation entre les diamètres des NP préformées et ceux des NTC est clairement mis en évidence par le groupe de Lieber<sup>177</sup>. Ainsi, après une étape de préréduction des NP de fer déposées sur des substrats SiO<sub>2</sub>/Si, le traitement de CCVD (800-1000°C, sous mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Ar ou H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Ar), permet d'obtenir des NTC d'un diamètre de 3, 7, ou 12 nm, à partir d'une population donnée de NP, d'un diamètre respectivement fixé à 3, 9 ou 13 nm, à la condition stricte que la valeur de la pression partielle du précurseur carboné soit augmentée corrélativement au diamètre des NP. Les NP d'un diamètre de 3 nm conduisent alors majoritairement à la croissance de NTC monoparois ; en revanche, la proportion de NTC biparois ou multiparois (2 à 4 parois) augmente lorsque le diamètre initial des NP catalytiques est plus élevé. En l'absence d'ajustement de la pression partielle du précurseur carboné au diamètre des NP, il est possible d'obtenir exclusivement des NTC monoparois de petit diamètre, quelle que soit les NP employées : c'est le cas lorsque la CCVD est effectuée avec une faible teneur en éthylène fixée. Les auteurs en déduisent que (i) la nucléation initiale est critique pour déterminer la taille des plus larges NTC ; (ii) la nucléation qui conduit à de larges diamètres de NTC requiert un apport relativement élevé de précurseur carboné au niveau de la NP catalytique.

Une étude approfondie du groupe de Dai<sup>178</sup> parvient à révéler expérimentalement la relation NP-NTC dans le cadre du modèle de croissance par la base. Tout d'abord, il est observé que le traitement de CVD (900°C sous CH<sub>4</sub>, chauffage et refroidissement sous Ar) conduit à la formation de NTC relativement individuels dont le diamètre (1,5±0,4 nm ou 3,0±0,9 nm) est contrôlé par celui des NP d'oxyde de fer (respectivement 1,9±0,3 nm ou 3,7±1,1 nm) déposées sur des substrats SiO<sub>2</sub>/Si. L'observation post-synthèse par MET de NTC formés sur des membranes d'alumine dans des conditions identiques de CVD met sans ambiguïté en évidence la présence de NP à la base des NTC, dont les diamètres respectifs sont voisins. Il ressort également de ces observations que les plus petites NP tendent à être plus actives pour favoriser la formation de NTC ; en particulier, les auteurs constatent que des NP de diamètre égal à 7 nm sont incapables à provoquer la formation de NTC, ce qui indique que les NP trop larges sont moins actives, conformément aux observations de

l'équipe de Liu<sup>176</sup>. De plus, il s'avère que des NP de taille identique conduisent à des NTC de longueurs variables, conformément aux observations réalisées sur les substrats SiO<sub>2</sub>/Si : les auteurs suggèrent que les variations d'interaction NP – substrat sont à l'origine de ces variations.

Afin d'augmenter la monodispersité des diamètres des NTC, les auteurs développent la synthèse de NTC à partir de NP de distribution en diamètre étroite. Par exemple, des progrès notables sont apportés par l'emploi de dendrimères<sup>179</sup> : les NP d'oxyde fer de diamètre égal à  $1,2\pm 0,5$  nm conduisent par CCVD (900°C, sous mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) à la formation de NTC dont le diamètre s'avère plus étroitement contrôlé ( $1,4\pm 0,3$  nm). Des travaux ultérieurs<sup>180,181</sup> ont permis la synthèse sélective de NTC monoparois de diamètre étroitement contrôlé ( $1,12\pm 0,25$  nm), à partir de NP de diamètre fixé à 2,2 nm, par Plasma Enhanced CVD (700°C, sous méthane). Le fait remarquable réside dans la fraction de NTC semiconducteurs, de l'ordre de 90%, est supérieure à la valeur définie par la loi d'abondance naturelle : les auteurs suggèrent un facteur thermodynamique pour expliquer la formation préférentielle des NTC semiconducteurs vis-à-vis des NTC métalliques ou SCPG.

L'équipe de Joselevich<sup>16</sup> emploie le procédé, développé par Joselevich et Lieber<sup>182</sup>, de synthèse des NTC sur des substrats de saphir ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), à partir de NP d'oxyde de fer (diamètre : 3–5  $\mu$ m) par CCVD (800°C, sous mélange H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, avec préréduction sous Ar-H<sub>2</sub>). Le diamètre moyen des NTC est de l'ordre de 1 nm, valeur qui s'avère inférieure au diamètre des NP catalytiques ; certains NTC atteignent une longueur de 10  $\mu$ m. Les auteurs observent également l'orientation des NTC dans une direction privilégiée à la surface du substrat : ce phénomène est attribué à la présence de marches atomiques créées sur les faces vicinales de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Deux explications sont possibles : d'une part, la coordinence plus élevée en bord de marche favorise la présence de NP ; d'autre part, les interactions d'intensité élevée en bord de marche (de l'ordre de 50 eV.nm<sup>-1</sup>) sont aptes à imposer à un NTC une orientation selon ce bord de marche.

Ago *et al.*<sup>183</sup> étudient également la croissance de NTC monoparois par CCVD (900°C, sous mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>) à partir de NP de fer (diamètre initial de 4 nm) sur substrat de saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). L'étude réalisée met en évidence le fait que le diamètre des NTC, de l'ordre de 1 nm, est comparable à celui des NP catalytiques après recuit sous Ar à 900°C. Les auteurs observent également la forte orientation des NTC monoparois (longueur variant entre 1 et 100  $\mu$ m) sur les faces  $1\bar{1}02$  ou  $11\bar{2}0$  du saphir, selon les directions qui coïncident avec les axes cristallographiques de haute densité en atomes d'aluminium. Ce résultat suggère

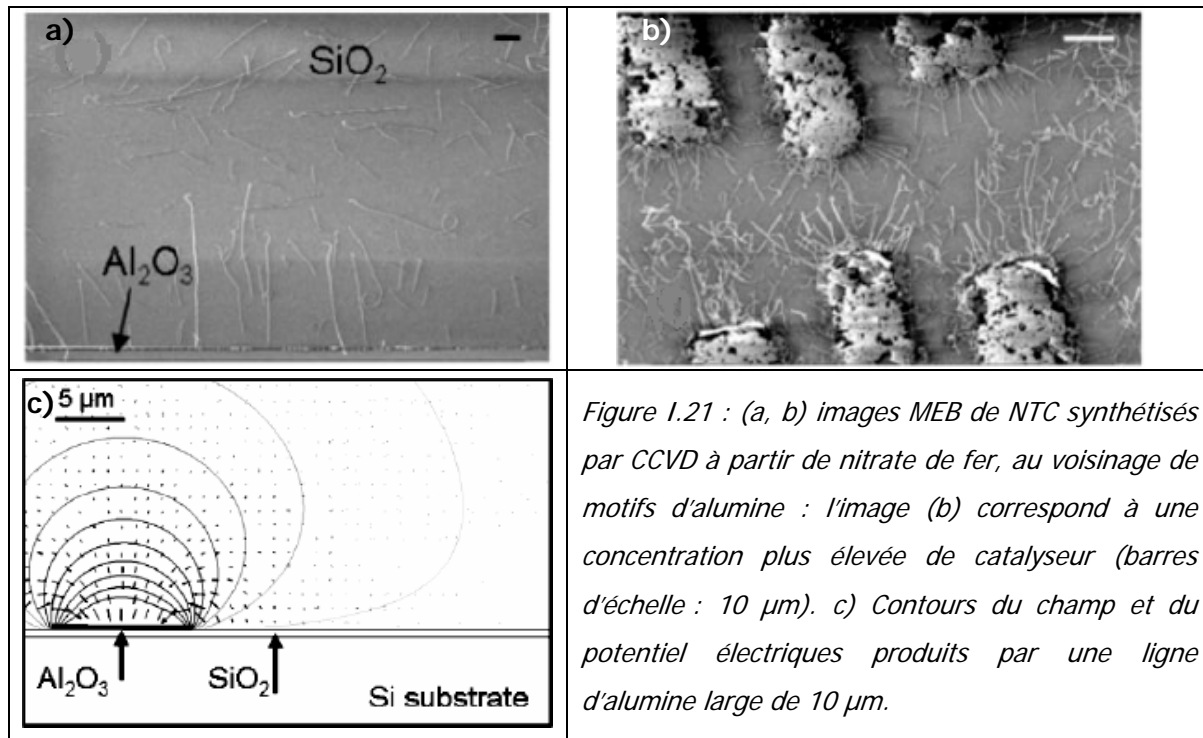


l'existence de fortes interactions entre les NTC et les atomes d'aluminium. De plus, il apparaît que la densité surfacique de NTC monoparois formés dépend de la nature cristallographique de la surface du substrat  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ces résultats peuvent être en partie corrélés à l'évolution du diamètre des NP lors de la montée en température sous Ar du traitement CCVD. En effet, il semble que la diffusion des NP dans le substrat, dont l'importance varie selon la face, provoquerait une diminution du diamètre des NP et de leur densité surfacique.

Par CCVD (900°C, sous mélange  $\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-CH}_4$ ), l'équipe de Zhou<sup>184</sup> rapporte la croissance de NTC monoparois à partir de NP de ferritine. Dans cette étude, il s'avère que la distribution en diamètre est étroite ( $1,34\pm 0,30$  nm) et centrée autour d'une valeur inférieure à celle des NP employées ( $2,88\pm 0,83$  nm, après calcination à 700°C). Les auteurs mettent également en évidence l'orientation des NTC sur les faces  $1\bar{1}02$  ou  $11\bar{2}0$  du substrat, selon des axes cristallographiques qui diffèrent toutefois de ceux déterminés par Ago *et al.*<sup>183</sup>. Leurs observations suggèrent finalement qu'une densité surfacique trop élevée de NP catalytiques (issues du recuit d'une couche mince de fer de 0,3 nm) ne favorise pas l'orientation des NTC, probablement parce la présence de NP limite l'interaction entre les NTC et le substrat.

Enfin, citons les travaux de Radu *et al.*<sup>185</sup> qui mettent en évidence la croissance par CCVD (900°C, sous mélange  $\text{H}_2\text{-CH}_4$ ) de NTC monoparois (diamètre compris entre 1 et 4 nm) à partir de sels de nitrate de fer déposés directement sur le substrat  $\text{SiO}_2(400\text{ nm})/\text{Si}$  par induction par centrifugation. Les auteurs observent également le phénomène d'orientation préférentielle des NTC en direction de motifs de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure I.21).

Les auteurs supposent que le phénomène est dû à l'apparition d'une densité surfacique de charges négatives de l'ordre de  $1.10^{12}$  C.cm<sup>-2</sup> au niveau des motifs de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en raison des températures relativement hautes et/ou du déséquilibre de charges à l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  : celles-ci provoquent la création de champs électriques d'environ  $0,1$  V.μm<sup>-1</sup>, qui sont aptes à provoquer l'alignement des NTC.



### ***b) Synthèse sur dépôts structurés***

La nanostructuration de ce type de catalyseur fait le plus souvent appel aux techniques de lithographie classiques.

D'après les travaux du groupe de Dai<sup>6,179,186</sup>, la lithographie électronique apparaît comme un moyen efficace pour réaliser des motifs de NP de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (diamètre inférieur à 3 nm) issues de différents précurseurs (ferritine, dendrimères, ou colloïdes de composés de fer). Si l'on considère l'étude de croissance localisée (traitement de CCVD décrit en p. 38) à partir de NP préparées à l'aide de dendrimères, un tiers des NTC monoparois obtenus par croissance localisée présentent des longueurs particulièrement importantes ( $> 500 \mu\text{m}$ ) et des structures en boucle, tandis que ceux de longueur plus faible (10  $\mu\text{m}$ ) sont rectilignes. Les auteurs dénombrent une moyenne de 1 à 5 NTC monoparois par motif, la dimension de motif étant comprise entre 100 nm et 3  $\mu\text{m}$ . Les mesures électriques sur 40 NTC isolés démontrent que les NTC monoparois suivent la « loi d'abondance naturelle » : 3,5%, 31% et 65,5% sont respectivement métalliques, semiconducteurs à petit gap (SCPG) et semiconducteurs.

L'équipe de J. Liu<sup>187,188</sup> utilise des catalyseurs de type polymère chargé en catalyseur : du nitrate de fer (III) complexé au sein de chaînes polymériques de polyméthylglutarimide, ou un copolymère dibloc polystyrène-b-polyferrocenysilane (PS-b-PFEMS). Après traitement

oxydant (UV sous ozone, calcination sous air à 700°C), ces systèmes déposés en couche mince sont aptes à produire des NP à base de fer d'un diamètre relativement uniforme fixé à 2 nm. Le traitement de CCVD (900°C, sous mélange H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>) comporte une étape de préréduction des NP et conduit à la formation de NTC monoparois en forte densité (20 par μm<sup>2</sup>) de diamètre proche de 1 nm. L'avantage de ces catalyseurs est leur compatibilité avec la technique de photolithographie (étapes de gravure de sous-couche de résine photosensible ou de lift-off) : les auteurs<sup>187</sup> décrivent ainsi la formation d'une moyenne de 15 NTC à partir d'îlots catalytiques larges de 900 nm.

La technique de synthèse de NP ancrées par lithographie proposée par Ishida *et al.*<sup>189</sup> offre un contrôle simultané du diamètre et de la position de NP de fer. En employant une résine électrosensible (p-methyl methylacetoxy calix-[6]-arene) mélangée à un composé organométallique (acétylacétonate de fer (III)), les auteurs produisent par lithographie électronique des motifs larges de 20 nm. Après un traitement adéquat (calcination à 400°C ou plasma O<sub>2</sub>), ces motifs sont transformés en NP de fer de diamètre contrôlable selon la teneur initiale en composé organométallique. Ainsi, par CCVD (750°C, sous éthanol), les auteurs obtiennent, à partir de NP de diamètre fixé à 1,7±0,6 nm, des NTC monoparois individuels, de diamètre contrôlé, égal à 1,3±0,4 nm, et de longueur comprise entre quelques dizaines de nm et 2 μm, avec un rendement faible toutefois (10%), (Figure I.22).

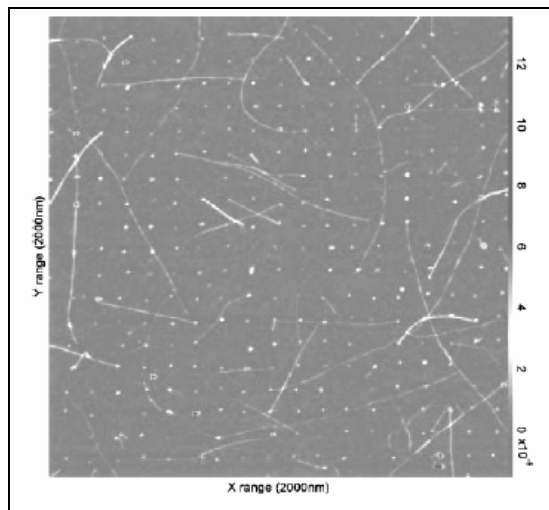


Figure I.22 : Image AFM de NTC synthétisés sur réseau de motifs catalytiques<sup>189</sup> (période fixée à 100 nm). Taille d'image : 2\*2 μm.

Le procédé de l'équipe de Z. Liu<sup>190</sup> favorise l'auto-assemblage de colloïdes de hydroxypolymère « Fe(OH)<sub>3</sub> » au niveau de sites spécifiques sur un substrat de Si : ces sites consistent en des groupements silanols formés au sein d'une couche auto-assemblée de molécules d'aminopropyltriméthoxysilane, au moyen de la technique de « scanning probe

oxidation ». Le traitement de CVD (900°C sous CH<sub>4</sub>, chauffage et refroidissement sous Ar) conduit à la formation de NTC monoparois (large distribution en diamètre centrée autour du diamètre de 1,9 nm) à partir des NP de diamètre compris dans la gamme 1 – 2 nm. Toutefois, le rendement de la synthèse demeure bas, en raison de l'interaction défavorable entre le silicium et les NP formées qui conduit à l'empoisonnement du catalyseur par formation de siliciure de fer).

La technique basée sur le "fast-heating" a été développée par l'équipe de Liu<sup>191,192,193</sup> : le principe est basé sur l'introduction rapide du substrat dans le four chaud, par simple déplacement mécanique. Le traitement de CCVD comporte une étape de préréduction et est effectuée à 900°C en présence de précurseurs carbonés de nature variable (mélange CO/H<sub>2</sub>, hydrocarbures, vapeur d'éthanol). De même, la composition des NP catalytiques préformées varie : Fe/Mo, Fe, ou Fe/Pt. Les auteurs emploient la photolithographie ou le tamponnage de manière indirecte pour mettre en forme les NP et rapportent la croissance de réseaux de NTC monoparois, avec gamme de diamètre généralement étendue (typiquement 0,8 – 2,5 nm), relativement rectilignes, bien que le diamètre initial des NP puisse varier selon le cas entre 1,3 et 4 nm. Le résultat majeur réside dans la longueur exceptionnelle des NTC, de l'ordre de 1 mm, voire 1 cm, associée une vitesse de croissance supérieure à 1 µm/s (Figure I.23). De plus, l'orientation des NTC monoparois semble préférentiellement fixée par le flux des gaz, de débit particulièrement élevé (typiquement 60 L/h). Le catalyseur pouvant être régénéré, les auteurs réalisent différentes architectures de réseaux de NTC monoparois croisés par application de CCVD au même substrat dans deux orientations différentes. Les auteurs interprètent leurs résultats par un mécanisme de croissance de type « kite-mécanism », qui apparaît comme une variante du mécanisme de croissance par le sommet. Dans le modèle proposé, le NTC monoparoi flotte dans le sens du flux, soulevé par les mouvements de convection présents dans le procédé de chauffe rapide ; la NP catalytique est fixée à l'extrémité libre du NTC monoparoi, dans les zones d'écoulement rapide du gaz, qui sont éloignées de la surface du substrat. Conformément à ce modèle, les auteurs montrent que le même résultat peut être obtenu sans fast heating : par exemple par l'application d'un champ électrique adéquat, qui éloigne l'extrémité du NTC de la surface du substrat.

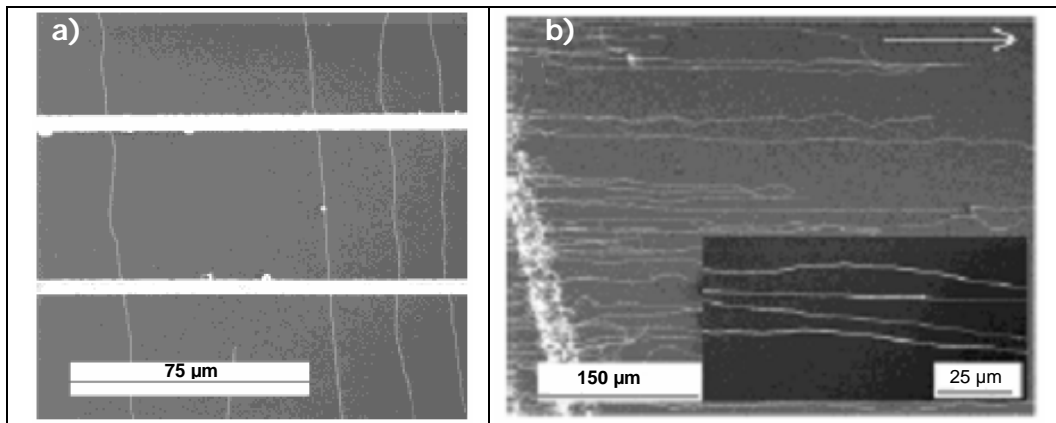


Figure 1.23 : a) Image MEB de NTC surplombant des tranchées ; b) NTC monoparois longs orientés dans le sens du flux gazeux (process "fast heating") avec NP Fe/Mo<sup>193</sup>.

Lieber *et al.*<sup>183</sup> décrivent une méthode de croissance localisée par CCVD (traitement décrit en p. 37) à partir NP d'oxyde de fer présynthétisées, mises en forme par lithographie électronique. L'étude expérimentale et théorique sur l'influence du champ électrique (2-4 V/ $\mu\text{m}$ ) sur l'orientation des NTC met en évidence deux facteurs limitants à l'effet du champ électrique : (a) l'agitation thermique d'autant plus néfaste que les NTC sont courts et de faible polarisabilité (ce point favorise la discrimination entre NTC semi-conducteurs et métalliques, ces derniers étant plus sensibles à l'influence du champ); (b) les interactions fortes existant entre les NTC et le substrat peuvent imposer aux NTC des configurations irrégulières.

#### I. 4. 2. 4. Traitements des NTC sur substrat

En raison du manque de sélectivité sur la nature des NTC produits par croissance localisée, des méthodes de modification des propriétés des NTC préalablement intégrés au sein d'un dispositif nanotechnologique peuvent constituer des solutions techniques :

- la destruction des NTC par oxydation sous air induite sous l'effet du passage de courant : cette méthode développée par IBM<sup>194</sup> permet l'élimination progressive des parois d'un NTC multiparois ou la décomposition sélective de NTC monoparois métalliques au sein d'un faisceau de NTC (en présence d'une grille électrostatique qui provoque la déplétion de porteurs au sein des NTC semiconducteurs);
- l'attaque chimique sélective des NTC monoparois métalliques par réaction contrôlée d'un agent diazonium<sup>195</sup> ou l'ablation sélective de NTC monoparois orientés selon la direction de polarisation de pulses de laser linéairement polarisés<sup>196</sup>.
- la fonctionnalisation des NTC pour modifier leur structure électronique et contrôler leurs propriétés de transport d'électron<sup>197,198</sup>.
- Les longueurs des NTC sont au besoin raccourcies par effet d'une décharge électrique

sous dioxygène, notamment pour l'application d'imagerie AFM ou de lithographie à sonde<sup>148</sup>.

On notera que ces étapes de purification apparaissent comme des outils compatibles avec les procédés de manipulation post-synthèse.

#### **I. 4. 2. 5. Bilan**

Le développement des voies de synthèse sur dépôt de matériau catalytique souligne plusieurs faits essentiels. Ainsi, les couches minces de catalyseurs supportés présentent une haute activité catalytique, qui conduit à la formation de film plus ou moins denses de NTC, individuels ou en faisceaux. De plus, un traitement CCVD approprié permet de produire sélectivement des NTC monoparois, à partir de couches minces métalliques, même en l'absence de support. Enfin, il est établi que l'utilisation d'un dépôt de NP préformées non supportées permet un contrôle précis du diamètre des NTC monoparois, pour un traitement de CVD adéquat.

L'emploi de techniques de structuration (lithographies classiques ou alternatives) pour la mise en forme du matériau catalytique convient pour la croissance localisée de NTC monoparois. De plus, il apparaît envisageable d'exploiter, voire de modifier les caractéristiques et les performances des catalyseurs, au moyen de la structuration :

- le diamètre des NP peut être contrôlé par le biais de la nanostructuration, jusqu'à la dimension ultime de 2 nm, proche de la dimension accessible par les voies de synthèse de NP. Il en résulte un contrôle du diamètre des NTC, voire de leurs caractéristiques électriques, suivant le procédé de CCVD.
- la densité surfacique des NTC monoparois produits est un paramètre qui s'avère contrôlable par la distance entre NP actives, ainsi que par le traitement de CCVD ;
- de même, la longueur des NTC isolés (10  $\mu\text{m}$  – 1 mm) apparaît non seulement comme une grandeur dépendante du traitement de CCVD mais aussi de la mise en forme du substrat lui-même.

Les méthodes de croissance localisée sont également associées à des stratégies d'orientation des NTC monoparois : l'effet directionnel du catalyseur, l'influence de la direction du flux gazeux, l'orientation sous champ électrique. L'efficacité du contrôle dépend de manière générale des caractéristiques de la population de NTC présents (notamment leur densité surfacique et leur longueur).

Enfin, le traitement post-synthèse doit être considéré dans les performances globales de la croissance localisée : la modification des propriétés des NTC sur substrat constitue un

atout pour étendre les applications possibles de la croissance localisée.

### **I. 4. 3. Conclusions**

De la mise en perspective des diverses voies développées pour l'intégration des NTC (manipulation post-synthèse ou croissance localisée), il ressort des progrès majeurs, ainsi que certains verrous notables.

Tout d'abord, la présence en des sites définis de NTC monoparois individuels est acquise par le contrôle des techniques de structuration à l'échelle micrométrique voire nanométrique (patterning), appliquées aux NTC eux-mêmes (dépôt contrôlé) ou aux NP catalytiques employées pour la synthèse des NTC. L'intégration des NTC monoparois est essentiellement envisagée par le biais des techniques de lithographie classique, qui sont actuellement les seules à permettre le patterning, de manière souple, vis-à-vis des structures intégrant des dispositifs nanotechnologiques (ex : micro-/nanoélectrodes), avec une précision ultime.

Soulignons que le caractère individuel des NTC constitue un critère important : d'une part afin d'exploiter les propriétés individuel d'un NTC ; d'autre part pour envisager des stratégies d'orientation. Or, quelle que soit l'approche d'intégration employée, les forces d'interaction entre NTC (enchevêtrement) ou entre un NTC et le substrat constituent les obstacles majeurs dans l'objectif de les orienter. Les méthodes d'orientation des NTC les plus avancées reposent sur la fonctionnalisation de surface, les techniques de transfert ou l'emploi de forces électriques, cette dernière méthode étant la seule qui soit communément employée pour les deux approches d'intégration.

Globalement, le contrôle précis des propriétés des NTC (diamètre, longueur, propriétés électriques ou mécaniques) peut être effectué au moyen des étapes de purification antérieures ou postérieures à l'intégration. Néanmoins, la plupart de ces paramètres dépendent des performances de la synthèse de NTC : pour cette raison, l'approche par croissance localisée présente l'avantage d'être une méthode simple, située en amont de certaines problématiques d'intégration. Cet avantage est contre-balançé par le traitement thermique de CCVD, qui tend limiter cette approche à certaines applications. Par opposition, la manipulation possède l'avantage spécifique d'être réalisable à température ambiante, au-delà de la possibilité d'effectuer un tri préalable à l'intégration.

Il ressort des travaux réalisés que les deux approches d'intégration ouvrent des horizons pour le développement pour les procédés grande échelle. Malgré tout, un verrou majeur demeure, qui concerne le contrôle de la structure (hélicité) des NTC intégrés : parce que ce verrou se situe au niveau de la synthèse des NTC, il s'applique aux deux voies d'intégration

possibles. L'approche multi-étapes post-synthèse promet une meilleure maîtrise de cet aspect, néanmoins les résultats récemment acquis dans le domaine de la croissance localisée suggèrent la possibilité de surmonter cet obstacle ultime.



## I. 5. Stratégie d'intégration des NTC par croissance localisée

### I. 5. 1. Objectifs

Nos travaux sont centrés sur la croissance localisée de NTC par CCVD sur substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , dans la perspective d'intégration dans de dispositifs.

Nos buts principaux seront :

- la croissance localisée de NTC **individuels**. Autrement dit, la formation de faisceaux de NTC sera limitée, principalement par la combinaison raisonnée des techniques de structuration du catalyseur et des paramètres du traitement CCVD. Le but ultime consiste à produire des NTC **isolés**, c'est-à-dire sans interaction quelconque avec des NTC voisins.
- la **localisation** des NTC par rapport aux structures intégrant des dispositifs.

Nous tenterons de développer plusieurs voies de croissance localisée pour atteindre ces objectifs.

### I. 5. 2. Stratégie

Le méthane a été choisi comme source de carbone en raison de ses bonnes performances pour la formation sélective de NTC, minimisant la formation d'autres espèces carbonées indésirables. Cependant, cela impose des traitements de CCVD à des températures relativement élevées ( $1000^\circ\text{C}$ ). Bien que l'objectif ultime soit de synthétiser les NTC à la température la plus basse possible, de manière à pouvoir exploiter cette technique dans les filières technologiques classiques de silicium, cela nous a semblé un choix raisonnable permettant d'explorer le potentiel de la croissance localisée avant de l'étendre éventuellement à des gaz carbonés de plus basse température de décomposition.

Le choix de la phase active pour la formation des NTC a porté sur le cobalt. La première partie des travaux consistera à étudier la synthèse de NTC à partir de NP de cobalt produites selon trois modes :

- formation in situ de NP sur support oxyde, à partir d'une solution solide d'oxyde ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ) ;
- NP préformées par voie chimique, stabilisées en suspension, déposées directement sur le substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ;
- formation de NP à partir d'une couche mince métallique également déposée sur le substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

La formation des NTC à partir de ces différents catalyseurs sera, dans chaque cas, tout d'abord étudiée sans tentative de structuration, afin de déterminer leur potentiel en termes de quantité et de qualité des NTC produits.

En fonction de l'état physique du précurseur catalytique (solide ou en suspension), nous développerons le mode de structuration adapté. Il est impératif d'envisager une voie technologique à haute précision, compatible avec les filières technologiques existantes : la lithographie électronique. Cette technique de structuration sera dédiée à la mise en forme des couches minces de cobalt. Toutefois, les critères de rapidité et de simplicité de mise en oeuvre, de bas coût, exigent également le développement d'une voie alternative : notre choix portera sur le tamponnage, technique dite de lithographie douce. Le tamponnage sera développé dans le but de produire des motifs micrométriques des deux types de catalyseur suivants : la solution solide d'oxyde  $Mg_{1-x}Co_xO$  préparée à partir d'une solution polymérique de précurseurs inorganiques et les NP de cobalt mises en suspension.

La mise en forme du dépôt catalytique à l'échelle micrométrique, voire nanométrique, permettra l'étude des performances des traitements de CCVD sur des motifs catalytiques organisés, en termes (i) de densité surfacique et (ii) de niveau d'organisation des NTC en l'absence de l'emploi de méthodes d'orientation. L'un des objets de l'étude sera d'estimer l'influence de la réduction de l'échelle caractéristique du catalyseur induite par la structuration, par rapport aux matériaux non structurés, sur la formation des NTC.



## II. Croissance localisée de nanotubes de carbone à partir d'une solution solide d'oxydes $Mg_{1-x}Co_xO$

---

<b>II. 1. Elaboration de couches minces de <math>Mg_{1-x}Co_xO</math> par voie sol-gel .....</b>	<b>51</b>
II. 1. 1. $Mg_{1-x}Co_xO$ – catalyseur pour la synthèse de NTC monoparois et biparois.....	51
II. 1. 2. Préparation d'un sol précurseur de $Mg_{1-x}Co_xO$ - étude de sa calcination.....	52
II. 1. 3. Dépôt de couche mince de $Mg_{1-x}Co_xO$ .....	53
II. 1. 3. 1. Dépôt par trempage-retrait .....	53
II. 1. 3. 2. Dépôt par centrifugation .....	56
II. 1. 4. Conclusions .....	60
<b>II. 2. Structuration de <math>Mg_{1-x}Co_xO</math> par lithographie douce .....</b>	<b>62</b>
II. 2. 1. Fonctionnalisation de la surface du timbre de PDMS.....	63
II. 2. 2. Encreage du timbre .....	64
II. 2. 3. Conception du timbre PDMS.....	65
II. 2. 4. Opération de tamponnage .....	69
II. 2. 4. 1. Protocole A : encreage par centrifugation - tamponnage manuel avec timbre classique .....	69
II. 2. 4. 2. Protocole B : encreage par écoulement de lubrification - tamponnage manuel avec timbre renforcé .....	80
II. 2. 5. Conclusions .....	86
<b>II. 3. Croissance de NTC sur <math>Mg_{1-x}Co_xO</math> .....</b>	<b>89</b>
II. 3. 1. Comparaison : CCVD sur couche mince et sur poudre. ....	89
II. 3. 2. Croissance sur couches minces de $Mg_{1-x}Co_xO$ .....	90
II. 3. 2. 1. Influence de la nature du gaz .....	90
II. 3. 2. 2. Influence de la température - CCVD à 850°C .....	94
II. 3. 2. 3. Conclusions .....	97
II. 3. 3. Croissance sur structures de $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ micrométriques produites par tamponnage .	98
II. 3. 4. Four à rayonnement.....	107
<b>II. 4. Conclusions et perspectives .....</b>	<b>110</b>

---

Dans la perspective de croissance localisée sur catalyseur supporté, nous étudierons la synthèse de NTC monoparois par CCVD selon une méthode développée par l'équipe NNC du CIRIMAT dont le principe repose sur la synthèse in situ de nanoparticules catalytiques à partir d'une solution solide d'oxydes<sup>25</sup>. Ce thème s'inscrit dans la poursuite de travaux réalisés au sein de cette équipe<sup>199</sup>, principalement sur la croissance de NTC à partir de dépôt de poudre de solution solide d'oxydes ou de couches minces de sels métalliques Co et Mo, travaux qui avaient amorcé le développement de la voie sol-gel.

Les travaux décrits porteront en premier lieu sur la mise en forme de la solution solide d'oxydes  $Mg_{1-x}Co_xO$ . Dans ce cadre, nous décrirons tout d'abord les protocoles développés pour préparer des couches minces de solution solide d'oxydes par voie sol-gel. La production de motifs de matériau catalytique par tamponnage constituera le thème de la deuxième partie de ce chapitre. Ensuite, nous tenterons de déterminer les conditions opératoires adéquates pour la synthèse de NTC à partir des couches minces de solution solide d'oxydes. Cette étude préliminaire permettra d'envisager finalement la croissance de NTC sur des motifs catalytiques de  $Mg_{1-x}Co_xO$  produits par tamponnage.

## II. 1. Elaboration de couches minces de $Mg_{1-x}Co_xO$ par voie sol-gel

La mise en forme du catalyseur repose sur un procédé d'élaboration par voie sol-gel. La réalisation de couches minces de  $Mg_{1-x}Co_xO$  consiste donc principalement en la mise en forme d'une phase précurseur liquide, nommée **sol**. Un traitement thermique adéquat permet ensuite de convertir le sol en la phase d'oxyde désirée.

### II. 1. 1. $Mg_{1-x}Co_xO$ – catalyseur pour la synthèse de NTC monoparois et biparois

Les solutions solides d'oxydes de type  $Mg_{1-x}M_xO$  conduisent par réduction sélective à la formation in situ de particules métalliques, de diamètre nanométrique, à la surface des grains d'oxyde :  $M^{II} \rightarrow M$ . Suivant le procédé développé initialement au CIRIMAT<sup>200</sup>, les solutions solides  $Mg_{1-x}Co_xO$  sont préparées au moyen de la méthode de Kingsley et Patil<sup>201,202</sup>, dite de combustion nitrate-urée à partir d'un mélange de sels métalliques et d'urée, qui permet de produire une poudre de solution solide poreuse, à grains submicrométriques. La réduction sous atmosphère  $H_2-CH_4$  (18 %mol.  $CH_4$ ) à  $1000^\circ C$  d'une poudre  $Mg_{0,9}Co_{0,1}O$  conduit à l'obtention d'une poudre composite NTC-Co-MgO caractérisée par une fraction de NTC monoparois ou biparois ( $1 < \varnothing_{NTC} < 4$  nm) supérieure à 75%. La nature de la matrice MgO possède un rôle important dans la synthèse catalysée de NTC, en raison de son acidité de Lewis<sup>203</sup>.

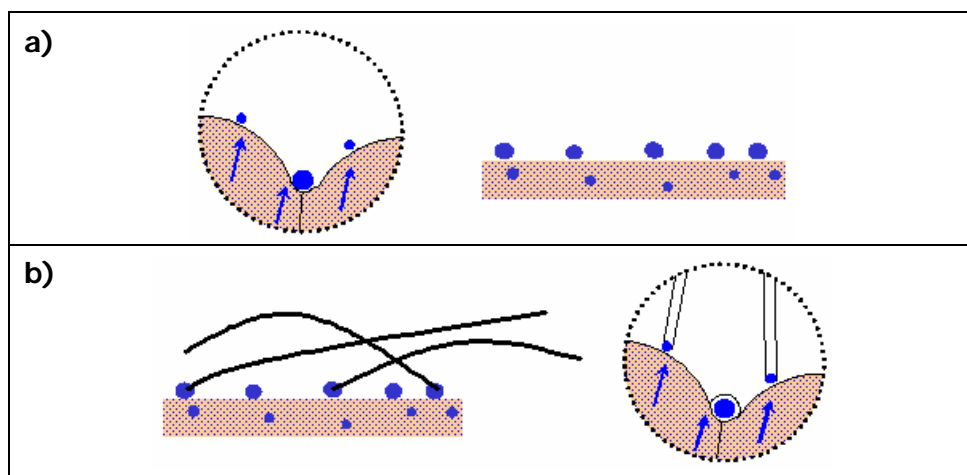


Figure II.1 : Schéma des étapes de CCVD (illustration inspirée de la réf. 204) :  
 a) formation in situ de NP Co par réduction de  $Co^{II}$  ; b) formation des NTC.

Le processus proposé par Peigney<sup>204</sup> pour la formation de NTC est le suivant (Figure II.1) :

- la réduction du cobalt (II) conduit à la formation de NP de cobalt (0) à la surface des grains, qui sont stabilisées par l'interaction entre le cobalt et le support. La diffusion de matière étant plus importante aux joints de grains, la formation de NP de cobalt de diamètre plus important est favorisée au niveau des joints de grain (Figure II.1 b).
- la croissance de NTC est favorisée pour un diamètre de NP de cobalt suffisamment faible : au-delà de 5 nm, dans le modèle dit de Yarmulke<sup>23</sup>, l'encapsulation de la NP dans une coque graphitique est défavorisée (Figure II.1 c).

### II. 1. 2. Préparation d'un sol précurseur de $Mg_{1-x}Co_xO$ - étude de sa calcination

Le principe de la voie sol-gel repose sur la préparation d'un sol, c'est-à-dire une solution précurseur d'oxyde dans laquelle les espèces métalliques sous forme cationique sont distribuées aléatoirement le long de chaînes de polymères organiques, par les phénomènes de chélation et d'encapsulation de ces cations.

Dans la suite, nous utiliserons les notations suivantes pour caractériser les sols préparés : la concentration globale en cations de cobalt et de magnésium **C** (mole/l) ; la viscosité dynamique  $\eta$  (mPa.s) ; le rapport molaire, noté **R**.

Notre étude porte sur le système  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  dont les performances catalytiques sont connues pour favoriser la croissance de NTC monoparois et biparois.

Des travaux réalisés auparavant au CIRIMAT démontrent qu'une poudre de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  synthétisée par voie sol-gel cristallise dans le système cubique à faces centrées<sup>199</sup>. Nous complétons ces travaux en étudiant les caractéristiques de l'étape de calcination du sol.

Un sol précurseur de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  (**C** = 0,2 M,  $\eta$  = 30 mPa.s, **R** = 5) est préparé suivant le mode décrit en Annexe C. 2 puis séché à 160°C pendant une nuit afin d'obtenir une phase xérogel. Ce xérogel est soumis à une analyse thermogravimétrique (ATG) sous air, sous une rampe de chauffage de 60°C/h.

Les résultats de l'ATG démontrent que la perte de masse est importante et est achevée dès 520°C (Figure II.2). La première perte, observée dès la température ambiante, correspond au départ des molécules d'eau de réhydratation du xérogel, et se stabilise avant 120°C. La décomposition des éléments organiques, par dégagement d'oxydes d'azote  $NO_x$  et d'oxyde de carbone  $CO_x$ , se déroule entre 200 et 520°C.

Le résidu de matière obtenu au terme du traitement thermique représente 3% environ. L'analyse de ce résidu ne révèle pas la présence d'une quantité significative de carbone.

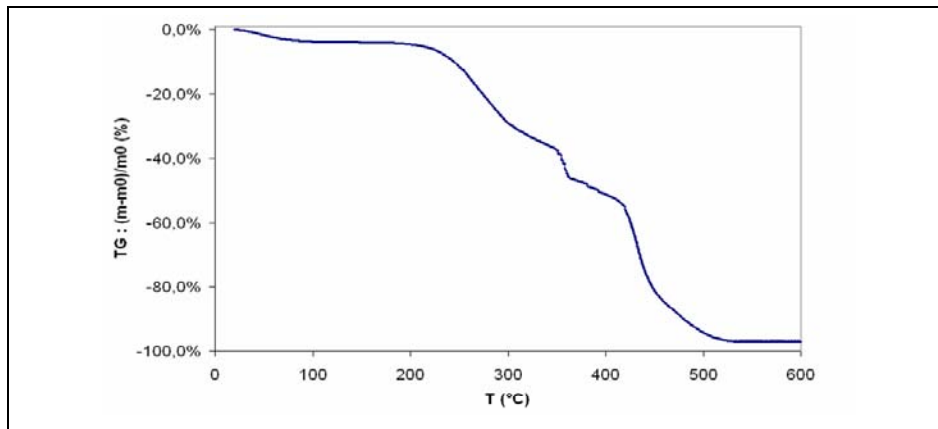


Figure II.2 : Profil ATG sous air pratiqué sur xérogel, conduisant à la formation de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ .

Pour une poudre de solution solide préparée à partir de ce sol calciné à 550°C, la mesure par B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) indique une surface spécifique de 75 m<sup>2</sup>/g qui s'avère donc comparable à celles des poudres obtenues par la voie de combustion uréique<sup>200,205</sup>.

En conclusion, notre étude du mode de préparation de la poudre de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  permet de valider le procédé sol-gel pour la production de la phase désirée. Les faits expérimentaux réunis permettent d'affirmer que la calcination sous air à 550°C conduit à l'obtention d'une poudre de solution solide d'oxydes de phase cristalline et de surface spécifique semblables à celles des poudres connues (préparées par la méthode de combustion nitrate-urée).

### II. 1. 3. Dépôt de couche mince de $Mg_{1-x}Co_xO$

Cette partie de l'étude a pour but de développer un protocole de préparation de couches minces de  $Mg_{1-x}Co_xO$ . Les travaux se diviseront en deux parties : une étude reposant sur l'emploi de la technique du trempage-retrait puis une étude complète concernant l'usage de l'enduction par centrifugation.

#### II. 1. 3. 1. Dépôt par trempage-retrait

Les substrats consistent en des plaquettes de silicium oxydé  $SiO_2(160\text{ nm})/Si$  d'une largeur de 4 mm et comportant plusieurs unités de 4\*4 mm prédécoupées au verso. Ces substrats sont nettoyés selon le protocole standard puis stockés hermétiquement jusqu'à l'étape de dépôt.



Le sol employé pour préparer des couches minces possèdent les caractéristiques suivantes : **C** = 0,2 M, avec un rapport **R** égal à 5. Ce sol est déposé sur les substrats par trempage-retrait, pour différentes valeurs de viscosité  $\eta$  comprise entre 30 et 60 mPa.s, à des vitesses de retrait comprises dans la gamme **U** = 1 - 2 cm/min.

Au terme de ce dépôt, on procède au traitement de calcination (de la température ambiante à 550°C) qui conduit à l'obtention des couches minces d'oxyde.

### Résultats et discussion

Les couches révèlent à l'examen optique de nombreuses fissures néanmoins, les couches possèdent une parfaite adhésion au substrat.

Les outils de caractérisation, en particulier le MEB, exigent de disposer d'échantillons de dimension 4\*4 mm. Ceux-ci sont finalement obtenus après clivage des substrats prédécoupés. En raison de la bonne adhésion des couches minces et leur tenue mécanique, cette opération ne crée pas de dommages en leur sein.

Les épaisseurs des couches d'oxyde sont estimées à l'aide d'un profilomètre de surface. Dans ce but, il est nécessaire de dissoudre une partie de la couche mince dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M. L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau II.1.

La mesure par profilométrie de surface présente une incertitude élevée notamment à cause de la rugosité importante des couches d'oxyde. L'analyse des profils mesurés permet d'affirmer que la totalité des couches minces d'oxydes possèdent des épaisseurs supérieures à 150 nm.

Tableau II.1 : Couches minces d'oxyde obtenues par calcination de sol déposé par trempage-retrait.

Viscosité $\eta$ (mPa.s)	Vitesse de retrait U (cm/min)	Notation	Epaisseur $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ mesurée (nm)	Remarques
30	1,92	CM- $\eta$ 30+	190±40	Fissures
30	1,16	CM- $\eta$ 30-	250±10	Fissures
40	1,92	CM- $\eta$ 40+	225±25	Fissures
40	1,16	CM- $\eta$ 40-	210±10	Fissures
60	1,92	CM- $\eta$ 60+	-	Fissures
60	1,16	CM- $\eta$ 60-	-	Fissures

Nous avons procédé à l'examen des couches minces d'oxyde par microscopie électronique. Si nous prenons pour exemple la couche mince **CM- $\eta$ 40-**, on constate nettement la présence de fissures (Figure II.3 a). Au sein de ces fissures qui atteignent une

taille micrométrique, la surface du substrat tend à être révélée. Au niveau des larges zones homogènes d'oxyde, nous observons une morphologie de film dense, à petits grains dont le diamètre moyen est de l'ordre de 20 nm (Figure II.3 b).

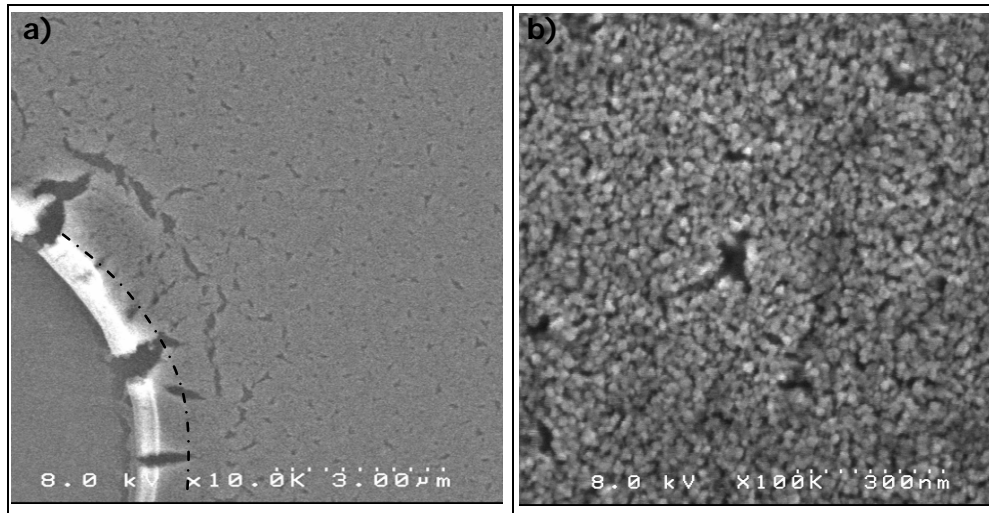


Figure II.3 : Image MEB d'une couche mince de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  obtenue par la calcination d'un sol ( $C = 0,2 M$ ,  $R = 5$ ,  $\eta = 40 \text{ mPa.s}$ ) déposé par trempage-retrait à la vitesse  $U = 1,16 \text{ cm/min}$  : (a) vue d'un bord de fissure (délimité par traits en pointillé) ; (b) morphologie des grains d'oxyde.

L'enduction par trempage-retrait dans la gamme de vitesse  $U$  choisie conduit à des dépôts fissurés en raison de leur épaisseur importante, supérieure à 150 nm. A partir des sols préparés, il apparaît difficile d'obtenir des épaisseurs sensiblement plus faibles avec le matériel employé pour le trempage-retrait car la vitesse minimale de dépôt est fixée à 1 cm/min.

Toutefois notons que le dépôt de sol est possible pour une vitesse  $U = 1,16 \text{ cm/min}$ . D'après la loi empirique de Daoud et Williams (cf. Annexe C.3), nous déduisons par approximation (en faisant l'hypothèse que la tension de surface du sol est égale à  $10 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) une borne supérieure à la valeur de l'angle de contact  $\theta$  du sol avec le substrat  $SiO_2/Si$  :  $\theta < 6^\circ$ . Nous concluons ainsi au bon mouillage des sols à la surface du substrat.

En conclusion, le dépôt de trempage par retrait convient au dépôt de couches minces d'oxyde préparées par voie sol-gel. Nos essais ont permis la réalisation de couches minces d'épaisseur comprise entre 190 et 250 nm environ, sur lesquelles on constate la présence de nombreuses fissures.

La flexibilité du procédé de dépôt permet potentiellement de diminuer l'épaisseur du dépôt de sol par le choix des paramètres de préparation des sols. Nous n'avons pas réalisé d'étude dans ce sens, et plutôt choisi de privilégier la méthode de dépôt par centrifugation.

### II. 1. 3. 2. Dépôt par centrifugation

L'enduction par centrifugation est employée pour produire des couches minces de sol sur les substrats du type décrit en partie précédente. De plus, dans ce cas-ci, les substrats préalablement nettoyés selon le mode standard sont soumis à un traitement RT2 (bain sulfochromique) de 30s. Le traitement de surface RT2 a non seulement pour objectif d'éliminer les impuretés organiques éventuellement présentes à la surface des substrats mais également de développer l'hydrophilie de la surface de  $SiO_2$ .

Les sols préparés pour obtenir des couches d'oxyde  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  possèdent les caractéristiques présentées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Viscosité ( $\eta$ ) et rapport ( $R$ ) des sols précurseurs de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ .

C (mol/l)	R	$\eta$ (mPa.s)
0,1 M	10	20
0,4 M	3	25
0,9 M	3	40

Le rapport **R** est élevée pour le sol de concentration **C** = 0,1 M car la teneur en agent polymérisant est maintenue à un niveau suffisant : d'une part pour atteindre une viscosité comparable aux autres sols ; d'autre part afin de s'assurer de la bonne dispersion des cations au sein des chaînes polymériques formées.

Le dépôt de couche mince de sol est effectuée par centrifugation, dans les conditions suivantes :  $\omega = 5000$  tpm/s,  $\omega = 3000$  tpm,  $t_r = 30$  s.

Après la calcination des couches mince de sol et le clivage des substrats prédécoupés, qui conduit à l'obtention d'échantillons  $4 \times 4$  mm<sup>2</sup>, il est possible de caractériser les couches minces d'oxyde, notées **CM-C** lorsqu'elles sont issues du traitement d'un sol de concentration **C**.

### Résultats et discussion

Les couches d'oxyde finalement obtenues sont toutes particulièrement adhérentes au substrat. On constate l'apparition de fissures au sein des couches **CM-0,4** et **CM-0,9** : le nombre de fissures est sensiblement identique pour ces épaisseurs (respectivement 125 et 475 nm), comme le suggèrent les images de microscopie optique (Figure II.4, a et b). Il apparaît nettement que les fissures tendent à révéler le substrat, conformément aux

observations réalisées sur les couches minces préparées par trempage-retrait. La couche **CM-0,1** se distingue par son homogénéité et l'absence totale de fissures (Figure II.4 c).

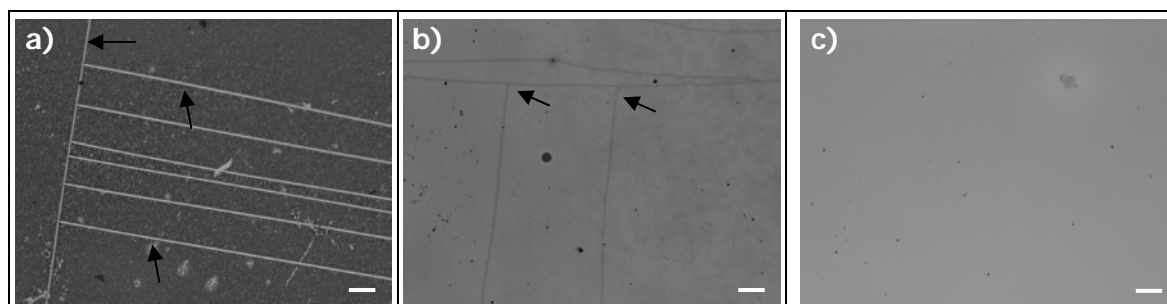


Figure II.4 : Images de microscopie optique des couches minces d'oxyde  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  préparées par calcination des sols déposés par centrifugation : a)  $C = 0,9 M$  ; b)  $C = 0,4 M$  ; c)  $C = 0,1 M$ . Barres d'échelle :  $100 \mu m$ . Les lignes régulières (claires ou sombres) visibles sur les figures (a) et (b) correspondent à des fissures (indiquées par des flèches).

Les épaisseurs des couches déposées sont évaluées par profilométrie de surface après chaque étape : séchage et calcination de la couche mince de sol ; la caractérisation du dépôt d'oxyde nécessite la dissolution d'une partie de la couche dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M. Les épaisseurs de sol déposé sont comprises entre 900 et 5500 nm, tandis que les couches finales d'oxyde  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  sont incluses dans la gamme 50–400 nm (Tableau II.3). La forte dispersion des mesures réalisées sur la couche **CM-0,9** peut s'expliquer par la présence importante de défauts (notamment des fissures).

Tableau II.3 : Evolution des épaisseurs de sol après séchage  $e_{sol}$  et calcination  $e_{ox}$  en fonction de la concentration du sol  $C$ .

$C$ (mol/l)	R	$e_{sol}$ (nm)	$e_{ox}$ (nm)
0,1	10	$920 \pm 10$	$50 \pm 10$
0,4	3	$1560 \pm 10$	$125 \pm 10$
0,9	3	$5060 \pm 15$	$475 \pm 140$

Il ressort de nos observations que les fissures sont générées dans une couche d'oxyde lorsque son épaisseur est supérieure à une épaisseur critique, notée  $e_{oxc}$ , qui est comprise entre 50 et 125 nm. Ce résultat est conforme avec les observations présentées en partie précédente (II.1.3.i), sur les couches minces d'épaisseur supérieure à 150 nm. L'épaisseur critique correspond à un seuil au-delà duquel la perte de matière provoquée par l'étape de calcination conduit à l'apparition de fissures.

En raison de leur épaisseur située dans la gamme inférieure à 150 nm, les couches d'oxyde **CM-0,4** et **CM-0,1** font l'objet particulier de notre attention : l'examen par MEB des caractéristiques microstructurales de ces couches d'oxyde est présenté en Figure II.5.

La couche **CM-0,4** (Figure II.5 a), d'épaisseur 125 nm, se caractérise par une forte compacité et des grains de petit diamètre (20 nm). On note néanmoins la présence d'inhomogénéités, de largeur inférieure à 500 nm, sous la forme de zones sombres sur la Figure II.5 a. La nature de ces inhomogénéités demeure indéterminée mais nous supposons qu'il s'agit de zones de dépôt d'épaisseur particulièrement faible. Sur la Figure II.5 b et l'agrandissement correspondant, on observe la même couche mince de profil : l'épaisseur correspond typiquement à 4-5 grains, soit une valeur de l'ordre de 80 - 100 nm.

La couche **CM-0,1** possède les caractéristiques suivantes (Figure II.5 d) : une forte compacité, la présence d'inhomogénéités comparables à celles observées sur la couche **CM-0,4**, et finalement une taille moyenne de grains de l'ordre de 30 nm. La Figure II.5 e nous renseigne sur le profil de la couche mince : l'épaisseur du film est comparable au diamètre d'un grain (30 nm environ).

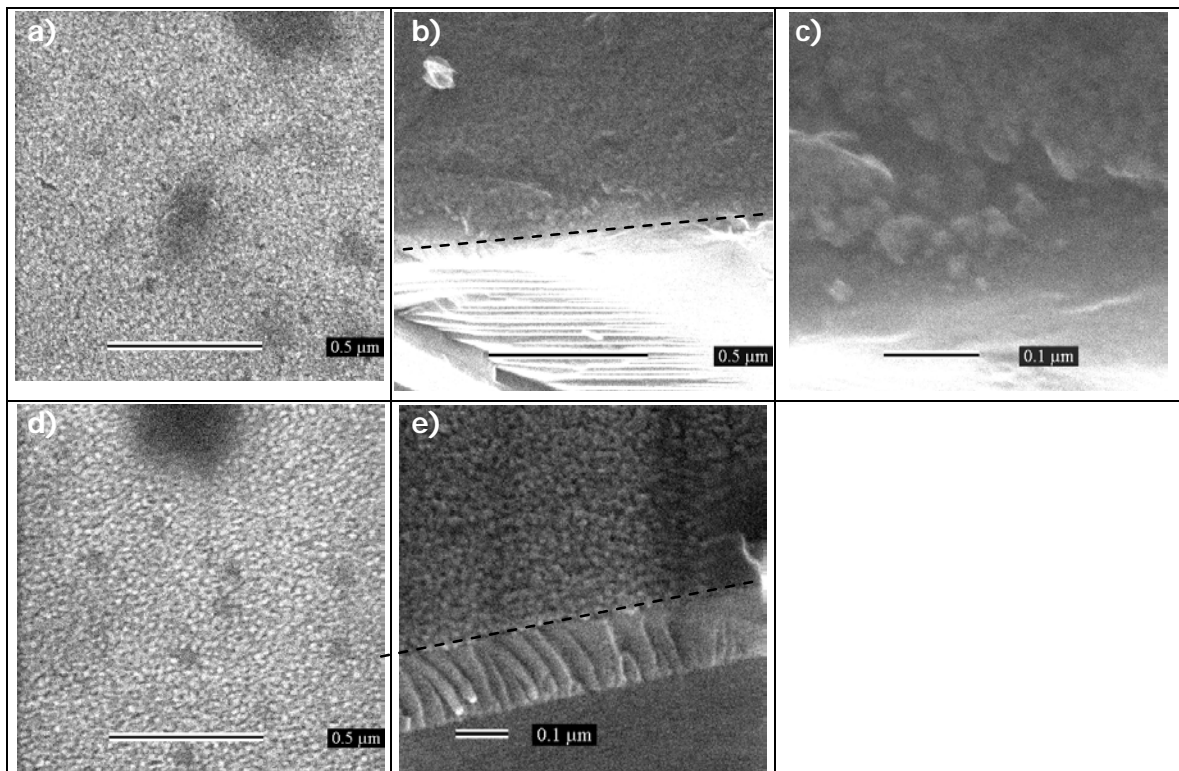


Figure II.5 : Images MEB (200 kV) : morphologie des couches de sol après calcination. Vues (a) de face et (b) de profil de **CM-0,4** ; c) est un agrandissement de (b). Vues (d) de face et (e) de profil de **CM-0,1**. Les profils sont réalisés avec une inclinaison de 40°; la ligne hachurée indique la couche mince au niveau supérieur et le substrat clivé au niveau inférieur.

Les estimations réalisées localement au moyen de l'observation MEB des couches **CM-0,1** et **CM-0,4** sont systématiquement inférieures aux résultats de mesure par profilométrie de surface. Dans la mesure où l'échantillonnage au cours de l'observation MEB ne permet pas de tirer de conclusions sur les caractéristiques de l'ensemble de l'échantillon, nous retiendrons la profilométrie de surface comme méthode d'estimation de l'épaisseur des couches minces, pour la suite de notre étude.

### **Contraintes dans les couches minces $Mg_{1-x}Co_xO$ préparées par voie sol-gel**

Nous proposons ici une discussion générale pour décrire le comportement mécanique des couches minces d'oxyde, ainsi que le processus d'apparition des fissures.

Au cours du procédé (séchage, calcination), des contraintes apparaissent au sein de la phase cristallisée de  $Mg_{1-x}Co_xO$  en couche mince. On distingue principalement :

- les contraintes intrinsèques de la couche, liées à sa microstructure (dynamique des joints de grain), qui peuvent en partie être spécifiquement dues au procédé sol-gel (évaporation du solvant, départ d'espèces gazeuses);
- les contraintes extrinsèques qui sont principalement générées par la présence du substrat<sup>206</sup>.

Tous ces processus sont de nature complexe et se mettent en place simultanément lors de la calcination. Toutefois, il est admis que les méthodes d'élaboration de couches minces à partir d'un dépôt en solution, telles que la voie sol-gel, ne génèrent pas de contraintes intrinsèques<sup>207</sup>. Ainsi seules les contraintes dues à la présence du substrat sont considérées pour les couches minces préparées par voie sol-gel.

Au cours de la calcination, des contraintes de compression sont générées par l'expansion volumique due au départ des espèces volatiles issues de la décomposition exothermique. Toutefois les effets sont minimisés par le choix d'un traitement thermique à dynamique lente qui permet de contrôler leur vitesse de transport à travers la couche d'oxyde. En revanche, la contraction du volume de la couche mince dû à la perte de la matière organique constitue une source importante de contraintes en la présence d'un substrat. En effet, en raison de l'adhérence de la couche au substrat, la réorganisation de la matière est surtout permise dans la direction de l'épaisseur : ceci provoque l'apparition de contraintes de tension ainsi que la formation de fissures au sein de la couche, dans le plan du substrat. Fontaine<sup>208</sup> constate la nette corrélation entre la température de décomposition des composés organiques et la température d'apparition des fissures (entre 400 et 450°C)

au sein des couches d'oxyde d'épaisseur supérieure à une épaisseur critique : ces observations expliquent le choix d'un palier de 2 h à 400°C lors du traitement de calcination. Nos observations mettent en évidence le fait d'une part que la couche d'oxyde présente une bonne adhérence au substrat et d'autre part que des fissures micrométriques tendent à révéler la surface du substrat. La déplétion d'oxyde au niveau des fissures suggère que le processus de formation de ces fissures micrométriques est antérieur au processus de formation de la couche mince d'oxyde soit entièrement achevé. Par conséquent, nous considérerons par la suite que le processus d'adhésion entre la couche mince d'oxyde et le substrat s'effectue après la décomposition des composés organique, qui coïncide avec l'apparition des fissures, précisément entre 400 et 450°C. Dans ce cadre, il est délicat de prédire la valeur des contraintes de tension générées au sein de la couche finale d'oxyde. Le seul fait remarquable est que la réorganisation de la matière au sein de la couche mince s'effectue sans apparition de fissures en-deçà d'une épaisseur critique de l'ordre de 100 nm.

Il existe également un autre type de contrainte, de nature extrinsèque, qui est induite par la dilatation thermique dans la couche mince. Celle-ci s'exprime selon l'Equation II.1 :

$$\sigma_{th}(T) = \text{avec } \varepsilon = (\alpha_{\text{Substrat}} - \alpha_{\text{MgO}}) \cdot (T - T_{\text{dépôt}}) \quad \text{Equation II.1}$$

où  $E$  et  $\nu$  désignent le module d'Young et le coefficient de Poisson de  $Mg_{1-x}Co_xO$  estimés approximativement égaux à ceux de MgO, ( $E(\text{MgO}) = 250 \text{ GPa}$ ,  $\nu(\text{MgO}) = 0,18$ ) ;  $T$  est la température considérée et  $T_{\text{dépôt}}$  la température à laquelle se crée l'adhésion entre le substrat et la couche mince de  $Mg_{1-x}Co_xO$  ; les coefficients d'expansion thermique  $\alpha_{\text{Substrat}}$  et  $\alpha_{\text{MgO}}$  sont respectivement égaux à  $4,1 \cdot 10^{-6}$  et  $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (à 273 K). D'après nos observations, nous considérons que  $T_{\text{dépôt}}$  est sensiblement égale à 400°C. On en déduit que la nature de la contrainte au sein du dépôt variera selon la température considérée :  $\sigma_{th}(T = 25^\circ\text{C}) \approx 0,8 \text{ GPa}$  (contrainte de tension). En revanche, au-delà de  $T_{\text{dépôt}}$ , des contraintes de compression seront générées : par exemple,  $\sigma_{th}(T = 850\text{-}1000^\circ\text{C})$  comprise entre 0,9 et 1,2 GPa. Un fait remarquable est donc le suivant : les couches minces préparées selon la voie sol-gel choisie tendent à être sous tension à température ambiante.

#### II. 1. 4. Conclusions

La voie sol-gel constitue un mode de synthèse adéquat pour l'élaboration de solution solide d'oxydes de composition  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ .

Les propriétés de la poudre  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  préparée selon cette méthode apparaissent comparables celle d'une poudre usuellement employée par la synthèse de NTC : phase cubique homogène et surface spécifique élevée de l'ordre de  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ .

La préparation de couches minces sur substrat  $SiO_2/Si$  par voie sol-gel est réalisée par l'emploi de deux techniques de dépôt, le trempage-retrait et l'enduction par centrifugation, qui peuvent donner accès à une couche de solution solide d'oxydes d'épaisseur comprise entre 50 nm et plus de 320 nm.

Notre étude du dépôt par trempage-retrait portant sur l'influence de la viscosité du sol et la vitesse de retrait ne nous a pas permis de réaliser des couches minces de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  sans fissures, pour la gamme d'épaisseur accessible (supérieure à 150 nm).

En revanche, le protocole de dépôt reposant sur l'enduction par centrifugation convient parfaitement pour la préparation de couches minces d'oxyde, d'épaisseur comprise entre 50 et 500 nm environ, en faisant principalement varier la concentration en cations ( $Co^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ ) et le rapport qui définit la teneur en agents polymérisant des sols. L'étude microstructurale des couches minces d'oxyde met généralement en évidence une taille de grains faible, de l'ordre de 20-30 nm.

Nos résultats permettent en outre de déterminer la valeur de la l'épaisseur critique des couches minces de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  préparées par voie sol-gel : il est ainsi estimé que les contraintes générées dans la couche provoquent l'apparition de fissures au-delà d'une épaisseur finale d'oxyde de l'ordre de 100 nm.



## II. 2. Structuration de $Mg_{1-x}Co_xO$ par lithographie douce

Cette partie porte sur la mise en forme de la couche de solution solide d'oxydes à l'échelle micrométrique. La voie sol-gel offre la possibilité de structurer la couche d'oxyde par le biais de la technique de lithographie douce dite de tamponnage.

Le procédé de tamponnage consiste à imprimer une encre sur un substrat à l'aide d'un timbre en matériau élastomère de type polydiméthylsiloxane (PDMS). Dans notre étude, la fonction d'encre est assurée par le sol. Le procédé de tamponnage étudié se distingue des autres procédés de tamponnage généralement développés par le fait que nous choisissons de transférer une encre **liquide** par contact. Il n'existe pas à l'heure actuelle de procédé de lithographie douce directement adapté à la problématique d'une encre liquide. Pour cette raison, nous avons développé un procédé original au terme d'une série d'essais. Plusieurs protocoles seront donc détaillés par la suite qui représentent notre cheminement scientifique vers une solution dédiée au cas du sol-gel  $Mg_{1-x}Co_xO$ .

Le protocole général se divise en quatre étapes élémentaires (Figure II.6) : (1) l'encrage d'un tampon-encreur ; (2) l'encrage du timbre ; (3) le transfert de l'encre par contact ; (4) le retrait du timbre.

En raison du mauvais mouillage de l'encre sur le PDMS, l'encrage du timbre brut est défavorisé. Nous développerons donc des procédés de fonctionnalisation de la surface du timbre de PDMS.

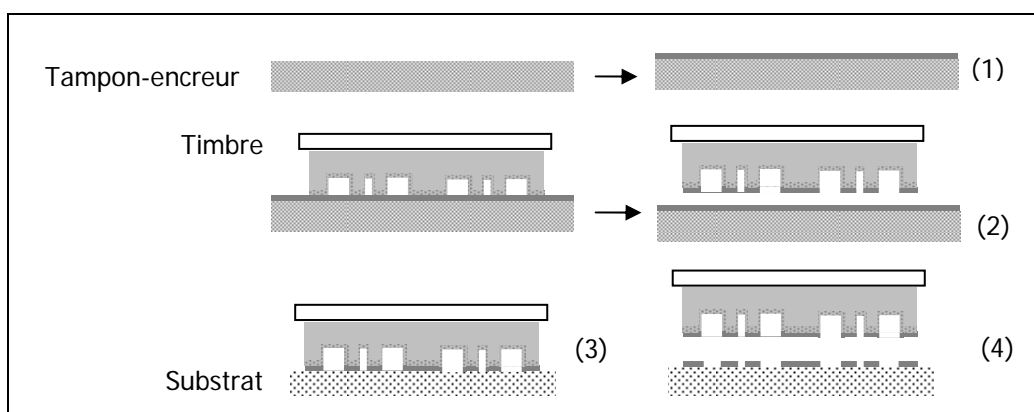


Figure II.6 : Protocole de tamponnage : (1) encrage d'un tampon-encreur ; (2) encrage du timbre ; (3) transfert de l'encre par contact ; (4) retrait du timbre.

En raison du caractère particulier de notre étude, nous serons donc amenés à mettre au point un protocole de tamponnage dont les principaux objectifs seront : la fonctionnalisation

du PDMS afin d'optimiser le mouillage de l'encre à la surface du timbre ; le contrôle du transfert de l'encre par contact physique.

### **II. 2. 1. Fonctionnalisation de la surface du timbre de PDMS**

La fonctionnalisation de la surface de PDMS peut se définir par son caractère covalent ou non, selon le type de liaison entre la surface du PDMS et le composé employé pour la fonctionnalisation. Notre approche de fonctionnalisation se décline en trois types d'essais : a) fonctionnalisation non covalente par une couche mince de polymère PMMA (PolyMethyl MethAcrylate); b) fonctionnalisation covalente par greffage de molécules de type silane APTES (AminoPropylTriEthoxySilane) ; c) fonctionnalisation covalente par greffage de macromolécules de type POM (PolyOxyMéthylène). Ces trois types de fonctionnalisation ont pour but d'améliorer le mouillage de la surface du timbre vis-à-vis du solvant du sol : l'acide acétique.

Ainsi, dans un premier temps, nous avons développé une voie de modification de la surface du timbre de PDMS par dépôt d'une couche mince de PMMA par centrifugation ( $\omega = 5000$  tpm/s,  $\omega = 3000$  tpm,  $t_r = 30$  s). A partir d'une solution de PMMA ( $M_w = 996\ 000$  g/mol) à 30 g/l dans du MIBK, il est possible de déposer une couche de 125 nm de PMMA environ sur du PDMS. La faible compatibilité chimique entre le PDMS et le MIBK impose de limiter le temps de contact entre ces corps. La présence de PMMA permet de modifier l'énergie de surface du matériau, ce qui est mis en évidence par une diminution de l'angle de contact  $\theta$  d'une goutte d'eau déposée sur le matériau traité :  $70-75^\circ$  au lieu de  $114-115^\circ$  sur le PDMS brut. Néanmoins, nous avons observé que le film de PMMA se dégrade rapidement à l'utilisation. Au bout de plusieurs dizaines d'impression la couche de fonctionnalisation ne remplit plus sa fonction.

Dans un deuxième temps, nous avons opté pour la voie par greffage sur le PDMS de molécules d'APTES, qui promeuvent l'hydrophilie de la surface traitée<sup>209</sup>, ce qui favorise les interactions positives entre le sol et le timbre. Cependant, la forte réactivité des groupements de l'APTES conduit à un dépôt moins organisé, qui peut atteindre 20 nm d'épaisseur (cf. Annexe B. 4). Après greffage, on constate la modification de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur le PDMS traité, qui peut atteindre  $50^\circ$ . Néanmoins, cette valeur évolue rapidement dans le temps. La conservation de la surface traitée sous eau ralentit la cinétique du retour de l'angle de contact à la valeur du PDMS brut.

Afin d'améliorer la pérennité du traitement et l'affinité du timbre pour l'encre utilisée,

nous avons eu l'idée de greffer sur la surface du timbre de PDMS les macromolécules constitutives de la partie organique du sol. Considérons la nature de l'encre utilisée : le sol est essentiellement constitué de sels métalliques, de chaînes polymériques et d'acide acétique. Le polymère présent est issu de séquences de réactions chimiques qui aboutissent au produit de la réaction de polycondensation entre le polyoxyméthylène (POM),  $HO-(CH_2O)_n-H$  et les molécules d'acétylacétone : les fonctions terminales hydroxyles ( $-OH$ ) du POM disparaîtraient alors par réaction avec les fonctions cétones de l'acétone, en milieu protoné<sup>210</sup>. Nous pouvons supposer que les interactions entre le POM et le polymère final sont de type attractif : pour cette raison, il a été envisagé de greffer le POM à la surface du timbre de PDMS, au niveau de ses fonctions hydroxyles. En effet, le matériau PDMS est connu pour sa réactivité avec des groupements comportant des fonctions hydroxyles, après son activation par un traitement oxydant<sup>211</sup>.

La solution de POM est préparée par chauffage à  $60^\circ C$  pendant 20 min d'une solution à 0,7 %m de HMTA dans l'acide acétique. Après exposition du timbre au plasma à oxygène ( $d_{O_2} = 500$  ml/min,  $P = 300$  W,  $t_{O_2} = 1$  min) et immersion dans la solution de POM à température ambiante pendant 30 min, l'angle de contact d'une goutte d'eau atteint une valeur inférieure à  $10^\circ$ . La conservation de cet hydrophilie nécessite la conservation du timbre sous eau désionisée : son efficacité a été constatée sur huit jours. Le maintien de cette hydrophilie sur des durées plus longues n'a pas été étudié.

Les résultats des différents procédés de fonctionnalisation de surface du PDMS étudiés sont résumés dans le Tableau II.4 :

*Tableau II.4 : Caractérisation des différents procédés de fonctionnalisation de surface du PDMS par la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau.*

Fonctionnalisation	Type de liaison	Angle de contact $\theta$ ( $^\circ$ )
PMMA	Non covalente	70-75
APTES	Covalente	50 (instable)
POM	Covalente	<10 (stable)

## II. 2. 2. Encrage du timbre

Le but de l'étape d'encrage consiste à déposer un film mince d'encre d'épaisseur contrôlée à la surface des structures du timbre de PDMS. L'approche envisagée fait usage d'un tampon-encreur. L'encre est tout d'abord déposée en film mince d'épaisseur adéquate sur le tampon encreur ; puis le timbre est encré par contact sur le tampon-encreur. Le tampon-encreur consiste généralement en une lame de verre, sur laquelle un film mince

d'encre est déposé.

Le mode de dépôt du sol privilégié est l'enduction par centrifugation, qui permet de déposer des épaisseurs micrométriques homogènes de sol, principalement en raison de la gamme de viscosité et de la forte concentration d'espèces non volatiles. Or, en pratique, cette gamme d'épaisseur s'avère trop élevée pour réaliser un encrage sélectif du timbre, au sommet des structures du timbre. C'est pourquoi nous avons cherché à développer une solution alternative qui permet d'accéder à de plus faibles épaisseurs. Nous proposons un mode de production de film mince d'encre, en imposant un écoulement dit de lubrification. Le protocole, schématisé en Figure II.7, demeure au stade de développement mais illustre le concept : un film de sol est piégé entre deux surfaces solides espacées d'une courte distance, puis la surface solide supérieure est déplacée suivant un mouvement de translation parallèle à l'autre surface. Il est ainsi possible d'avoir accès à des dépôts d'épaisseur inférieure à  $1\ \mu\text{m}$ . La difficulté de la méthode réside dans le contrôle de la force appliquée et de la vitesse de déplacement. Toutes nos expériences ont été réalisées manuellement, ceci explique pourquoi l'épaisseur du film mince présente des variations notables. Nous montrerons par la suite que ces variations autorisent néanmoins des opérations de tamponnage qui permettent une étude qualitative.

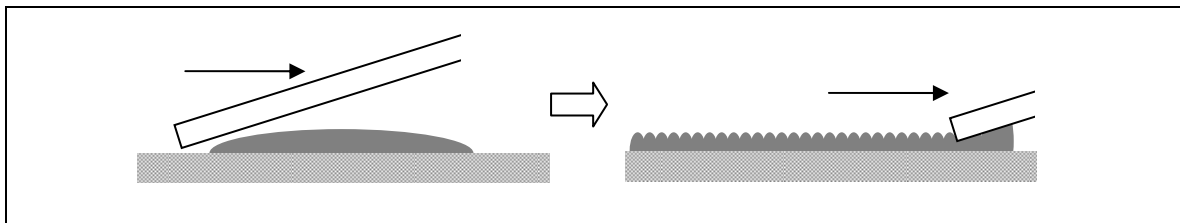


Figure II.7 : Formation d'un film mince de sol sur un tampon-encreur, par écoulement de lubrification. Les protubérances du film schématisent la non-homogénéité de l'épaisseur du film.

### II. 2. 3. Conception du timbre PDMS

Le timbre de PDMS est micro- ou nanostructuré en surface, par les techniques décrites en Annexe F. 3. Deux types de timbres seront employés dans nos travaux.

La structure principale du timbre **Micro** à structures micrométriques est de forme cylindrique, de hauteur égale à 8 mm et de diamètre fixé à 10 mm. Les géométries des structures présentes à la surface du timbre sont variées : des réseaux de pavés carrés ou circulaires, de largeur égale à 5, 10, 50 ou  $100\ \mu\text{m}$  (Figure II.8, a - d), des spirales larges de  $20\ \mu\text{m}$  (Figure II.9, a et b), ou des réseaux de lignes de largeur fixée à  $2\ \mu\text{m}$  environ, avec une période égale à 2, 4 ou  $6\ \mu\text{m}$  (Figure II.9, c et d).

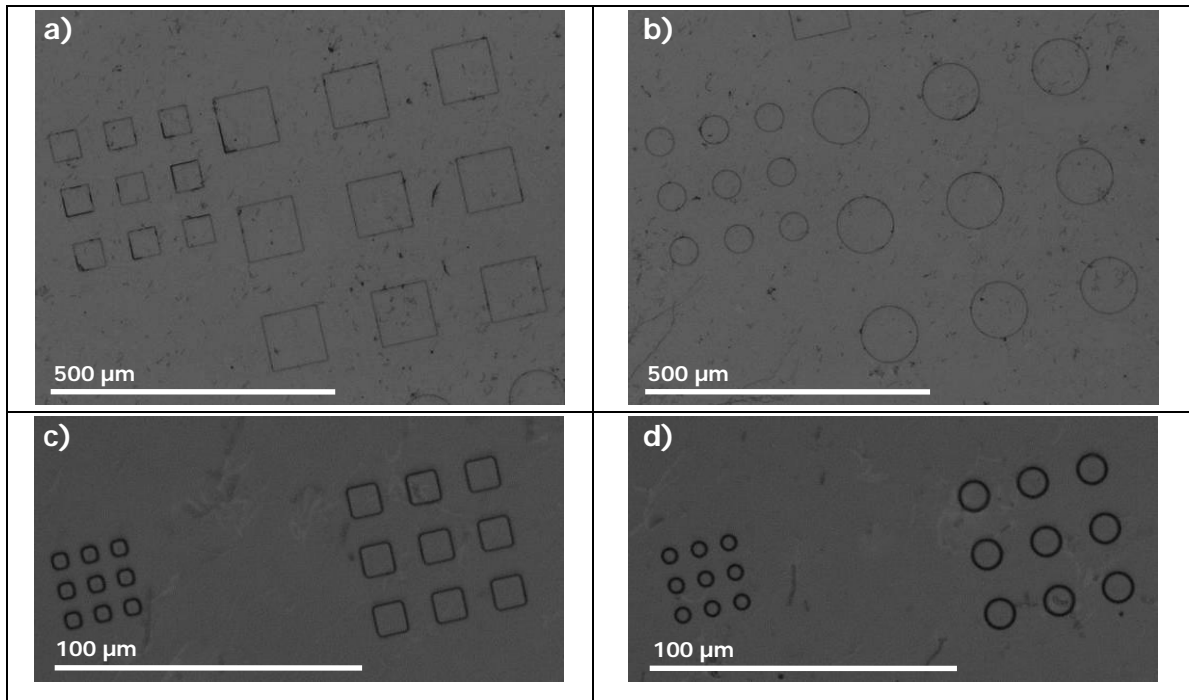


Figure 11.8 : Image de microscopie optique des microstructures du timbre de PDMS brut **Micro** : motifs de 50 et 100 μm, (a) carrés et (b) ronds. motifs de 5 et 10 μm, (a) carrés et (b) ronds ; (e, f) spirales ; (g, h) réseaux de lignes larges de 2 μm environ (période : 2, 4, 6 μm).

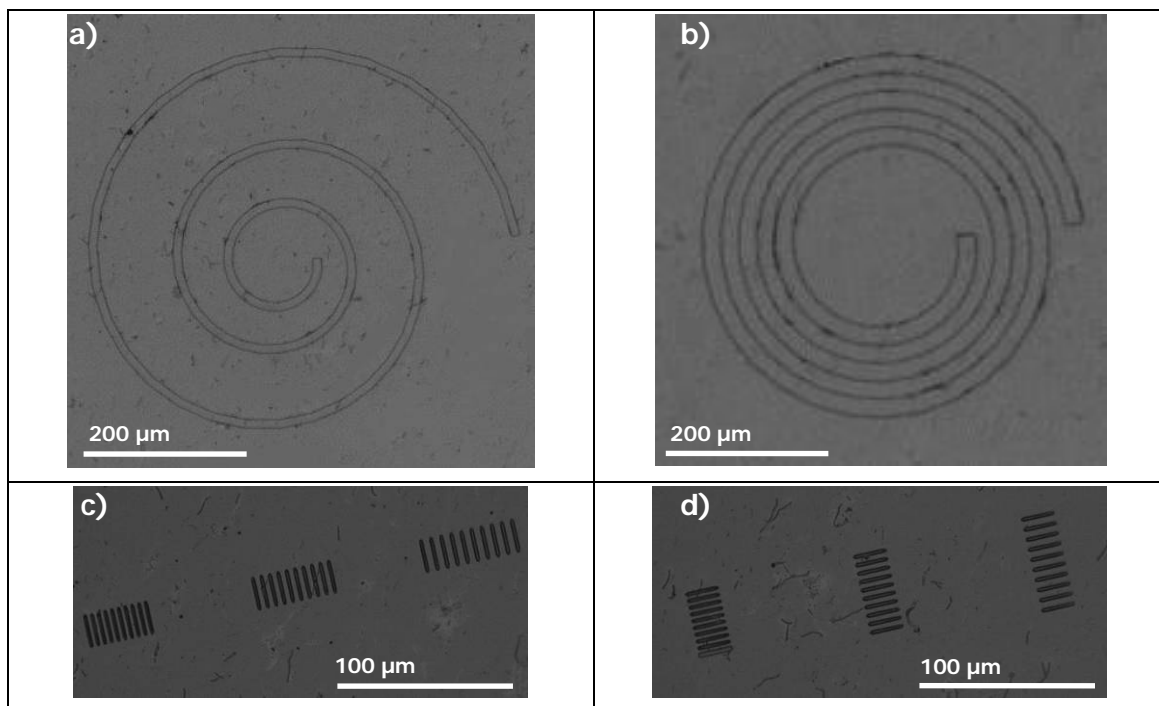


Figure 11.9 : Image de microscopie optique des microstructures du timbre de PDMS brut **Micro** : a, b) spirales ; c, d) réseaux de lignes larges de 2 μm environ (période : 2, 4, 6 μm).

Selon la hauteur des motifs, ceux-ci seront plus ou moins stables lors du tamponnage : un rapport de forme de l'ordre de l'unité constitue généralement un bon compromis<sup>212</sup>. On

distinguera dans nos travaux deux types du timbre **Micro**, selon la hauteur des motifs : la valeur de 25  $\mu\text{m}$  permettra essentiellement d'étudier les motifs de dimension supérieure à 10  $\mu\text{m}$ , tandis qu'une hauteur de 1,4  $\mu\text{m}$  conviendra à l'étude des motifs de dimension comprise entre 10 et 2  $\mu\text{m}$ .

La structure principale du timbre **Nano** à structures micrométrique et submicrométriques est également de forme cylindrique, de hauteur égale à 8 mm et de diamètre fixé à 4 mm. Les structures caractéristiques du timbre sont des motifs carrés de dimension comprise entre 20  $\mu\text{m}$  et 500 nm, leur hauteur étant fixée à 500 nm (Figure II.10). Les réseaux identiques de ces motifs sont uniformément répartis à la surface du timbre.

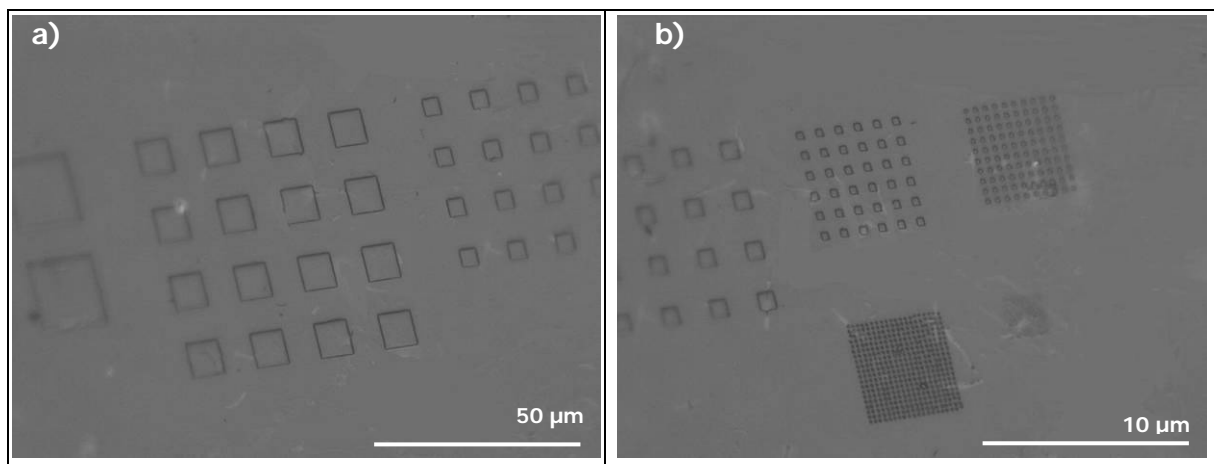


Figure II.10 : Image de microscopie optique des structures du timbre **Nano** : (a) réseaux de carrés larges de 20, 10 et 5  $\mu\text{m}$  ; (b) réseaux de carrés larges de 5, 2, 1  $\mu\text{m}$  et 500 nm.

L'architecture du timbre doit (i) permettre de minimiser la déformation de la structure élastomérique au cours des manipulations et (ii) de contrôler la pression appliquée. Nous avons donc tout d'abord choisi de réaliser des timbres sur support rigide, qui lui est lié de manière covalente (Figure II.11 a) : il s'agit de timbres de quelques millimètres d'épaisseur supportés sur des lames de verre de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le tamponnage peut être effectué manuellement en appliquant une légère pression pour obtenir un contact homogène. De tels essais seront réalisés avec le timbre **Micro**.

Néanmoins, dans un souci de reproductibilité, nous avons développé une architecture de timbre renforcé (Figure II.11 b) afin de limiter la valeur de la pression appliquée dans les zones de contact et également de contrôler l'approche et le retrait lors du tamponnage. Une structure annulaire en PDMS (Figure II.11 b, point ①), qui exerce une force de rappel en vertu des propriétés élastiques du matériau, est fixée de manière covalente au timbre

supporté.

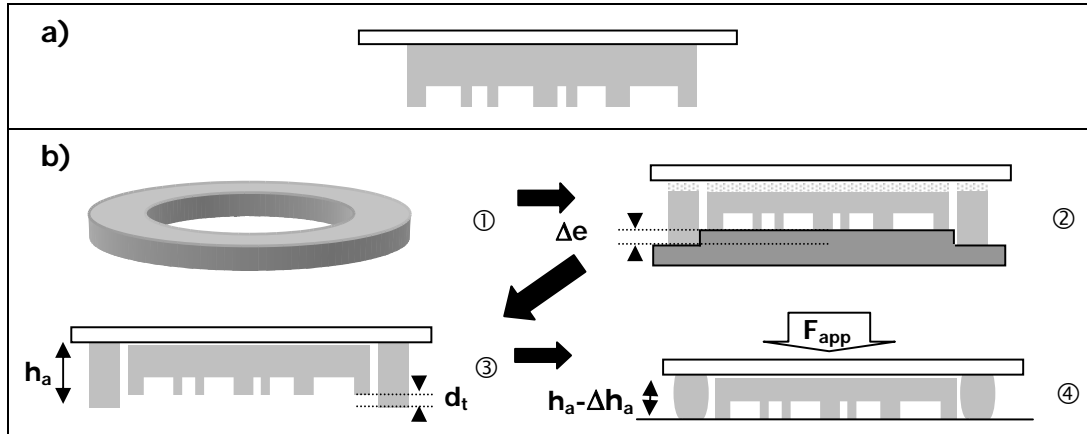


Figure II.11 : a) Schéma d'un timbre de PDMS supporté sur une lame de verre ;  
 b) fabrication d'un timbre renforcé.

La hauteur  $h_a$  de la structure annulaire est de l'ordre de 2 mm. Le domaine central, micro/nanostructuré, est positionné avec une distance de recul  $\Delta e$  par rapport à la structure annulaire (Figure II.11 b, point ②), puis le support de verre est lié simultanément au timbre et à la structure annulaire. Dans notre étude, le domaine central est un timbre de type **Nano**. Cette procédure conduit à une différence de hauteur entre le sommet des motifs du timbre et le sommet de la structure annulaire notée  $d_t$ , proche de  $\Delta e$  (Figure II.11 b, point ③). Ainsi, au moment du transfert, une partie de la pression appliquée  $F_{app}$  sur le timbre a pour fonction de déformer la structure annulaire tandis qu'une fraction seulement est transmise au niveau même des structures du timbre (Figure II.11 b, point ④).

En raison de la procédure que nous avons utilisée, la distance  $d_t$  n'est pas constante sur toute la surface du timbre. Des mesures réalisées avec un profilomètre mécanique sur le timbre employé ont montré que  $d_t = 43,5 \pm \Delta d_t$ , avec  $\Delta d_t = 5,5 \mu m$ . Cette variation se présente sous la forme d'un gradient linéaire. Ainsi, lors du contact un bord du timbre entre en contact avec la surface avant l'autre. Le montage donnera ainsi lieu à un gradient de pression lors du tamponnage. Les effets de ce gradient seront visibles dans les expériences et nous le mettrons à profit pour étudier qualitativement l'influence de la pression appliquée.

On peut établir une loi simple entre la pression appliquée et la contraction  $\Delta h$  générée dans la structure annulaire<sup>213</sup> :

$$h = - \frac{h_a \cdot F_{app}}{E \cdot \pi \cdot (R_2^2 - R_1^2)^2} \cdot [2 \cdot \nu \cdot R_2^2 + R_1^2 (1 - 2\nu)] \quad \text{Equation II.2}$$

où  $F_{app}$  est la force appliquée sur la structure annulaire et  $R_1$  et  $R_2$  sont respectivement

les rayons interne et externe de la structure annulaire.

Pour  $h_a = 2$  mm,  $R_1 = 4,05$  mm,  $R_2 = 2,05$  mm,  $E = 3$  MPa, un rapport de Poisson égal à 0,5 (cf. réf. 214) et une masse appliquée de 40 g (soit  $F_{app} \approx 0,4$  N), on a donc :  $\Delta h_a = 43$   $\mu$ m. La structure annulaire permet donc de réaliser le contact entre le timbre et le substrat, pour une masse appliquée de 40 g environ. En outre, il existe une distribution de pression effective à la surface du domaine central structuré lorsqu'il est en contact avec le substrat. Cette distribution est une fonction qui dépend des dimensions des structures du timbre et de leur répartition à la surface, dont l'évaluation dépasse le cadre de nos travaux.

## II. 2. 4. Opération de tamponnage

La progression opérée dans notre procédé de tamponnage peut être résumée par le Tableau II.5. Les résultats seront présentés suivant cet ordre chronologique.

Tableau II.5 : Résumé des protocoles de tamponnage développés

Protocole	Fonctionnalisation	Encrege du tampon-encreur	Transfert
A	PMMA ou APTES	Enduction par centrifugation	Dépôt manuel, timbre classique
B	POM	Écoulement de lubrification	Dépôt manuel, timbre renforcé

Il est important de noter que, quel que soit le protocole utilisé, la quantité d'encre transférée sur le timbre lors de l'encrege s'avère toujours excessive. Afin de pallier cet effet, nous réalisons des tamponnages sacrificiels successifs, dont le but est de décroître progressivement la quantité d'encre sur le timbre. L'ensemble des résultats présentés ultérieurement sont obtenus après un nombre typique de tamponnages sacrificiels d'environ cinq.

### II. 2. 4. 1. Protocole A : encrege par centrifugation - tamponnage manuel avec timbre classique

Les résultats présentés ici repose sur deux types de fonctionnalisation de la surface du timbre : avec du PMMA (cas non covalent) ou de l'APTES (greffage covalent).

#### a) Fonctionnalisation de surface non covalente (PMMA)

Un timbre du type **Micro** est employé, dont la hauteur de ses structures est fixée à 25  $\mu$ m. Sa surface est recouverte d'un film mince de PMMA (125 nm).

L'encre consiste en un sol de nature suivante :  $C = 0,2$  M ;  $R = 5$  ;  $\eta = 80$  mPa.s.



L'encrage du tampon-encreur est réalisé par centrifugation ( $\omega = 5000$  tpm/s,  $\omega = 5000$  tpm,  $t_r = 40$  s) : l'épaisseur du film de sol déposé sur la lame de verre est estimé à  $1 \mu\text{m}$  environ.

L'encrage du timbre, puis le contact entre le timbre et le substrat sont réalisés selon le même protocole. Tout d'abord, une pression manuelle correspondant à une force de  $0,5$  N env. est appliquée à l'instant initial du contact durant  $1$  s. Ensuite, le timbre n'est soumis qu'à son propre poids ( $\sim 0,01$  N). Après  $10$  s, le contact est rompu par le retrait rapide du timbre. Le choix de la viscosité du sol, relativement élevée, s'explique par le fait que les essais préliminaires de tamponnage avec des sols moins visqueux n'ont pas donné de résultats concluants.

### Résultats

La Figure II.12 présente des résultats typiques pour des motifs de sol de dimension et de géométrie variées, motifs dont nous suivons l'évolution au cours du procédé sol-gel.

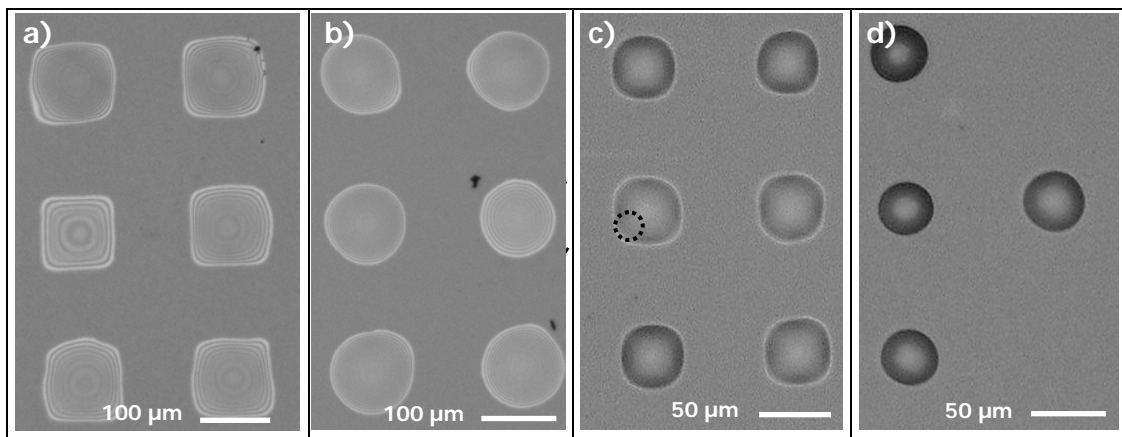


Figure II.12 : Image de microscopie optique de motifs de sol préparés par tamponnage suivant le **protocole A** avec le timbre **Micro** fonctionnalisé par PMMA : réseaux de motifs de  $100 \mu\text{m}$  (a) carrés et (b) circulaires (les motifs les plus satisfaisants sont repérés des contours). Motifs de  $50 \mu\text{m}$  (c) carrés (le cercle en pointillé indique à le rayon de courbure local dans le plan du substrat, au sommet d'un motif) et (d) circulaires.

En ce qui concerne les motifs d'une largeur de  $100 \mu\text{m}$ , les formes initiales des motifs, carrée ou circulaire (Figure II.12, a et b), sont respectées avec une variabilité nettement visible en microscopie optique. Toutefois, il apparaît que certains motifs reproduisent de manière satisfaisante les formes des motifs du timbre, comme cela est indiqué sur les Figure II.12 a et b.

La différence d'épaisseur entre motifs est indiquée par la variation du nombre de franges d'interférence obtenus avec la lumière visible : cette indication relative est employée

pour évaluer les dimensions des motifs. L'emploi de la profilométrie de surface permet d'obtenir une mesure absolue de l'épaisseur d'un motif représentatif caractérisé par un nombre donné de franges : 9 franges correspondent à une épaisseur de 1650 nm ; il est ainsi possible d'estimer l'épaisseur maximale des motifs, que l'on nommera *hauteur*, avec une précision de l'ordre de 100 nm. Les résultats de la mesure sont réunis dans le Tableau II.6. Les dimensions moyenne des différents motifs sont désignées suivant les notations **d** pour la dimension latérale et **h** pour la hauteur du motif, ces termes étant suivis du matériau auxquels ils se rapportent : **d<sub>timbre</sub>** ; **d<sub>sol</sub>** et **h<sub>sol</sub>** ; **d<sub>oxyde</sub>** et **h<sub>oxyde</sub>**.

*Tableau II.6 : Mesures par microscopie optique et profilométrie de surface des dimensions des motifs de sol et d'oxyde préparés par tamponnage suivant le protocole A avec le timbre Micro ; variation déduites de ces dimensions au cours du procédé sol-gel (les écarts moyens sont indiqués).*

Motif	<b>d<sub>timbre</sub></b> (μm)	<b>d<sub>sol</sub></b> (μm)	(%)	<b>h<sub>sol</sub></b> (nm)
Circulaire	100	118±4	18%	1200±150
Carré	100	112±4	12%	1600±100
Circulaire	50	45±2	-10%	900±100
Carré	50	53±2	6%	1100±100

Il apparaît que la largeur des motifs est systématiquement supérieure, de plus de 10 %, à celles des motifs du timbre. La hauteur moyenne des motifs qui est indiquée varie est égale à 1,2 ou 1,6 μm ; toutefois les écarts moyens soulignent la nette variation de dimension au sein des réseaux de motifs observés. Les dimensions estimées correspondent à un rapport de forme **h/d** de l'ordre de 1/100.

Dans la gamme de dimension de 50 μm, il est possible de reproduire les motifs du timbre (Figure II.12, c et d), toutefois le respect des formes est moins satisfaisant pour les structures carrées (Figure II.12 c). Les arêtes ainsi que les angles aux sommets tendent à être arrondis ; on estime à 10 μm le rayon de courbure local au niveau des angles.

Si l'on s'intéresse aux dimensions des motifs ainsi réalisés, on note également un écart significatif entre leur largeur **d<sub>sol</sub>** et celle des structures du timbres **d<sub>timbre</sub>** (Tableau II.6). Il s'avère que la largeur est supérieure pour les motifs carrés, tandis qu'elle est sensiblement inférieure pour les motifs circulaires. Il faut également remarquer que notre protocole conduit à des motifs d'une hauteur inférieure **h** à celle des motifs larges de 100 μm, suivant une variation non-linéaire. Le rapport de forme **h/d** s'avère par conséquent supérieur, de l'ordre de 1/50.

Il est possible de réaliser par tamponnage selon le **protocole A** des motifs de sol fidèles

aux motifs de timbres d'une largeur de  $10\ \mu\text{m}$  : ceci est illustré par l'exemple d'un motif en forme de spirale, de largeur estimée à  $8,8\ \mu\text{m}$ , et de hauteur évaluée à  $200\ \text{nm}$  environ (Figure II.13).

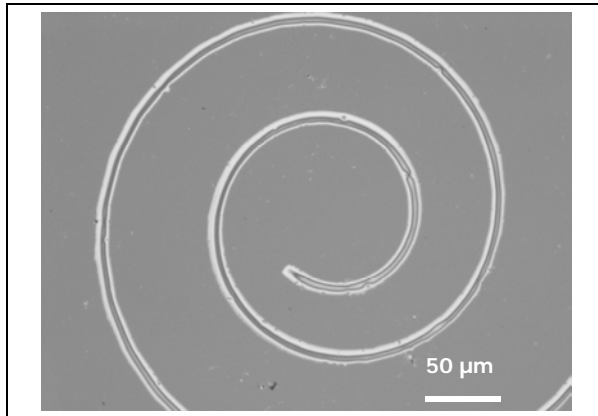


Figure II.13 : Image de microscopie optique de motifs de sol en forme de spirale préparé par tamponnage suivant le **protocole A** avec le timbre **Micro** fonctionnalisé par PMMA.

La calcination des motifs de sol aboutit à la formation de motifs de solution solide d'oxydes sur les substrats. Cette étape est en particulier étudiée sur les motifs présentés auparavant en Figure II.12. Tout d'abord, on constate par microscopie optique que la largeur des motifs de sol après calcination est identique à celle des motifs avant calcination (Figure II.14).

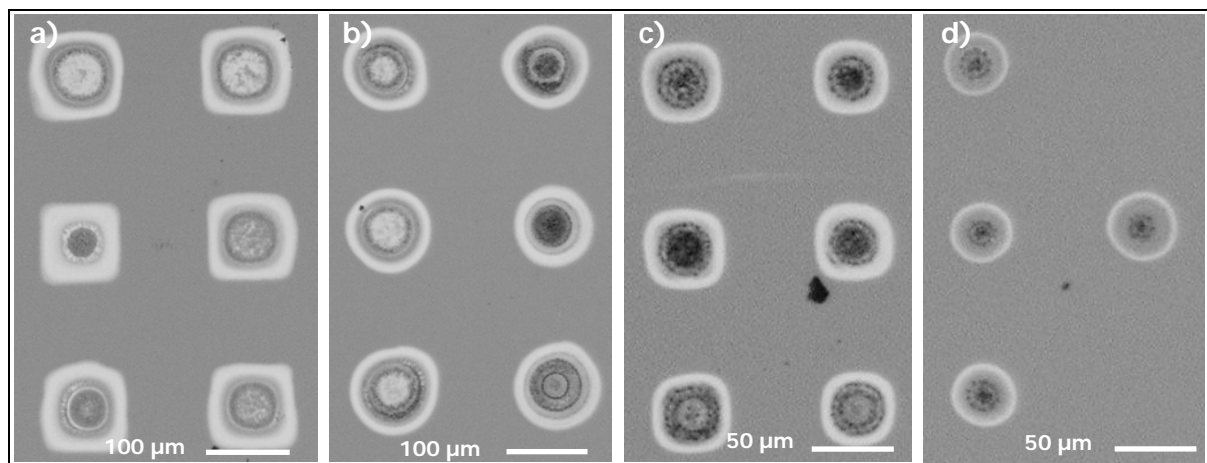


Figure II.14 : Image de microscopie optique de motifs de sol préparés par tamponnage suivant le **protocole A** avec le timbre **Micro** fonctionnalisé par PMMA, obtenus après calcination : réseaux de motifs de  $100\ \mu\text{m}$  (a) carrés et (b) circulaires ; motifs de  $50\ \mu\text{m}$  (c) carrés et (d) circulaires. Les flèches indiquent les plateaux des motifs.

Toutefois, la morphologie des motifs d'oxyde qui sont obtenus est particulièrement hétérogène. En particulier, le domaine central des motifs est irrégulier.

Un exemple de profil de motifs de sol calcinés larges de  $100\ \mu\text{m}$ , obtenu par

profilométrie de surface, est présenté en Figure II.15. On constate que les motifs calcinés présentent de manière générale un domaine central caractérisé par une hauteur moyenne constante et parfois une forte rugosité de surface, qui peut dépasser 100 nm.

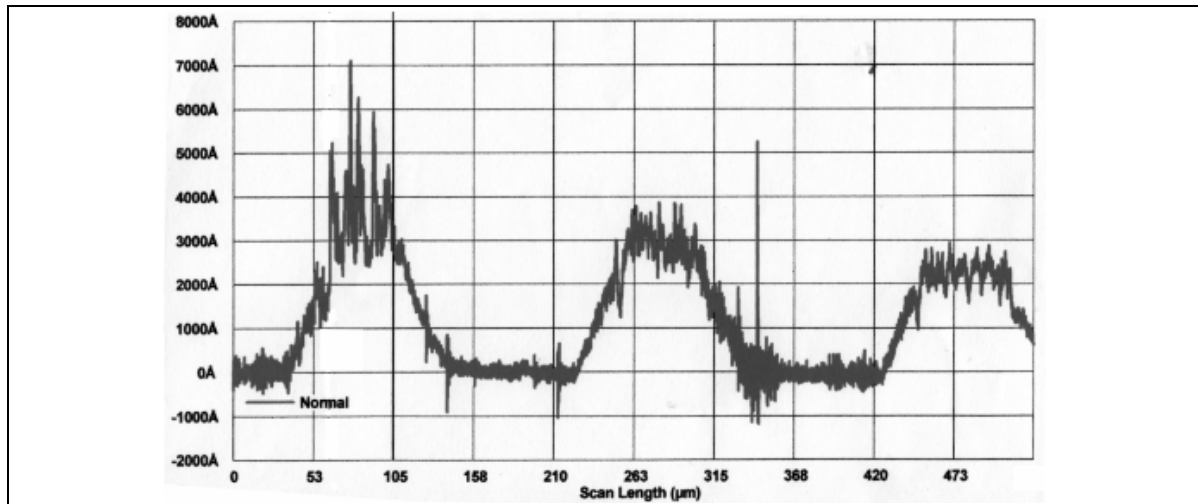


Figure II.15 : Profils évalués par profilométrie de surface : motifs de sol d'une largeur de  $100\ \mu\text{m}$  préparés par tamponnage suivant le **protocole A** avec le timbre **Micro** fonctionnalisé par PMMA, obtenus après calcination : deux motifs circulaires puis un motif carré, de gauche à droite.

L'évolution des dimensions de motifs due à la calcination du sol est mise évidence au moyen de la microscopie optique et de la profilométrie de surface. Le Tableau II.7 réunit les mesures des dimensions moyennes des motifs de  $50\ \mu\text{m}$  et  $100\ \mu\text{m}$ , après tamponnage et après calcination.

Tableau II.7 : Mesures par microscopie optique et profilométrie de surface des dimensions des motifs de sol et d'oxyde préparés par tamponnage suivant le protocole A avec le timbre Micro ; variation déduites de ces dimensions au cours du procédé sol-gel (les écarts moyens sont indiqués).

Motif	$d_{\text{timbre}}\ (\mu\text{m})$	$d_{\text{oxyde}}\ (\mu\text{m})$	(%)	$h_{\text{oxyde}}\ (\text{nm})$	(%)
Circulaire	100	$114\pm 3$	-3%	$300\pm 50$	- 79 $\pm$ 20
Carré	100	$112\pm 3$	1%	$250\pm 30$	- 81 $\pm$ 18
Circulaire	50	$41\pm 5$	-9%	$225\pm 20$	- 77 $\pm$ 16
Carré	50	$51\pm 1$	-4%	$200\pm 20$	- 79 $\pm$ 14

Les mesures mettent en évidence une diminution sensible de la largeur des motifs, surtout sensible pour les motifs de largeur nominale fixée à  $50\ \mu\text{m}$  pour lesquels la variation peut atteindre -9 %. En revanche, la diminution de la hauteur des motifs est particulièrement significative : pour tous les motifs en général, on évalue une variation de l'ordre de -80% ; la

forte incertitude sur le résultat est due à la précision limitée sur les mesures réalisées sur les motifs avant et après calcination.

### **Discussion**

Nous discuterons ici les points suivants : le respect des formes des motifs tamponnés ; les variations des dimensions des motifs au cours des différentes étapes de tamponnage, puis de calcination ; la morphologie des motifs de sol calcinés.

#### *Forme des motifs*

La fidélité de la reproduction des motifs est relativement satisfaisante mais elle demeure limitée pour les motifs carrés : nous pouvons expliquer ce fait en considérant l'état favorisé thermodynamiquement pour un fluide à la surface d'un solide. En effet, l'état d'équilibre d'une goutte de liquide déposée sur une surface solide est une calotte sphérique, avec un rayon de courbure local uniforme dans le plan de base. Ceci explique pourquoi un motif de sol carré tend à s'arrondir. De plus, parce que les effets de surface prédominent lorsque la dimension de la goutte diminue, le retour à l'équilibre est favorisé pour les motifs carrés de plus faible dimension : ceci concorde le fait que les motifs de 50  $\mu\text{m}$  sont moins fidèlement reproduits que les motifs de 100  $\mu\text{m}$ . On notera que la réorganisation des motifs est permise non seulement à la surface du substrat, mais également à la surface du timbre à l'étape d'encrage.

Notons que la vitesse de l'écoulement à destination de l'état d'équilibre dépend de la viscosité du sol. La viscosité du sol ayant été fixée à une valeur relativement élevée 80 mPa.s, il est fort probable que ce facteur contribue pour beaucoup à l'obtention de motifs de géométrie carrée, de manière générale. L'étape de séchage, qui consiste à éliminer le solvant des motifs après tamponnage permet de définitivement stabiliser les géométries produites.

#### *Dimensions des motifs*

On constate tout d'abord que les dimensions des motifs de sol tendent à être de dimension généralement supérieure à celle des structures du timbre, dans une proportion relativement importante, qui peut dépasser 10%. Nous attribuons principalement ce fait au phénomène de mouillage du sol sur le substrat au moment du contact.

En effet, l'étude du dépôt de couche mince par trempage-retrait décrite en partie II.1.3 suggérait que l'angle de contact du sol sur la surface de  $\text{SiO}_2$  est faible ( $< 10^\circ$ ) ce qui favorise un bon mouillage. Cette estimation est confirmée par les observations des motifs tamponnés, en particulier de forme circulaire : ceux-ci tendent à adopter une forme de calotte sphérique, favorisée thermodynamiquement. Dans la mesure où la forme du dépôt correspond à la configuration d'équilibre d'une goutte liquide, le rapport  $2h/d$  permet

d'évaluer l'angle de contact avec le substrat, noté  $\theta$  (cf. Annexes H. 1), d'après l'Equation II.3 :

$$\frac{2.h}{d} = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \quad \text{Equation II.3}$$

Pour un rapport  $2h/d$  compris entre 2/100 et 2/50, on évalue un angle de contact de l'ordre de  $5^\circ$  du sol sur le substrat. Les énergies de surface mises en jeu favorisent donc l'étalement du sol à la surface du substrat, à l'étape du transfert.

Toutefois, il faut noter que certains motifs possèdent une dimension inférieure à celle des structures du timbre. Nous attribuons principalement ce fait à la nature du protocole : en raison des tamponnages sacrificiels, la quantité d'encre présente sur le timbre est susceptible d'être insuffisante que le motif de sol final respecte les dimensions fixées par le timbre.

Nos résultats expérimentaux montrent également que les dimensions latérales des motifs ne varient pas de manière significative au cours de la calcination. En revanche, la variation d'épaisseur des motifs est importante, de l'ordre de -80% : cette variation est cohérente avec la variation d'épaisseur constatée sur couches minces. Les motifs de sol calciné, d'une largeur de 100 ou 50  $\mu\text{m}$ , possèdent à une épaisseur moyenne respective de 300 et 225 nm, ce qui correspond à un facteur de forme faible globalement, de l'ordre de 2-5 %. Les motifs tendent à présenter un plateau en leur centre, comme indiqué sur la Figure II.14 et la Figure II.15. La rugosité moyenne de l'ordre de 100 nm constitue l'indication d'une surface relativement fissurée.

#### *Morphologie des motifs de sol calcinés*

L'observation de la présence de fissures est cohérente si l'on considère que l'épaisseur des motifs est supérieure à la valeur critique  $e_{oxc}$  déterminée sur les couches minces ( $\sim 100$  nm).

La nature des contraintes générées dans l'oxyde au cours de la formation du dépôt a été présentée en partie II. 1. 3. Or, les contraintes générées au sein d'un motif diffèrent de celles qui sont présentes dans une couche mince : le motif est susceptible de relaxer élastiquement ces contraintes, au niveau de ses bords. On prévoit donc que la valeur critique  $e_{oxc}$  est une grandeur dépendant des dimensions du motif. Néanmoins, dans la gamme d'épaisseur étudiée, le dépôt structuré comporte des fissures. Nos résultats ne nous permettent donc pas en évidence un effet de la structuration sur l'apparition de fissures.

### ***b) Fonctionnalisation de surface covalente (APTES)***

Pour une dimension inférieure, de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ , le tamponnage avec un timbre en PDMS exige l'emploi de structures de hauteur proche de 1  $\mu\text{m}$ , afin d'éviter leur déformation au cours du procédé. En conséquence, le revêtement du timbre par une couche polymérique de l'ordre de 100 nm pose des problèmes techniques : en effet, les dimensions caractéristiques des motifs du timbre original seront d'autant plus modifiées qu'elles seront relativement faibles. Ceci constitue l'une des raisons principales qui ont motivé le développement de la fonctionnalisation par APTES.

Les travaux décrits ici ont principalement porté sur la réalisation de motifs de dimension inférieure ou égale à 10  $\mu\text{m}$ .

Le timbre de PDMS à motifs micrométriques est toujours **Micro**. Dans ces expériences, la hauteur des structures du timbre est fixée à 1,4  $\mu\text{m}$ . L'encre employée demeure identique à celle utilisée précédemment (**C** = 0,2 M ; **R** = 5 ;  $\eta$  = 80 mPa.s). Le timbre est fonctionnalisé par greffage d'APTES, selon le mode décrit en p. 62.

### **Résultats**

La Figure II.16 a présente un motif en forme de spirale : le dépôt est relativement homogène et d'une hauteur de 550 nm. La dimension latérale de ce motif est évaluée à 8,9  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire inférieure à celle du timbre. Cependant, on note la présence de dépôt de sol en dehors du motif, d'une épaisseur supérieure à celle du motif en forme de spirale (~1,5  $\mu\text{m}$ ). Certains de ces dépôts parasites sont disjoints du motif, comme l'indique l'agrandissement de la Figure II.16 a. Nous déduisons que ces dépôts parasites proviennent du transfert à partir des cavités du timbre et non pas de l'expulsion de l'encre sous l'effet de la pression exercée au niveau des structures du timbre.

Sur la Figure II.16 b, le réseau de lignes de 3  $\mu\text{m}$  de large et espacées de 2  $\mu\text{m}$  est reproduit en « négatif ». Les motifs obtenus ont alors une épaisseur de 300-400 nm. Dans ce cas, il semble que la pression appliquée au niveau des structures du timbre expulse l'encre de l'espace timbre – substrat. Les résultats suggèrent que l'encre est (1) expulsée de l'espace compris entre les motifs du timbre et le substrat puis (2) éventuellement confinée dans les volumes libres maintenus entre le timbre et le substrat.

Néanmoins, il apparaît ce phénomène d'écoulement est d'autant plus critique que la dimension des motifs est faible. Dans nos conditions de tamponnage (force appliquée inférieure à 1 N, temps de contact de 10 s), la dimension critique pour laquelle il est observé semble se situer entre 3 et 10  $\mu\text{m}$ .

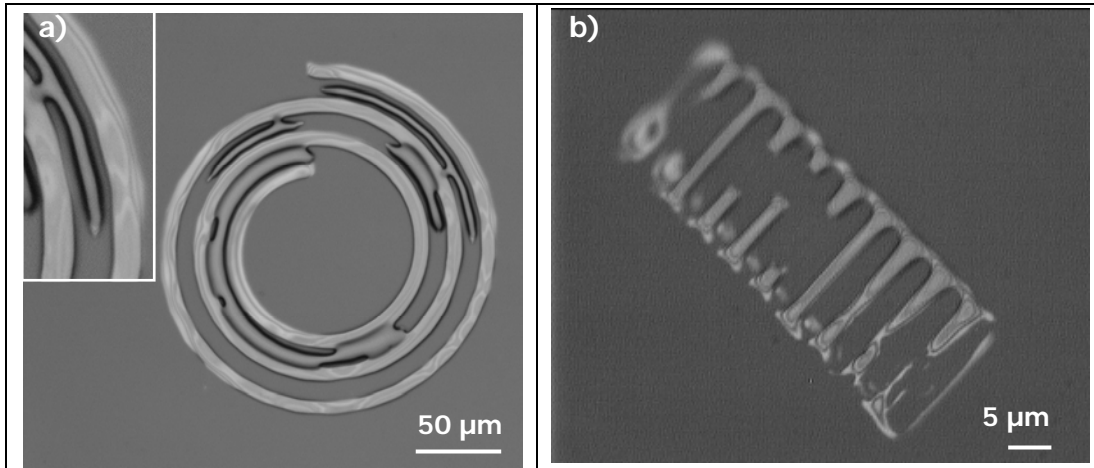


Figure II.16 : Images de microscopie optique de motifs de sol réalisés par tamponnage selon le **protocole A** avec le timbre **Micro** fonctionnalisé par greffage d'APTES : (a) spirale avec défauts ; (b) réseau de motifs sortis en négatif.

Les résultats présentés illustrent les limites du **protocole A**, qui se caractérise principalement par un encreage du tampon-encreur par centrifugation et par une mise en contact manuelle du timbre sur l'échantillon. Quel que soit le type de fonctionnalisation du timbre, nous observons que la production de motifs de sol de taille supérieure à 10 µm est possible. En revanche, pour des motifs de taille inférieure à 10 µm, l'écoulement de l'encre liquide de part et d'autre des motifs empêche la production de motifs fidèles à ceux du timbre. Deux effets principaux sont observés : l'encre des cavités est transférée sur le substrat (Figure II.16 a) et/ou l'encre est expulsée sous les motifs et remplit les cavités adjacentes (Figure II.16 b).

### Discussion

Les résultats expérimentaux montrent clairement que la qualité du tamponnage est régie par les phénomènes d'écoulement du sol entre le timbre et la surface. Il nous a donc paru nécessaire d'étudier de manière théorique le phénomène d'écoulement d'un film liquide confiné entre deux surfaces. Puis, nous sommes amenés à décrire sommairement la rupture du contact au terme du transfert.

#### *Écoulement de l'encre liquide*

Considérons que l'encre (sol) se comporte comme un fluide newtonien. Le traitement de l'écoulement d'un fluide newtonien en film mince confiné à l'échelle micrométrique exige généralement l'emploi de l'équation de Navier Stokes, à laquelle sont associées des conditions aux limites qui introduisent les énergies de surface mises en jeu<sup>215</sup>. Nous proposons un modèle macroscopique simple pour traiter le cas représenté en Figure II.17 :



nous négligerons dans un premier temps l'effet des énergies de surface puis nous tenterons d'estimer qualitativement leur effet.

A une force effective  $F_{\text{eff}}$  exercée sur le timbre, il correspond une pression appliquée au niveau des structures du timbre, notée  $P_{\text{eff}}$ , que l'on peut considérer uniforme: sa valeur est égale à  $F_{\text{eff}}/S$ , où  $S$  est l'aire de contact entre le timbre et le substrat. Dans le cas idéal,  $S$  est égale à la somme des aires des faces supérieures des structures du timbre, notée  $S_{\text{tot}}$  ( $\sim 10^{-6} \text{ m}^2$ ). Toutefois, en pratique, en raison de la déformation du timbre ou du contact du plan de base du timbre avec le substrat, on considère :  $S \geq S_{\text{tot}}$ . En pratique, pour  $F_{\text{eff}} \sim 0,1 \text{ N}$ , on a donc :  $P_{\text{eff}} \leq 10^5 \text{ Pa}$ .

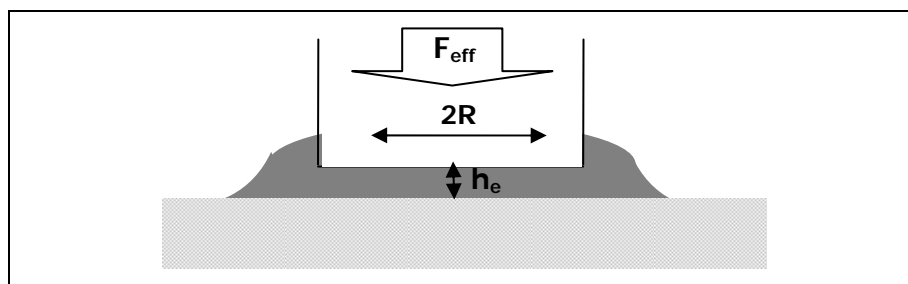


Figure II.17 : Schéma d'un motif de sol à l'étape du transfert par contact : le sol est piégé entre le substrat et une structure cylindrique du timbre.

Au niveau de chaque motif circulaire de rayon  $R$ , l'épaisseur d'encre  $h_e$  piégée entre le substrat et le timbre, évolue dans le temps avec une constante de temps  $\tau$  qui indique la dynamique avec laquelle  $h_e$  tend à s'annuler : l'écoulement du sol de part et d'autre du motif est responsable du transfert de type négatif. Si l'on néglige les phénomènes de surface,  $\tau$  s'exprime selon l'Equation II.4:

$$\tau \propto \eta \cdot R^2 / P_{\text{eff}} \cdot h_0^2, \text{ où } h_0 \text{ désigne l'épaisseur initiale du film.} \quad \text{Equation II.4}$$

On suppose que l'encre se présente dans la configuration d'équilibre d'une goutte sur la structure du timbre (cf. Annexe H.1) : on considère donc que  $h_0$  varie en  $R$ . La conséquence directe est une constante de temps  $\tau$  indépendante de la dimension du motif. Or nos résultats suggèrent une dépendance entre  $\tau$  et  $R$ .

Considérons les énergies de surface mises en jeu. Qualitativement, on estime que l'énergie d'adhésion du sol sur le timbre fonctionnalisé par greffage de POM est importante car l'encrage du sol repose sur cette propriété. De même, l'énergie d'adhésion du sol sur le substrat est probablement élevée, d'après la valeur de l'angle de contact d'une goutte de sol tamponné sur un substrat ( $\sim 5^\circ$ ). Les énergies de surface tendent donc à favoriser

l'étalement du sol sur les surfaces en présence. Par conséquent, on peut supposer que l'écoulement sous l'effet de la pression appliquée est également favorisé par les phénomènes de surface mis en jeu dans notre système.

Les phénomènes de surface tendent à prédominer lorsque la dimension du système considéré diminue. Dans ce cadre, on peut supposer que la constante de temps effective est inférieure à la valeur  $\tau$  indiquée par l'Équation 3 : l'écart est censé augmenter lorsque la dimension  $R$  diminue. Ce raisonnement apparaît alors cohérent avec les résultats expérimentaux, qui montrent qu'il existe une valeur comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  en-deçà de laquelle il est impossible de produire des motifs de sol : la grandeur  $h$  s'annule au terme du temps de contact ( $\sim 10$  s). Nous expliquons donc l'influence de la dimension des motifs sur la dynamique d'écoulement du sol par l'effet des phénomènes de surface. Cette conclusion appelle le développement d'un modèle théorique plus développé pour quantifier les contributions des différents phénomènes mis en jeu.

Notons que l'hypothèse faite dans notre raisonnement au sujet de la viscosité dynamique des sols ne peut pas être validée en l'absence de données expérimentales. Certes, les sols étudiés (solutions colloïdales dans de l'acide acétique, concentrées) sont newtoniens dans la gamme de cisaillement allant de 66 à 798  $\text{s}^{-1}$ , qui correspond aux mesures accessibles par viscosimétrie (cf. réf. 207) . Toutefois, en pratique, le sol est confiné dans un espace micrométrique, voire nanométrique, avec une vitesse d'écoulement estimée inférieure à 0,1  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  : le taux de cisaillement moyen  $\dot{\gamma}$  est donc de l'ordre de 0,1 - 1  $\text{s}^{-1}$ . Dans ce cadre, il est difficile de prédire les propriétés rhéologiques du sol dans les conditions de l'expérience.

#### *Rupture de contact*

Considérons à présent la situation du retrait du timbre, qui constitue l'étape finale du transfert. Notons que, en pratique, le retrait est généralement une étape rapide ( $< 1$  s).

La rupture du film d'encre est susceptible de se produire aux interfaces solide-liquide ou au sein même du film. En pratiquant des tamponnages successifs, nous constatons que le transfert d'encre est possible, avec des quantités de sol déposé qui diminuent progressivement. Ceci prouve donc que le timbre conserve de l'encre sur ses reliefs : ceci apparaît cohérent puisque le greffage de POM à la surface du timbre a pour but de favoriser l'adhésion d'encre à la surface du timbre.

En conséquence, nous déduisons que la rupture de contact tend à se produire au sein

même du film d'encre piégé entre le timbre et le substrat. Nous estimons que cette situation favorable est due à un bon équilibre des énergies de surface des deux solides impliqués : en effet, le sol mouille de manière satisfaisante le timbre et la surface de  $SiO_2$ .

### *c) Conclusions*

Le **protocole A** avec une fonctionnalisation de type PMMA permet le tamponnage de motifs micrométriques de sol, pour des dimensions comprises entre 10 et 100  $\mu m$ . La forme des motifs du timbre est respectée toutefois la dimension est souvent supérieure à celle des structures du timbre. Il semble que les causes de ce surdimensionnement soient principalement dues au mouillage du sol sur le substrat.

La calcination est une opération qui conduit essentiellement à nette modification de la hauteur des motifs, conformément aux résultats de l'étude réalisée sur couches minces. En outre, en raison de leur épaisseur qui est supérieure à 200 nm, les motifs de solution solide d'oxydes possèdent une rugosité de surface élevée et comportent des fissures micrométriques.

L'emploi du **protocole A** avec une fonctionnalisation de type APTES met en évidence le phénomène de transfert négatif des motifs du timbre, pour une dimension inférieure à 10  $\mu m$ . Il s'avère que la force exercée sur le timbre (0,01-1 N) correspond à une pression appliquée élevée au niveau des motifs. Un modèle théorique simple de l'écoulement du film d'encre piégé entre le timbre et le substrat suggère que l'expulsion du sol entre le timbre et le substrat est un phénomène indépendant de la dimension des motifs. Une explication probable pour justifier le transfert négatif observé préférentiellement au niveau des plus petits motifs, réside dans les phénomènes de surface. Responsables du surdimensionnement des motifs de manière générale, ces phénomènes deviennent prépondérants à petite échelle de sorte que l'écoulement est favorisé jusqu'à la réalisation d'un transfert négatif, dès une dimension de motif proche du micron.

En conclusion, le **protocole A** souligne l'importance du contrôle de l'encrage du timbre, dont le but doit être d'optimiser l'épaisseur du film liquide sur le timbre, ainsi que le contrôle de la pression appliquée lors du tamponnage. Ces points désignent les motivations principales qui sont à l'origine du **protocole B**.

### **II. 2. 4. 2. Protocole B : encrage par écoulement de lubrification - tamponnage manuel avec timbre renforcé**

Ce dernier protocole fera l'objet d'une étude qualitative. Le timbre renforcé, du type **Nano**, est fonctionnalisé par greffage de POM, sur la totalité de la surface du PDMS.

L'encre consiste en un sol de faible viscosité : ce choix permet de mieux observer les phénomènes d'écoulement, de manière à souligner les performances de notre protocole. Par ailleurs, afin de former un dépôt final d'épaisseur suffisante, une valeur intermédiaire de concentration du sol est choisie. L'encre consiste donc en un sol aux caractéristiques suivantes :  $C = 0,4 \text{ M}$  ;  $R = 3$  ;  $\eta = 25 \text{ mPa.s}$ .

L'imprégnation du tampon-encreur est réalisée sous cisaillement forcé. Rappelons que cette méthode conduit à un gradient d'épaisseur de l'encre liquide sur le tampon-encreur. Notons également que le timbre renforcé présente une variation linéaire de la distance de recul  $d$  entre le sommet des structures et la base de l'anneau de renfort (Figure II.18 a). L'encrage du timbre est alors réalisé de la manière suivante : l'orientation du timbre renforcé est choisie de sorte que le gradient d'épaisseur de l'encre déposée sur le tampon-encreur soit orienté parallèlement au sens de variation de  $d$  (Figure II.18 a). Cette configuration amène en vis-à-vis les parties les plus saillantes du timbre face aux zones d'encre les moins épaisses. Ce mode d'encrage permet d'optimiser la probabilité d'avoir une quantité d'encre optimale sur une partie du timbre.

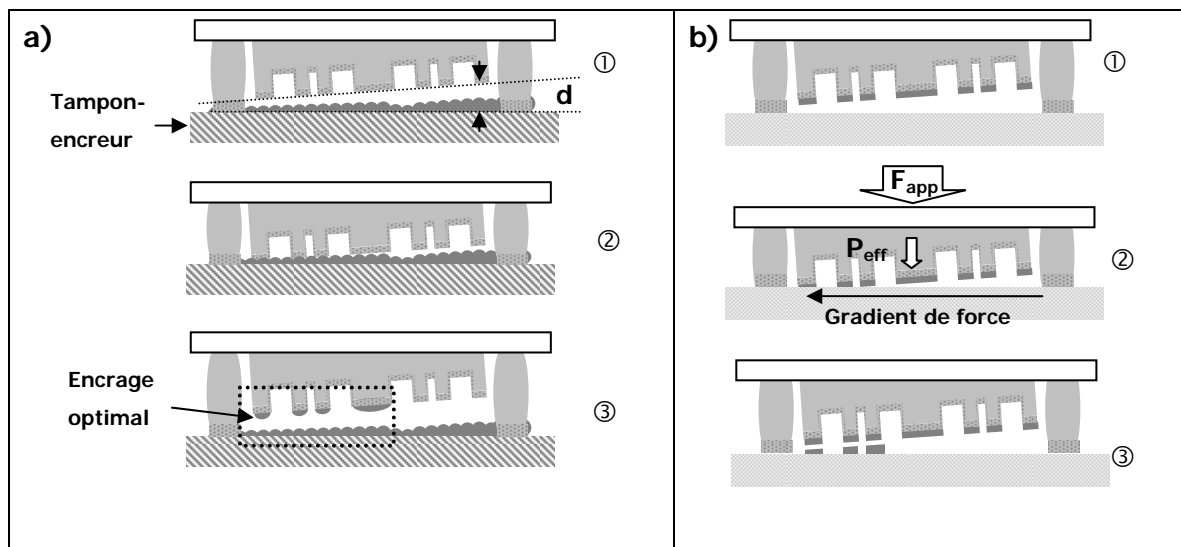


Figure II.18 : Schéma du tamponnage suivant le **protocole B**, avec le timbre renforcé. (a) Encrage du timbre, après encrage du tampon-encreur par cisaillement forcé : approche ①, encrage ②, retrait ③. (b) Tamponnage : approche ①, transfert par contact ②, retrait ③.

Il est évident que dans les développements futurs de cette technique, le but de l'opération d'encrage sera de favoriser la formation d'un film mince homogène d'encre sans gradients. Idéalement, l'épaisseur de cette couche liquide devra être inférieure à la hauteur des structures du timbre, résultat malheureusement difficilement accessible par enduction par centrifugation. Ainsi, il sera possible d'obtenir une quantité d'encre optimale sur

l'ensemble de la surface du timbre. Les expériences que nous reportons ici doivent donc être perçues comme exploratoires. Le but est de démontrer que le transfert est possible sous certaines conditions. L'utilisation volontaire des gradients permet de rencontrer avec de fortes probabilités cet optimum en une seule expérience, sur une région du substrat plus ou moins étendue. Ce protocole ne nécessitera donc pas de tamponnages sacrificiels.

Le tamponnage est réalisé sous l'application d'une pression manuelle, selon le mode décrit en Figure II.18 b, de manière à créer le contact entre le centre du timbre et le substrat. Une partie importante de la force appliquée  $F_{app}$  est utilisée pour déformer la structure annulaire, si bien que lors du contact la force exercée au niveau du domaine central ne représente qu'une fraction de la force appliquée (Figure II.18 b, point ②). C'est cet effet qui garantira le contrôle de cette force pour minimiser les effets de l'écoulement liquide.

Compte tenu de la géométrie du timbre renforcé, les structures les plus saillantes (à gauche sur la Figure II.18, b) transmettent les pressions les plus élevées, au moment du contact. Nous parlerons donc de gradient de pression effective  $P_{eff}$  appliquée sur l'ensemble de la zone structurée du timbre.

Au cours d'une opération de tamponnage, les deux variables à considérer seront donc : la quantité d'encre sur le timbre et la pression effective exercée  $P_{eff}$ .

### **Résultats et discussion**

La Figure II.19 a présente une vue globale des résultats. Le contrôle de la force appliquée au niveau des motifs permet de produire par tamponnage des motifs fidèles dans la gamme 1-5  $\mu m$ . En outre, on constate comme prévu qu'il existe un gradient d'épaisseur d'encre transférée. Ce gradient correspond en fait à deux gradients : non seulement le gradient de force appliquée au moyen du timbre renforcé mais également le gradient d'épaisseur d'encre déposée à la surface du timbre. Toutefois, il demeure des défauts nets au niveau même des réseaux de motifs.

#### *Effets des gradients*

D'une part, la Figure II.19 a présente l'effet du gradient d'épaisseur d'encre. Ainsi, la région du timbre en haut à droite possède une épaisseur optimale qui conduit à la reproduction des motifs de 1 ou 2  $\mu m$ . Les motifs de dimension égale à 5 et 10  $\mu m$  dans la partie en bas à gauche correspondent à une région du timbre où l'encre est en excès ; ces motifs sont alors transférés négativement.

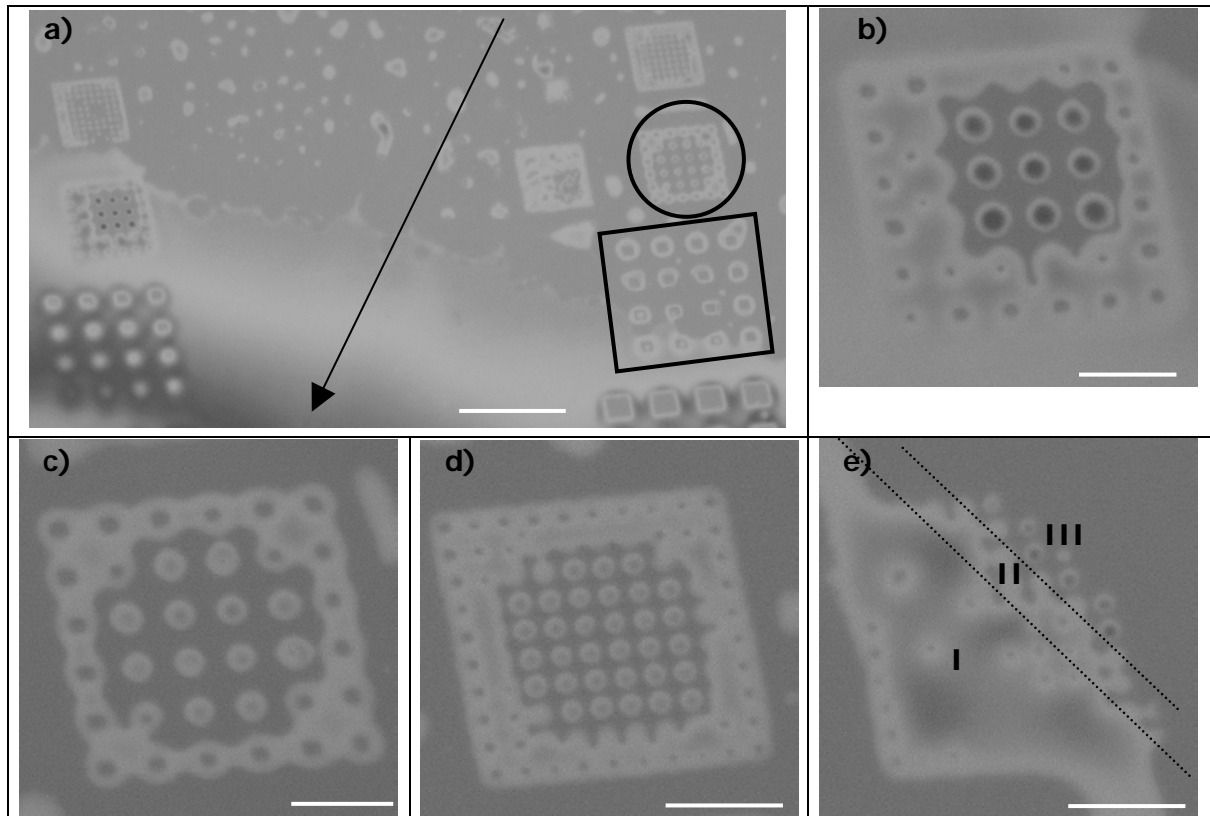


Figure II.19 : Image de microscopie optique des motifs de sol obtenus par tamponnage selon le **protocole B**, avec le timbre **Nano** : (a) vue globale des motifs (le carré et le cercle repèrent des réseaux de plots respectivement de  $5\ \mu\text{m}$  et de  $2\ \mu\text{m}$  présentant des modes de transfert différents) ; barre d'échelle :  $200\ \mu\text{m}$ . Les figures qui suivent de (b) à (d) sont des agrandissements de la figure (a). (b-c) Réseaux de plots de  $2\ \mu\text{m}$  (pression effective décroissante de b à d) ; d-e) réseaux de plots de  $1\ \mu\text{m}$  (la pression effective décroît progressivement de d à e). Barres d'échelle :  $10\ \mu\text{m}$ .

On peut observer des réseaux de motifs de  $2\ \mu\text{m}$ , de période fixée à  $5\ \mu\text{m}$ , tamponnés avec une quantité d'encre visiblement décroissante de la Figure II.19 b à la Figure II.19 c. Par comparaison des deux figures, on constate également que la diminution de la quantité d'encre permet d'améliorer la qualité des réseaux produits : la proportion de plots fidèles de  $2\ \mu\text{m}$  atteint un tiers, dans le cas le plus favorable présenté en Figure II.19 c.

Les Figure II.19 d et e présentent également des réseaux de motifs de  $1\ \mu\text{m}$  (période de  $3\ \mu\text{m}$ ) tamponnés avec une quantité d'encre décroissante de d) à e). Sur la Figure II.19 e, on constate une évolution dans la nature du dépôt tamponné : un excès d'encre dans la zone I ; un transfert négatif dans la zone II ; finalement, le transfert de motifs fidèles dans la zone III. La proportion de motifs fidèles augmente nettement, si l'on compare les Figure II.19 d et e : cette grandeur atteint un tiers sur la Figure II.19 d.

D'autre part, la Figure II.19 a souligne l'influence de la pression appliquée. Le réseau de

motifs de 5  $\mu\text{m}$ , repéré par un carré, présente un contraste qui indique que l'encre a été expulsée des motifs et a été transférée à leur périphérie. La quantité d'encre n'était pas en excès puisque seule une étroite couronne est visible autour des motifs. En revanche, une fraction notable des réseaux de motifs de 2  $\mu\text{m}$  situés à proximité et repéré par un cercle (Figure II.19, a et c) est transférée en mode positif. Le gradient de pression effective représenté sur la figure par une flèche indique que pour ce réseau la pression effective est plus faible pour le réseau de motifs de 2  $\mu\text{m}$  que pour le réseau de motifs de 5  $\mu\text{m}$ .

De même le réseau de motifs de 1  $\mu\text{m}$  qui est situé dans une zone où la pression effective est plus faible (Figure II.19, a et d) tend à être produit par transfert positif.

Ainsi, comparativement au **protocole A** pour lequel la dimension limite était fixée à 10  $\mu\text{m}$ , il s'avère ici possible d'appliquer sur un même substrat une pression effective locale suffisamment faible pour autoriser le tamponnage fidèle (transfert positif) de motifs de 1-2  $\mu\text{m}$  même si, en d'autres endroits, la pression effective s'avère supérieure et incompatible pour le tamponnage de motifs de 5  $\mu\text{m}$ .

Nos expériences montrent donc clairement que le facteur limitant du tamponnage est essentiellement le contrôle de la pression effective appliquée : le gradient de pression apparaît comme un atout pour atteindre localement de faibles pressions effectives de manière simple.

#### *Dimension des motifs*

La caractérisation des motifs produits est réalisée par AFM (Figure II.20 a) : la largeur des motifs produits, évaluée à 1,9  $\mu\text{m}$ , est sensiblement supérieure à la dimension des structures du timbre (1  $\mu\text{m}$ ). La hauteur moyenne des motifs est estimée à  $70 \pm 5$  nm (Figure II.20 b). Le rapport de forme des motifs se révèle particulièrement faible, de l'ordre de 7% : cette valeur correspond à un angle de contact du sol sur le substrat de l'ordre de  $15^\circ$  et indique un bon mouillage du sol sur le substrat (cf. p. 73).

On note également que le sol adopte une forme caractéristique, de type calotte sphérique. Or le motif du timbre était de forme carrée. Il s'avère donc que les propriétés du sol (viscosité et tension de surface) ne favorisent pas la stabilisation de motif carré, de côté égal à 1  $\mu\text{m}$ . Ce résultat confirme la tendance observée pour les motifs carrés dans la gamme 50 – 100  $\mu\text{m}$  obtenus par le **protocole B**.

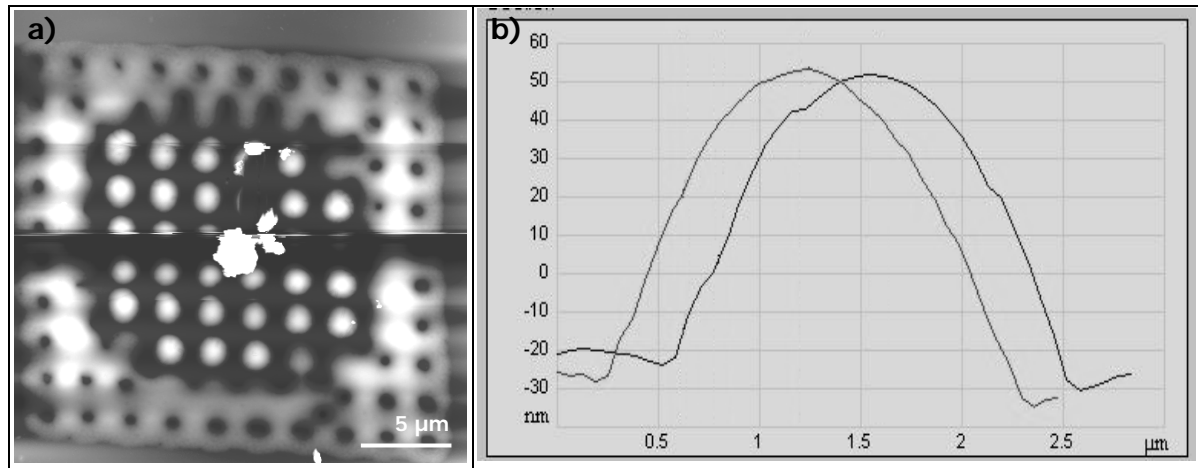


Figure II.20 : a) image AFM d'un réseau de motifs de sol de  $1 \mu\text{m}$  de période égale à  $1 \mu\text{m}$ , obtenus par tamponnage selon le **protocole B**, avec le timbre **Nano**. (b) Profils croisés AFM d'un motif. Une pollution (corps de couleur blanche) produit un artefact (bande sombre).

#### Défauts de tamponnage

Il apparaît tout d'abord le tamponnage n'est pas sélectif : on note en effet la présence d'encre en dehors des réseaux de motifs, sur l'ensemble du substrat (Figure II.19 a). Ceci indique que l'étape d'encrage a conduit au dépôt d'encre non seulement au sommet des structures du timbre mais également sur le plan de base du timbre. Rappelons que le **protocole B** de tamponnage est réalisé sans essais sacrificiels, contrairement au **protocole A**, en raison de la faible épaisseur d'encre transférée à l'étape d'encrage ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Ce fait explique pourquoi les défauts décrits sont observés ici, alors qu'ils étaient minimisés dans le **protocole A**. Nous estimons que l'encrage sélectif sur des structures de timbre d'une hauteur de  $500 \text{ nm}$  exige de manière impérative une épaisseur d'encre sensiblement inférieure à  $500 \text{ nm}$  sur le tampon-encreur.

En dépit des limites de l'encrage par écoulement de lubrification, il s'avère possible de produire des réseaux de motifs de sol qui présentent localement les caractéristiques satisfaisantes. Mais il faut souligner un type de défaut particulier dans les réseaux présentés dans les Figure II.21 b, c et e : les motifs situés aux bords des réseaux sont transférés en négatif. On en déduit que les bords de réseaux sont soumis à une pression plus importante qu'au centre. Ceci peut s'expliquer par l'affaissement du timbre : le cas extrême où le timbre entre en contact avec un substrat est schématisé sur la Figure II.21 b. La déformation du timbre a ainsi pour effet de modifier la répartition de la pression au sein d'un réseau de motifs ; les structures en périphérie du réseau ont tendance à subir des contraintes plus élevées.



En conséquence, ce mécanisme de déformation est susceptible de (i) favoriser la présence d'encre à la périphérie des réseaux, à l'étape d'encre ; (ii) provoquer l'écoulement de l'encre, à l'étape du transfert.

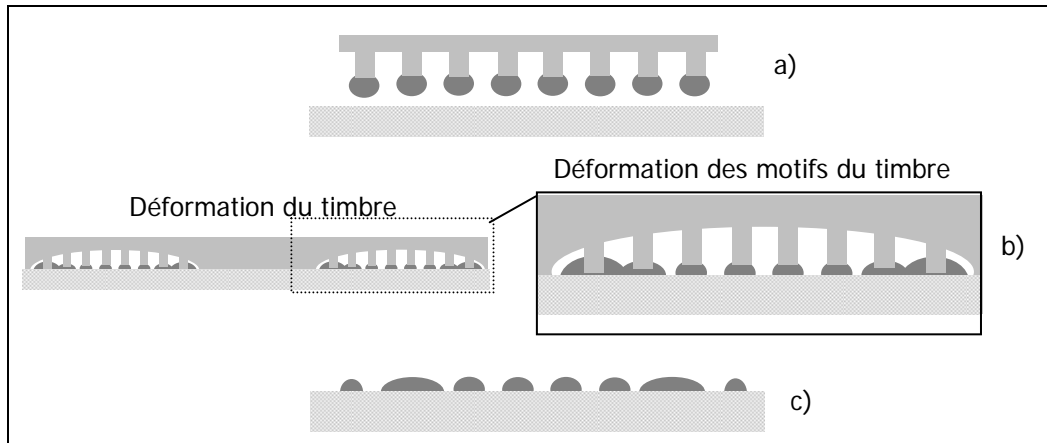


Figure II.21 : Schéma de tamponnage avec déformation du timbre : a) approche du timbre encré par du sol, b) transfert du sol par contact avec affaissement du timbre et déformation des motifs du timbre, c) motifs de sol transférés après le retrait.

## Conclusion

Le tamponnage réalisé au moyen du timbre renforcé permet de produire des motifs de sol d'une largeur de  $1 \mu\text{m}$ . Le principe de notre protocole de tamponnage repose principalement sur l'usage du gradient de pression appliquée sur le timbre structuré, ainsi que le gradient d'encre déposée à la surface du timbre. Par le choix du **protocole B** ainsi défini, nous démontrons donc que le tamponnage de sol de viscosité relativement faible est envisageable à l'échelle micrométrique, à condition de contrôler d'une part la quantité d'encre sur le timbre, et d'autre part la pression effective appliquée au niveau des motifs de sol (inférieure au poids du timbre).

### II. 2. 5. Conclusions

Au cours de cette partie nous avons démontré que la structuration de solution solide d'oxyde à l'échelle micrométrique est réalisable par la technique de tamponnage.

Avec un encrage par centrifugation et l'usage manuel d'un timbre classique, l'utilisation d'une encre liquide impose l'exécution de tamponnages sacrificiels, afin de diminuer progressivement la quantité d'encre présente sur le timbre. Dans ce cadre, il est possible de répliquer des motifs de sol jusqu'à une dimension limite située autour de  $10 \mu\text{m}$ . Il apparaît que la résolution du procédé est principalement limité par le comportement de l'encre liquide

(le sol) qui tend à s'étaler sous l'effet de la pression appliquée au niveau des structures du timbre. Les résultats expérimentaux s'écartent du modèle simple d'écoulement selon lequel la dynamique d'écoulement est indépendante de la dimension des motifs. Ceci suggère que la prédominance des phénomènes de surface à l'échelle micrométrique est à l'origine du transfert négatif au cours du tamponnage, au lieu du transfert positif attendu.

Le transfert de motifs de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$  nécessite un bon contrôle de la quantité d'encre déposée sur le timbre et de la force appliquée au niveau des structures du timbre. Parce que la viscosité de nos sols ne permet pas d'utiliser une méthode de centrifugation, nous avons proposé un mode de dépôt par écoulement par lubrification. En outre, nous avons conçu une architecture de timbre efficace (timbre renforcé) pour d'auto-limiter la pression exercée au niveau des motifs du timbre.

Il s'avère que le protocole établi pour le dépôt de l'encre sur le timbre demeure perfectible, afin d'atteindre des épaisseurs d'encre suffisamment minces sur une surface étendue du tampon-encreur. Toutefois, l'emploi du timbre renforcé permet de compenser en partie les limites de l'étape d'encrage. Par l'application effective d'un gradient de force au niveau des structures du timbre, il est ainsi possible de réaliser des timbres de motifs de sol micrométriques.

La meilleure performance, obtenue uniquement en certaines régions correspondant au meilleur optimum entre la quantité d'encre et la pression exercée, réside dans la production de motifs de largeur et de distance intermotif de 1 micron.

Le traitement de calcination de motifs de sol micrométriques (50-100  $\mu\text{m}$ ) provoque une variation des dimensions, en particulier de leur hauteur, conformément aux spécificités de la voie sol-gel. Toutefois, leurs dimensions latérales demeurent comparables à celles des motifs de sol avant le traitement de calcination.

La préparation de motifs de solution solide d'oxyde homogènes semble être soumise, comme pour les couches minces en général, au critère d'épaisseur critique voisine de 100 nm, au-delà de laquelle des fissures apparaissent au sein du motif. La production de motifs de sol d'épaisseur inférieure à 50 nm apparaît ainsi comme un atout.

En résumé, le tamponnage de solution solide d'oxyde peut être employé pour produire des motifs de catalyseurs jusqu'à une dimension de 10  $\mu\text{m}$  sans difficulté majeure. Cette technique de structuration convient donc pour toutes les applications où la localisation spatiale des NTC ne nécessite pas une résolution supérieure. En revanche, pour des

localisations plus précises et en particulier à l'échelle submicrométrique, le tamponnage nécessite des développements technologiques supplémentaires. En conséquence, pour la nanostructuration, nous préconisons l'emploi d'une autre méthode de mise en forme du matériau catalytique. La technique de lift-off de couches minces métalliques de cobalt après lithographie électronique a donc été développée pour répondre à ce besoin. Elle constituera le cœur du chapitre IV.

## II. 3. Croissance de NTC sur $Mg_{1-x}Co_xO$

Les conditions de CCVD sur poudres de solution solides d'oxydes ont été déterminées dans la perspective d'optimiser la qualité et le rendement des NTC produits sur le matériau catalytique<sup>200</sup>. La croissance de NTC à partir de couches minces de catalyseur de  $Mg_{1-x}Co_xO$  exigera une optimisation des conditions de CCVD (température, durée) afin de les adapter à la synthèse sélective de NTC monoparois en quantité beaucoup plus faible. Ces travaux permettront d'envisager par la suite la croissance localisée des NTC sur motifs de  $Mg_{1-x}Co_xO$ .

### II. 3. 1. Comparaison : CCVD sur couche mince et sur poudre.

L'activité catalytique de la solution solide d'oxyde dépend essentiellement de deux paramètres, sa surface spécifique et sa teneur en métal catalytique, qui gouvernent la formation in situ des nanoparticules métalliques, dans des conditions de CCVD données.

Les travaux réalisés par Flahaut<sup>202</sup> indiquent que la teneur  $x$  en cobalt doit être inférieure à 15%, afin d'éviter la formation d'une phase spinelle  $Co_3O_4$  conjointement à la solution solide, qui conduit par réduction à la croissance d'espèces carbonées non désirées (nanofibres de carbone, par exemple). Ainsi, la phase  $Mg_{0,90}Co_{0,10}O$  (surface spécifique : 20  $m^2/g$ ) présente les meilleures performances pour la synthèse d'un mélange de NTC monoparois et biparois.

Par comparaison avec une poudre, la surface spécifique d'une couche mince tend à diminuer car le matériau adopte une morphologie compacte et la porosité est réduite. On peut schématiser la situation en considérant le cas limite d'un film continu polycristallin d'épaisseur  $e_{ox}$  et de densité  $\rho_{ox}$ , seule la surface est accessible, de sorte que la surface spécifique surfacique peut être estimée à :  $S_{ss} \cong 1/e_{ox} \cdot \rho_{ox}$ , de l'ordre de 3  $m^2/g$  pour une épaisseur de 100 nm. Ce modèle néglige la présence de pores et la taille des grains particulièrement faible (15 - 20 nm) : il indique donc la limite inférieure de surface réellement accessible d'une couche mince. Or, lorsque la surface spécifique diminue, à teneur égale en cobalt, les NP formées seront plus susceptibles de coalescer et d'adopter de larges diamètres.

La synthèse de NTC sur couches minces exige de former des NP de cobalt de taille comparable à celles qui sont produites à partir des poudres. Pour les deux raisons qui viennent d'être évoquées, il semble donc judicieux de réaliser les études sur des couches minces avec une teneur en cobalt dans la solution solide d'oxyde modérée, comparativement à celle qui est généralement employée pour les poudres (typiquement 1 - 10%). Dans la

suite, les travaux décrits porteront sur l'étude du procédé de CCVD pour la synthèse de NTC à partir de couches minces d'un système modèle de composition  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ .

### II. 3. 2. Croissance sur couches minces de $Mg_{1-x}Co_xO$

*Les diverses études menées ont mis en lumière certaines problématiques. D'une part, la transposition du savoir-faire acquis ultérieurement dans le domaine de la CCVD sur lit de poudre ne s'est pas faite sans difficultés et de très faibles variations de certains paramètres (température, teneur en méthane, mise en forme du catalyseur) ont des conséquences importantes sur les résultats obtenus. D'autre part, si la caractérisation par MEB à haute tension constitue un excellent outil de caractérisation comparative des différents échantillons, elle ne représente pas une mesure absolue de leurs caractéristiques (densité surfacique des NTC essentiellement). Pour toutes ces raisons, les résultats de synthèse de NTC à partir de couches minces déposées par trempage-retrait qui sont présentés doivent être interprétés comme des tendances qui restent à quantifier de façon plus précise.*

Le traitement de CCVD développé pour la production de NTC à l'échelle du gramme correspond à l'utilisation de  $CH_4$  dilué à 18%mol. dans  $H_2$ , à une température de travail de 1000°C. Dans le cas de la croissance localisée, la nature du substrat peut dans certains cas limiter la température de travail. Nous avons choisi de développer un traitement de CCVD permettant de travailler dans des conditions plus modérées (montée sous atmosphère inerte et à une température de réaction plus basse).

Notre étude porte principalement sur les paramètres suivants : nature des gaz lors de la rampe de chauffage, profil de la rampe de chauffage et température de travail.

#### II. 3. 2. 1. Influence de la nature du gaz

Deux expériences de CCVD, **R-1000- $H_2$ - $CH_4$**  et **R-1000-Inerte**, sont réalisées sous atmosphère  $H_2$ - $CH_4$  (18%mol. de  $CH_4$ ) à 1000°C, et se distinguent par l'atmosphère employée pour la montée en température : l'une sous gaz inerte (diazote) et l'autre sous atmosphère réductrice (mélange  $H_2$ - $CH_4$ ). Les couches **CM- $\eta$ 30+** et **CM- $\eta$ 60+**, de solution solide d'oxyde  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ , d'épaisseur respective 190 et >225 nm, sont soumises aux traitements de CCVD suivants :

Tableau II.8 : description des traitements de CCVD **R-1000-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>** et **R-1000-Inerte**. (*t<sub>p</sub>* désigne la durée du palier de CCVD)

Type CCVD	Montée	Palier	Descente
<b>R-1000-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub></b>	300°C/h, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (18%mol. CH <sub>4</sub> ), 15 l/h	<b>t<sub>p</sub></b> = 0 min, 1000°C, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (18%mol. CH <sub>4</sub> ), 15 l/h	300°C/h, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (18%mol. CH <sub>4</sub> ), 15 l/h
<b>R-1000-Inerte</b>	300°C/h, N <sub>2</sub> , 15 l/h		

## Résultats

Au terme du traitement **R-1000-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>**, on observe sur les couches minces **CM-η30+** et **CM-η60+** la présence de NTC en quantité apparemment faible, de l'ordre de 0,1 NTC/μm<sup>2</sup> typiquement, et une longueur moyenne estimée égale à 10 μm environ. Sur la Figure II.22 a, on distingue un petit faisceau de NTC sur la couche **CM-η30+**, ainsi qu'une couche d'oxyde particulièrement compacte, caractérisée par une taille de grain variable, comprise entre moins de 10 nm et 50 nm.

La Figure II.22 b présente la couche **CM-η60+** : les grains de diamètre 20 nm environ sont appartenent à une couche catalytique relativement dense. L'insertion (Figure II.22 b) révèle la présence de NTC en faible densité surfacique. Dans tous les cas, le traitement de CCVD n'a pas d'influence sur la taille des grains, ce qui concorde avec les observations réalisées sur poudre de solution solide d'oxyde. De même, les fissures observées dans le cas des couches minces préparées à partir de sol de viscosité > 30 mPa.s ne subissent pas d'évolution.

Pour le traitement **R-1000-Inerte**, la production de NTC est plus importante. Sur la Figure II.22 c, on note la présence de petits faisceaux de NTC sur la couche mince **CM-η30+**. Pour la couche mince **CM-η60+** (Figure II.22 d), les NTC sont présents sous la forme de petits faisceaux d'une largeur de 15 nm environ mais aussi à l'état individuel semble-t-il. Ces NTC individuels possèdent un diamètre nettement inférieur à 5 nm. La densité surfacique des NTC est estimée à 0,1 NTC/μm<sup>2</sup>, dans la mesure où l'on estime leur longueur à moyenne à 10 μm environ. De même que dans le cas du traitement **R-1000-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>**, la couche mince ne subit pas de modification microstructurale notable.

L'échantillon **CM-η30+** ayant subi le traitement **R-1000-Inerte** a été caractérisé par spectroscopie Raman. Les pics RBM (Figure II.23 a), situés à 158 et 188 cm<sup>-1</sup> permettent de calculer les diamètres des NTC sondés : 1,31 et 1,56 nm (cf. Annexe E. 4).

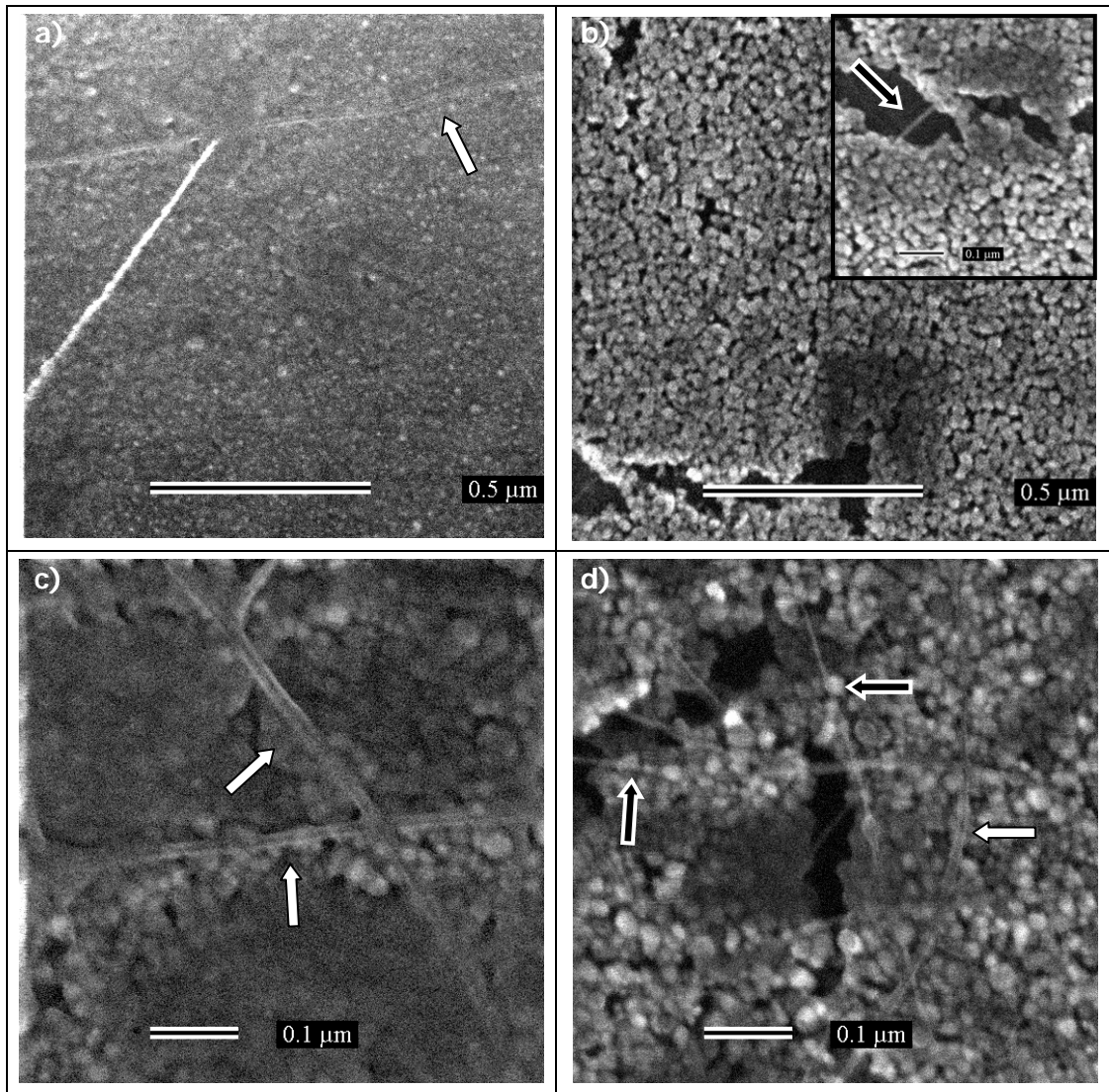


Figure II.22 : Image MEB de NTC produits par CCVD sur les couches minces de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  : traitement  $R-1000-H_2-CH_4$  sur les couches (a)  $CM-\eta30+$  et (b)  $CM-\eta60+$  ; traitement  $R-1000-Inerte$  sur les couches (c)  $CM-\eta30+$  et (d)  $CM-\eta60+$ . Les flèches noires et les flèches blanches indiquent les NTC respectivement individuels ou en faisceaux.

La spectroscopie Raman ne permet pas de conclure quant à la présence de NTC biparois puisque l'écart entre les deux pics devrait correspondre à une différence de diamètre de l'ordre de 0,7 nm. Il faut toutefois noter que le fait que cette condition ne soit pas remplie n'exclut pas la présence de NTC biparois car la présence ou non de pics RBM est étroitement liée à la longueur d'onde du laser utilisé. Le spectre présente une bande G (Figure II.23 b) caractéristique des NTC avec deux pics à  $1577$  et  $1595\text{ cm}^{-1}$  et une bande D centrée autour de  $1340\text{ cm}^{-1}$ . Le rapport d'intensité de ces bandes, de l'ordre de 4, reflète la présence limitée de défauts structuraux<sup>216</sup> au sein des NTC.

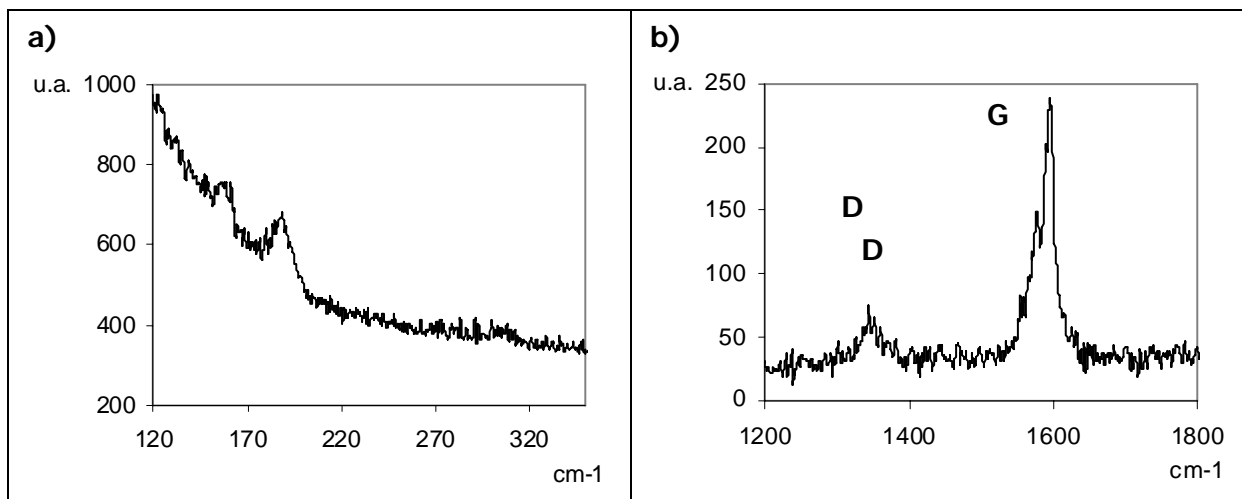


Figure II.23 : Spectre Raman (longueur d'onde : 488 nm) de NTC produits par CCVD (**R-1000-Inerte**) à partir de la couche **CM-30+**: (a) Zone RBM; (b) zone des hautes fréquences (bandes D et G).

### Discussion

Les résultats obtenus montrent que le traitement avec une montée sous gaz inerte présente l'avantage de permettre la croissance de NTC nombreux, comparativement au traitement effectué une montée sous mélange  $H_2-CH_4$ . Ce fait suggère la production d'un nombre plus important de NP actives au cours du traitement **R-1000-Inerte**. La caractérisation ne permet pas de mettre en évidence les NP catalytiques. Toutefois, si l'on compare deux couches identiques, en particulier les échantillons de type **CM-η60+**, la nature du traitement n'influence pas la taille des grains d'oxyde au terme de la CCVD. Dans ce cadre, il est possible de fournir une explication au phénomène observé en ne considérant que le processus de formation de NP à partir d'une solution solide d'oxyde identique.

Le traitement **R-1000- $H_2-CH_4$**  comporte une montée en température sous atmosphère réductrice : cette étape est propice à la réduction des cations  $Co^{2+}$  répartis au sein du réseau de  $MgO$ , avant à la température de  $700^\circ C$ , si l'on s'inspire des travaux de Freni *et al.*<sup>217</sup>. On doit considérer que la cinétique de formation des NTC augmente progressivement jusqu'à la température de palier de  $1000^\circ C$  : la décomposition du méthane tout comme la diffusion du carbone au sein des NP catalytiques constituent en effet des processus activés thermiquement<sup>218,20</sup>. Il existe donc une période correspondant à la gamme de température  $<700-1000^\circ C$  durant laquelle les NP réduites sont susceptibles de coalescer en raison du faible avancement des processus de germination et de croissance des NTC. Dans les conditions de CCVD, cette plage de température équivaut à une durée de 1 h environ. Cette



durée considérable apparaît favorable à la coalescences des NP, autrement dit à l'augmentation de leur diamètre moyen et à la diminution de leur quantité.

Dans le traitement **R-1000-Inerte**, le mélange réactif est introduit uniquement lorsque la température maximale (1000°C) est atteinte. Nous estimons à environ 10 minutes la durée du régime transitoire nécessaire pour remplacer totalement le gaz inerte par le mélange  $H_2-CH_4$ , la température du réacteur étant alors supérieure à 950°C. Au cours du régime transitoire, le mélange  $H_2-CH_4$  active progressivement la réduction du cobalt et la formation de NP de cobalt.

L'intérêt potentiel du traitement **R-1000-Inerte** consiste à activer les NP fraîchement formées pour la formation des NTC, avant que le phénomène de coalescence ne soit trop avancé. Pour la courte durée de 10 min, il n'est difficile d'affirmer catégoriquement que la coalescence des NP réduites, qui est un processus thermiquement activé, est moins favorisée que dans les conditions du traitement **R-1000- $H_2-CH_4$** . (1 h à la température moyenne de 850°C).

Toutefois, nos résultats suggèrent que le choix d'une montée sous gaz inerte permet de d'obtenir une population relativement importante de NP de diamètre adéquat pour la synthèse de NTC. Autrement dit, il semble que l'enrichissement rapide de l'atmosphère en gaz réactif limite la coalescence des NP avant que les conditions soient réunies pour la formation des NTC, de manière plus efficace que le traitement avec montée sous atmosphère réductrice.

### **Bilan**

Nous avons démontré que la synthèse de NTC est possible à partir de couches minces d'oxyde (épaisseur égale à 190 ou >225 nm) en appliquant le traitement de CCVD adapté à l'origine aux poudres (1000°C, sous mélange  $H_2-CH_4$ , 18%mol. de  $CH_4$ ). Toutefois, la densité surfacique de NTC s'avère modérée.

Il a été montré que le traitement de CCVD avec montée sous  $N_2$  s'avère favorable à la croissance de NTC, avec une densité surfacique satisfaisante ( $\sim 0,1$  NTC/ $\mu m^2$ ) ; l'intérêt de ce traitement consiste à réaliser la formation de NP au moment du palier de CCVD. Les NTC produits (diamètres mesurés inférieurs à 1,6 nm), individuels ou en petits faisceaux, semblent comporter peu de défauts au sein de leur paroi. Ce type de traitement est donc adapté à la synthèse de NTC sur couches minces et sera donc préférentiellement employé dans la suite de nos travaux.

### **II. 3. 2. 2. Influence de la température - CCVD à 850°C**

Nous avons pour but de développer un procédé dans des conditions à température de réaction modérée. Le fait de diminuer la température nous permet de travailler avec une

proportion plus importante de méthane et nous avons donc décidé de tester le méthane seul. Les essais sont réalisés sur une couche mince **CM- $\eta$ 40+**, d'épaisseur égale à 225 nm. Nous avons réalisé une expérience dans les conditions suivantes :

Tableau II.9 : description des traitements de CCVD **R-850-Inerte-100**.

Type CCVD	Montée	Palier	Descente
<b>R-850-Inerte-100</b>	900°C/h, N <sub>2</sub> , 16 l/h	30 min, 850°C, CH <sub>4</sub> 100%, 15 l/h	300°C/h, N <sub>2</sub> , 16 l/h

### Résultats et discussion

La Figure II.24 illustre le fait que la croissance de NTC est possible dès 850 °C, sous méthane pur sur les couches minces. La densité surfacique des NTC est relativement faible, inférieure à 0,1 NTC/ $\mu$ m<sup>2</sup>. La faible quantité de NTC est à associer à une sélectivité de synthèse : aucune espèce carbonée secondaire, telle qu'une nanofibre n'est observée sur l'échantillon. En ce qui concerne la morphologie de la couche mince, les grains, d'un diamètre moyen estimé à 30 nm, sont agrégés de manière relativement compacte.

Néanmoins, il s'avère que la solution solide de composition  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  permet d'obtenir, à 850°C sous méthane pur, une densité surfacique de NTC de l'ordre de 1 NTC/ $\mu$ m<sup>2</sup>, dix fois plus faible par rapport aux résultats obtenus à 1000°C, sous mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, 82:18.

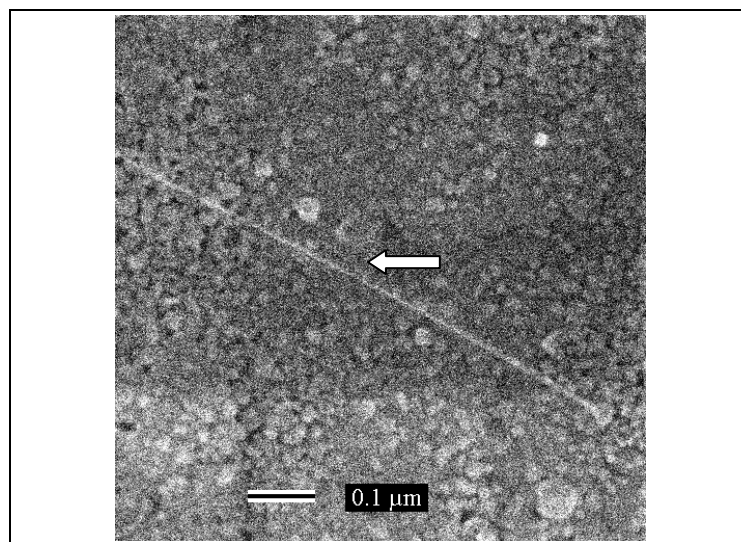


Figure II.24 : Image MEB d'un NTC par CCVD (**R-850-Inerte**) sur la couche mince de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ , **CM- $\eta$ 40+**.

Le choix de la teneur en méthane a été motivé par la considération de la thermodynamique de décomposition du méthane. En effet, si l'on désire maintenir une

vitesse de réaction, pour une température moins élevée, il est nécessaire de diminuer la teneur en méthane : ceci explique le choix des conditions opératoires de CCVD à 850°C. Un excès de méthane peut diminuer la sélectivité de la CCVD, en favorisant la formation d'espèces filamentaires carbonées de type nanofibres ou MWNT et du dépôt de carbone amorphe. En revanche, pour une teneur en méthane trop faible, la quantité de carbone dissoute dans les NP peut se révéler insuffisante pour atteindre le niveau de saturation<sup>202</sup> qui précède la précipitation de carbone sous la forme de NTC, de nanofibres, ou de coques graphitiques<sup>219</sup> selon la taille des NP. De plus, la coalescence des NP par diffusion de surface est d'autant plus favorisée que la teneur en carbone est faible au sein des NP. Ainsi, il existe une teneur optimale en méthane pour une température de CCVD donnée, pour produire à partir de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  des NP de cobalt qui conviennent à la synthèse de NTC.

D'après nos observations, il semble que la teneur de 100% de méthane ne corresponde pas à une atmosphère suffisamment réactive pour obtenir une quantité élevée de NTC à 850°C. Nous pouvons donc tenter d'expliquer le faible rendement de synthèse par le processus de formation *in situ* des NP par deux facteurs :

- i. la réactivité du méthane conduit au dépôt de carbone amorphe à une vitesse supérieure à la formation de NP par réduction sélective de la solution solide d'oxyde. Le processus de réduction sélective, et par conséquent celui de formation de NTC, est alors lui-même inhibée en raison de la présence de carbone amorphe : l'accès des gaz à la surface de la solution solide d'oxyde est en effet limité.
- ii. le nombre de NP formées est susceptible d'être faible à 850°C, par rapport aux expériences de croissance réalisées avec succès à 1000°C. En effet, une température de CCVD trop faible s'accompagne également de la diminution de la vitesse de réduction des cations de cobalt (II) et donc du ralentissement de la formation des NP de Co.

Toutefois, nous sommes également tentés d'attribuer en partie les résultats au mode d'observation employée : en effet, l'observation de NTC par MEB à haute tension constitue une caractérisation non-quantitative.

De plus, notre étude est à rapprocher de ceux rapportés par Liu *et al.*<sup>143, 220</sup> portant sur la synthèse de NTC monoparois sur couche mince  $Mg_{1-x}M_xO$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) préparé par une voie sol-gel faisant usage de polyéthylène glycol. En effet, Liu démontre que le système  $Mg_{1-x}Fe_xO$  contenant 3 % de fer est apte à produire un film dense de NTC par CCVD à 800°C (montée et descente en température sous Ar et palier de 30 min sous méthane pur à 6 l/h).

### II. 3. 2. 3. Conclusions

La croissance de NTC par CCVD à partir d'une couche mince de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ , d'une épaisseur généralement comprise entre 190 et  $> 225$  nm a été mis en évidence. Tout d'abord, nous avons étudié l'influence de l'atmosphère employée pour la montée en température, qui détermine le moment de formation des NP catalytiques. Il a été montré que, de même qu'une montée sous mélange réducteur  $H_2-CH_4$ , 82 :18, une rampe de chauffage sous gaz inerte (diazote) est également favorable à la croissance de NTC à  $1000^\circ C$ . Nos résultats indiquent ainsi que le fait d'introduire le méthane après un chauffage sous atmosphère inerte est favorable à la formation de NTC (diamètre inférieur à 1,6 nm, longueur moyenne estimée à  $10 \mu m$  environ), en densité surfacique de l'ordre de  $0,1$  NTC/ $\mu m^2$ .

Nous avons également ainsi mis en évidence que la croissance des NTC est possible à  $850^\circ C$  sous méthane pur, avec une montée sous gaz inerte. Il est nécessaire d'augmenter la proportion de méthane lorsque la température de travail est abaissée, cependant nous n'avons pas recherché à déterminer la teneur optimale en méthane à  $850^\circ C$ . Le traitement de CCVD à  $850^\circ C$  conduit, d'après nos observations, à une densité surfacique faible de NTC ( $< 0,1$  NTC/ $\mu m^2$ ).

Ainsi, la formation de NTC à partir de solution solide d'oxyde apparaît possible dans une gamme de température comprise entre  $850$  et  $1000^\circ C$ , avec une sélectivité satisfaisante.

Le but de notre étude a été de développer un procédé de CCVD sous méthane apte à produire des NTC à températures relativement peu élevées, de manière à être compatible avec la croissance localisée sur substrats  $SiO_2/Si$ . Nos résultats ne constituent pas une étude exhaustive qui permette de déterminer la température minimale de croissance de NTC sur une solution solide d'oxyde : celle-ci est apparemment inférieure ou égale à  $850^\circ C$ . C'est dans cette limite que le traitement de CCVD à  $850^\circ C$  sous méthane pur est choisi pour explorer les potentialités de la croissance localisée sur des motifs de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ .

### II. 3. 3. Croissance sur structures de $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ micrométriques produites par tamponnage

Nous présenterons dans cette partie la croissance de NTC sur catalyseur  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  structuré par tamponnage en étudiant principalement la synthèse par CCVD  $850^{\circ}C$ , dans les conditions déterminées en partie précédente.

Les échantillons présentés par la suite seront exclusivement ceux qui ont été préparés par tamponnage selon le **protocole A** décrit en partie (II. B. 4. a) : la largeur des motifs de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  sur substrats  $SiO_2/Si$  est ainsi comprise entre 50 et  $100\ \mu m$ , pour une épaisseur allant de 100 à 300 nm.

Les détails du traitement de CCVD **R-850-Inerte-100**, qui est appliqué aux échantillons, sont rappelés dans le Tableau II.10.

Tableau II.10 : description des traitements de CCVD **R-850-Inerte-100**.

Type CCVD	Montée	Palier	Descente
<b>R-850-Inerte-100</b>	$900^{\circ}C/h$ Ar, 16 l/h	30 min, $850^{\circ}C$ , $CH_4$ 100%, 15 l/h	$300^{\circ}C/h$ , $CH_4$ 100%, 15 l/h

### Résultats

Tout d'abord, la comparaison par microscope optique des motifs catalytiques de 50 ou  $100\ \mu m$ , carrés ou circulaires, avant (cf. Figure II.15, p. 70) et après CCVD (Figure II.25) met en évidence une nette modification de leur aspect.

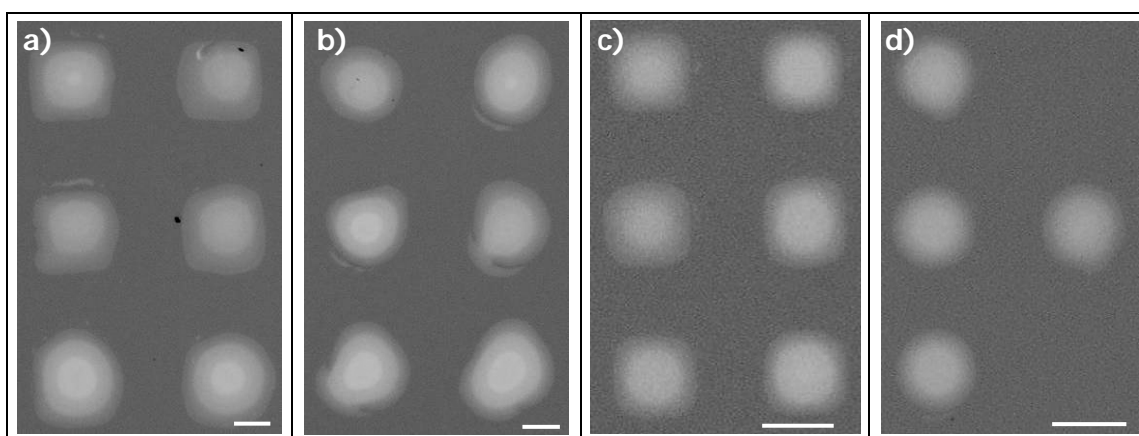


Figure II.25 : Image de microscopie optique de motifs catalytiques préparés par tamponnage après CCVD (traitement **R-850-Inerte-100**) : motifs de  $100\ \mu m$  (a) carrés et (b) circulaires ; motifs de  $50\ \mu m$  (c) carrés et (d) circulaires. Barres d'échelle :  $50\ \mu m$ .

La résolution des bords des motifs est sensiblement amoindrie, comme on le constate nettement sur les motifs de 100  $\mu m$ , carrés et circulaires (Figure II.25, a et b).

En conséquence, les dimensions latérales des motifs de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  sont relativement modifiées par le traitement de CCVD : le Tableau II.11 met en évidence l'augmentation globale de la largeur des motifs. Les résultats des mesures de profilométrie de surface effectuées sur les motifs (Figure II.25, b et d) sont également présentés dans le Tableau II.11 : il apparaît que la hauteur moyenne des motifs tend également à diminuer.

*Tableau II.11 : Résultats de la mesure des largeurs  $d$  (estimées par microscopie optique) et des hauteurs  $h$  des motifs (mesurées par profilométrie de surface) après CCVD ; variation de ces grandeurs entre la calcination et la CCVD (indiquée par la notation [CCVD]).*

Motif	$d_{ox}$ [CCVD]	(%)	$h_{oxyde}$ [CCVD] (nm)	(%)
			$\pm 25$	
Circulaire	137 $\pm$ 4	47	100	-66
Carré	115 $\pm$ 4	16		
Circulaire	60 $\pm$ 2	14	75	-66
Carré	59 $\pm$ 2	6		

Sur les échantillons caractérisés par MEB à 200 kV, la présence de NTC est mise en évidence, toutefois la croissance de NTC sur les motifs catalytiques n'est pas systématiquement observée. De plus, la morphologie des grains d'oxyde au sein des divers motifs présente une certaine variabilité. Nous pouvons globalement diviser les différents cas en deux catégories que nous illustrerons par les exemples qui suivent : les motifs porteurs de NTC, et les motifs sans NTC et à taille de grain anormale.

La présence de NTC est mise en évidence sur les motif circulaires (diamètre de 100 nm) présentés en Figure II.26 a. Intéressons-nous en particulier au motif repéré par un carré sur cette figure. La hauteur moyenne du motif observé est évaluée par profilométrie de surface à 200 nm environ cependant il existe des pics qui peuvent dépasser 300 nm par endroits. On note la présence nette de fissures sur la Figure II.26 a, qui est justifiée car la hauteur de motifs dépasse l'épaisseur critique d'oxyde ( $\sim 100$  nm).

Sur la Figure II.26 b : on peut clairement distinguer des NTC qui joignent les bords d'une large fissure présente au sein de la zone catalytique : leur longueur apparaît au moins égale à 1  $\mu m$ . Les NTC sont en partie suspendus à proximité du bords de la fissure tandis qu'ils sont au contact même du le substrat au coeur de la fissure (Figure II.26 c) : sur le segment de longueur en contact avec le substrat, les NTC apparaissent moins visibles, en raison du contraste de l'observation au MEB.

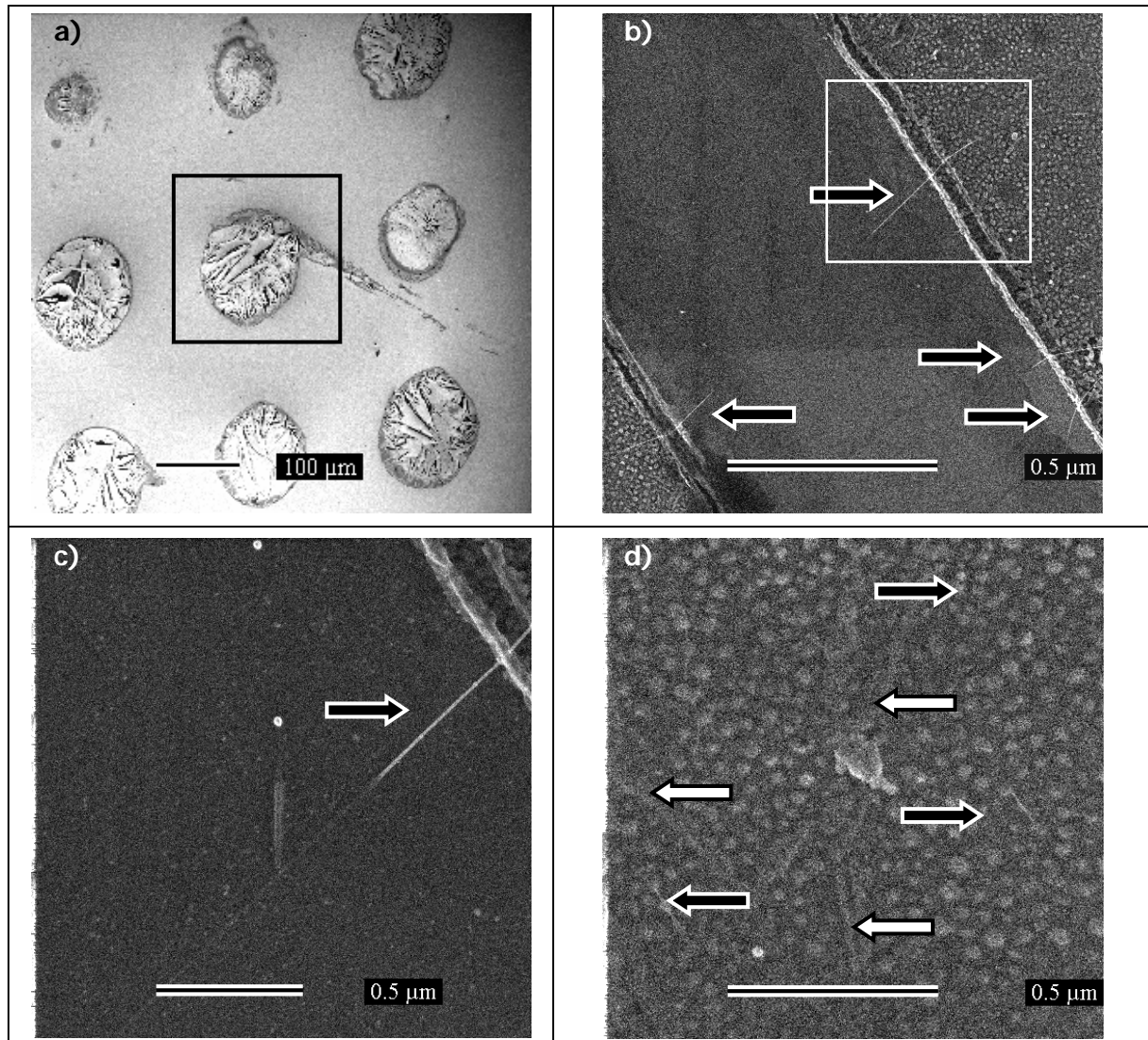


Figure II.26 : Images MEB (200 kV). (a) Motifs de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  préparés par tamponnage ayant subi le traitement **R-850-Inerte-100**. NTC présents sur le motif indiqué par un carré en (a) : (b) NTC à la surface de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  ; (c) faisceaux de NTC au sein d'une fissure ; (d) agrandissement de la zone indiquée par un carré en (c). Les flèches noires et blanches indiquent respectivement les NTC (individuels ou en faisceaux) et les défauts présents au sein du motif.

Au vu du diamètre fin des NTC évalué sur d'autres images MEB, nous estimons que la Figure II.26 c montre un faisceau de NTC, d'un diamètre de 10 nm environ.

Sur la Figure II.26 d, le MEB permet à peine de distinguer des NTC fins (diamètre inférieur à 10 nm) relativement rectilignes à la surface du motif d'oxyde : en raison de leur extrême finesse (diamètre estimé inférieur à 5 nm), il est difficile de les observer nettement sur toute leur longueur. Néanmoins, on peut supposer que ces NTC se présentent à l'état individuel, en raison de la densité surfacique apparente de NTC modérée ( $\sim 0,5$  NTC/ $\mu m^2$ ). La Figure II.26 d présente également la morphologie de surface du motif : on constate que

la couche d'oxyde structurée est relativement compacte et se caractérise par une population homogène de grains (diamètre de 30 nm) de forme régulière. Toutefois, on notera la présence de défauts au sein du motif de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  : l'oxyde se présente alors sous la forme d'une bande étroite d'une largeur inférieure à 100 nm (avec une longueur supérieure à la dizaine de microns) au sein de laquelle sont absents les grains de forme et de dimension définies.

Sur la Figure II.27 a est présentée la surface d'un autre motif catalytique après CCVD, circulaire et large de 100  $\mu m$ .

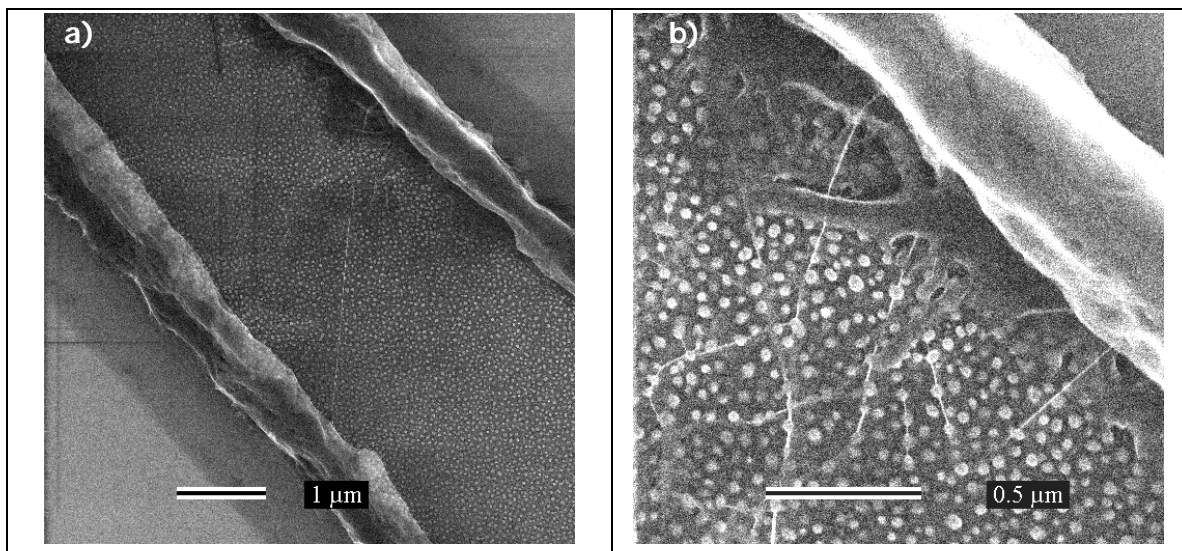


Figure II.27 : Images MEB (200 kV). (a) Zone fissurée sur un motif circulaire (100  $\mu m$ ) de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  préparés par tamponnage ayant subi le traitement (**R-850-Inerte-100**). (b) Agrandissement de la zone indiquée par un carré en (a). Les NTC sont repérés par les flèches.

Il s'agit précisément une bande de couche mince, d'une épaisseur de moins de 200 nm, qui a fissuré sur ses deux bords. On y distingue très nettement un NTC rectiligne (ou un faisceau de NTC) d'une longueur de 5  $\mu m$  environ. Sur la Figure II.27 b, on constate que la densité surfacique de NTC formés sur ce motif catalytique est importante, de l'ordre de 1 NTC/ $\mu m^2$ . Ces NTC possèdent un diamètre fin (inférieur à 10 nm) et semblent individuels. De plus, on note la présence de grains d'oxyde d'un diamètre relativement homogène de l'ordre de 30 - 50 nm.

Dans d'autres cas, la présence de NTC n'est pas observée sur les motifs catalytiques. L'examen révèle alors que la surface de certains motifs, d'une largeur de 100 ou 50  $\mu m$  (Figure II.28, a et b) possède une morphologie caractéristique : les grains tendent à adopter



une forme aplatie (Figure II.28, c et d). Les épaisseurs de ces structures, comprises entre 50 et 100 nm, apparaissent inférieures à l'épaisseur critique  $e_{oxc}$  (comprise entre 50 et 125 nm), dans la mesure où l'on note l'absence de fissures.

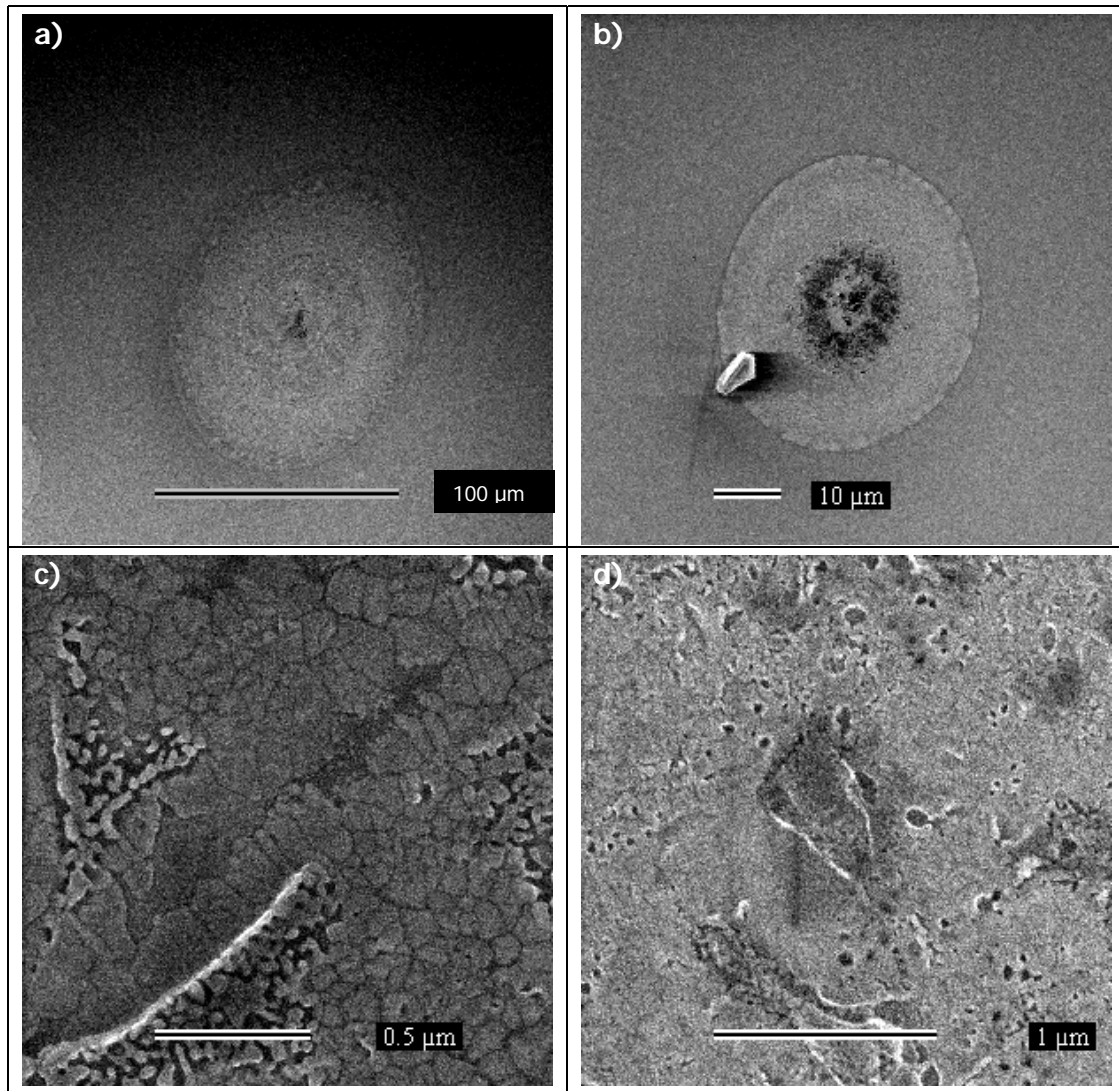


Figure II.28 : Images MEB (200 kV) (a, b) de motif catalytiques circulaires préparés par tamponnage ayant subi le traitement **R-850-Inerte-100** de CCVD (une impureté borde le motif de la figure (b)) ; (c, d) morphologie de surface correspondant aux motifs présentés en (a, b).

On distingue en particulier sur la Figure II.28 c une distribution de taille hétérogène : des petits grains (50 nm de diamètre) coexistent avec de larges grains de quelques centaines de nanomètres. De plus, le phénomène est plus prononcé lorsqu'on s'éloigne de la zone centrale, autrement dit lorsque l'épaisseur diminue. Sur la Figure II.28 d, les petits grains sont à peine discernables : la couche mince structurée tend à être continue.

## Discussion

La croissance de NTC par CCVD (traitement **R-850-Inerte-100**) est possible sur des motifs de composition  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  réalisés par tamponnage<sup>221</sup>.

Ces résultats sont conformes à ceux qui sont décrits en partie II. 3. 2. 2 : nous avons en effet démontré que la formation de NTC en densité relativement faible est possible sur couche mince de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ . En outre, les faits démontrent ici que la formation de NTC en densité satisfaisante ( $\sim 1$  NTC / $\mu m^2$ ) peut être favorisée dans certaines conditions.

Un fait majeur qui apparaît dans notre étude est la variation des résultats en corrélation apparente avec la microstructure des grains de solution d'oxyde au sein des motifs : la croissance des NTC apparaît défavorisée sur les zones à grains de taille anormalement élevée (de l'ordre de 100 nm).

Nous pouvons expliquer ces résultats en soulignant que la croissance des grains d'une part, et leur aplatissement d'autre part, tendent à abaisser leur rapport surface/volume, ce qui correspond à une diminution de la surface spécifique. Ainsi, les NP formées sont plus susceptibles de coalescer à la surface des grains, dans les conditions données de CCVD. Or, une population de NP catalytiques à diamètre trop élevé constitue un obstacle à la formation de NTC. De plus, l'évolution des dimensions des grains est susceptible de modifier la répartition des cations  $Co^{2+}$  au sein du réseau  $MgO$ , au cours des processus qui sont mis en jeu dans la croissance des grains (principalement les phénomènes de diffusion des différentes espèces dans le volume et aux interfaces des grains). Pour cette raison supplémentaire, la formation *in situ* de NP de diamètre minimale n'est pas garantie.

Néanmoins, on doit également noter, dans une moindre mesure, que l'aire totale des joints de grains diminue également au cours de la croissance des grains : ceci présente alors l'avantage de limiter la formation de grosses NP de cobalt au niveau des joints de grain.

Globalement, il faut donc considérer que le processus de formation *in situ* des NP catalytiques est potentiellement perturbée par la modification des propriétés spécifiques du catalyseur (surface spécifique, teneur locale en cations cobalt). Nos données expérimentales ne sont toutefois pas en mesure d'apporter des informations sur la population de NP catalytiques formées : notre raisonnement nécessiterait une étude microstructurale plus approfondie pour être confirmé.

Intéressons-nous à présent à la morphologie des grains de matériau catalytique. Le phénomène majeur que l'on observe est la variation de forme et de dimension des grains

d'oxyde. Nos observations suggèrent que les caractéristiques structurales de l'oxyde dépendent de l'épaisseur du motif. En effet, pour des épaisseurs supérieures à 200 nm, la distribution en taille est de type monomodal (centrée autour de 30-50 nm). Ceci correspond rigoureusement à une mode normal de croissance des grains. En revanche, pour une épaisseur de motif de l'ordre de 50 - 100 nm, les grains semblent avoir poursuivi leur croissance : le matériau présente principalement de larges grains plats (taille caractéristique de 100 nm) et une faible proportion de grains plus petits (diamètre caractéristique de 30 nm) (grains plats d'une largeur 100 nm). Nous expliquons les faits observés par un phénomène de croissance spécifique aux faibles épaisseurs d'oxyde (typiquement inférieure à 100 nm). Il est probable qu'il s'agisse d'un mode de croissance dit anormal<sup>222</sup> : ce phénomène est en effet observé de manière générale sur les dépôts polycristallins dont l'épaisseur est comparable à celles des grains cristallins.

Si l'on se réfère aux couches minces d'oxyde d'épaisseur comprise entre 50 et 125 nm environ (cf. II.1. 3), on doit rappeler que les grains croissent selon un mode normal, au cours du procédé de calcination à 550°C. Ce fait suggère que le mode de croissance anormal de la solution solide d'oxyde, majoritairement composée de MgO, semble apparaître pour une température comprise entre 550 et 850°C.

Le mode de croissance dit anormal est régi par les facteurs suivants : la minimisation d'énergie de surface (joint de grains, interface oxyde - substrat) et la minimisation d'énergie mécanique. Les grains d'énergie totale minimale tendent alors à croître au détriment des autres : ce phénomène dépend principalement de l'orientation cristallographique de chaque grain vis-à-vis du substrat.

En ce qui concerne le facteur énergie de surface, on doit tout d'abord noter que les poudres de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  ne subissent pas d'évolution microstructurale telle que la coalescence lors de traitements de CCVD dont la température de travail atteint 1000°C, d'après les travaux de Flahaut<sup>202</sup>. Ainsi en l'absence de substrat, la minimisation de l'énergie de surface (principalement par la réduction de l'aire des joints de grain) ne constitue pas un facteur déterminant pour l'évolution des grains de solution solide d'oxyde. On considère en revanche que l'influence du substrat est plus probable. En effet, les oxydes MgO ou CoO, et par extension  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ , sont susceptibles de réagir avec la surface  $SiO_2$  du substrat, dès la température de 700°C environ et tendent à former des solutions solides ou des composés définis<sup>223,224</sup>. Ce phénomène expliquerait notamment l'apparition du mode de croissance anormale dès une température comprise entre 550 et 850°C. Or, l'interaction entre l'oxyde et le substrat due à la réaction chimique constitue un facteur pour abaisser l'énergie interfaciale

oxyde-substrat. Par conséquent, l'énergie totale d'un grain serait susceptible de varier significativement en fonction de son orientation cristallographique vis-à-vis de la surface de  $SiO_2$  : l'énergie interfaciale grain-substrat pourrait ainsi être un facteur prépondérant de croissance anormale.

Par ailleurs, au cours de la CCVD, des contraintes mécaniques sont présentes au sein du motif, en raison du mode d'élaboration par voie sol-gel : d'une part des contraintes de tension (contraction due au départ de matière limitée par l'adhérence au substrat), et d'autre part des contraintes  $\sigma_{th}(T)$  induites à 850°C par la différence de dilatation thermique entre le substrat et  $MgO$ . Faisons l'approximation que les contraintes  $\sigma_{th}(T)$  ont la même valeur au sein d'un motif qu'au sein d'une couche mince (cf. II. 1. 2. 3) : on évalue alors à environ 0,9 GPa les contraintes de compression générées au moment du palier de CCVD. Ainsi, si il est impossible de prédire la nature de la contrainte globale au sein du motif (compression ou tension), il apparaît toutefois qu'elle peut être de valeur élevée. Or, suivant leur orientation cristallographique vis-à-vis de la contrainte globale, les grains de possèdent une énergie de déformation variable, en raison de l'anisotropie des propriétés mécaniques de la maille de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  assimilée à celles de  $MgO$  (cf. réf. 225) : le facteur mécanique est donc aussi potentiellement mis en jeu dans l'évolution microstructurale des grains selon un mode anormal.

En résumé, il existe des facteurs potentiels qui pourraient expliquer la croissance anormale des grains au sein des motifs de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  : l'énergie interfaciale  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O-SiO_2$ , ainsi que l'énergie de déformation due à une contrainte dans le plan du substrat. L'évaluation expérimentale des contributions dues à chaque facteur sort du cadre de nos travaux.

## Conclusion

Les conditions de CCVD définies pour les couches minces d'oxyde permettent de réaliser la croissance localisée de NTC sur des structures micrométriques de catalyseur de composition  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ . Le traitement de CCVD établi grâce à l'étude sur couches minces (850°C, sous méthane pur, avec une rampe de chauffage sous argon) est favorable à la croissance de NTC en densité surfacique de l'ordre de 10 NTC/ $\mu m^2$ . La structuration à l'échelle micrométrique de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  (pour une dimension caractéristique comprise entre 100 et 20  $\mu m$ ) peut donc conduire à la formation de NTC, présents à l'état individuel ou en petits faisceaux.

Néanmoins, la croissance localisée de NTC individuels n'est pas possible sur certains motifs structurés par tamponnage, en raison de leur morphologie particulière : le diamètre

moyen des grains tend à augmenter. Or, la croissance des grains, qui accompagnée d'une diminution de la surface spécifique, est potentiellement est néfaste pour la formation de NP de diamètre adéquat à la formation de NTC. Nos observations soulignent le fait que l'évolution microstructurale des grains de solution solide d'oxyde est induite par la faible épaisseur des motifs (inférieure à 100 nm). Ce phénomène peut être expliqué par la croissance anormale des grains, induite par (1) l'interaction des grains avec le substrat (influence des énergies de surface) et/ou (2) les contraintes mécaniques issues de la mise en forme de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ .

En définitive, d'après nos résultats, il s'avère que la formation de NTC dépend de la dimension des motifs d'oxyde. Cette relation de dépendance impose une épaisseur minimale de l'ordre de 100 nm pour les motifs catalytiques. Cependant, le besoin de limiter l'apparition de fissures au sein des motifs catalytiques impose une valeur plafond, égale à l'épaisseur critique, évaluée à 100 nm. En conséquence, par la nécessité de conserver les propriétés catalytiques de la solution solide d'oxyde, nous sommes contraints à renoncer au critère d'épaisseur critique : la croissance localisée de NTC ne s'avère ainsi envisageable que sur des motifs qui comportent des fissures.

Cette conclusion amène à définir un nouveau critère pour le procédé de tamponnage de motifs : il est requis de contrôler l'épaisseur des motifs de sol, de manière à ce que leur calcination aboutisse à la réalisation de motifs d'une épaisseur supérieure à 100 nm. Il est envisageable de répondre à cette contrainte de deux façons :

- (i) en contrôlant la hauteur des motifs de tamponnage, en plus de leur largeur. Ceci s'inscrit dans les objectifs déjà définis au terme de notre étude du tamponnage ;
- (ii) en ajustant la composition des sols, de manière à limiter la réduction de l'épaisseur du motif au cours de la calcination, qui est égale à 90% environ au stade actuel de développement du tamponnage (**protocole A**). En effet, on prévoit qu'en augmentant la concentration en cations, il est possible de modérer la diminution des motifs de sol, d'une épaisseur allant de 1 à 2  $\mu m$  selon le **protocole A**.

Les performances ultimes de l'approche de la croissance localisée par CCVD à 850°C sous méthane dans un four à résistance, à partir de motifs de  $Mg_{1-x}Co_xO$  déposés par tamponnage sur des substrats  $SiO_2/Si$ , ne pourront donc être évaluées qu'au terme d'études ultérieures visant à répondre aux critères que nous avons définis.

### II. 3. 4. Four à rayonnement

Nous avons développé un four à rayonnement dont l'intérêt principal réside dans son aptitude à réaliser des variations de température rapides. La maîtrise accrue de la dynamique thermique doit contribuer à apporter une meilleure compréhension des mécanismes de formation des NTC, notamment leurs cinétiques, ainsi que de l'évolution des grains d'oxyde. De plus, la possibilité de réaliser des expériences de très courte durée peut permettre d'exercer un contrôle cinétique sur certaines réactions non désirées (évolution des grains de solution solide d'oxyde, effets néfastes éventuels de la température vis-à-vis du substrat).

Les premiers essais réalisés sur le four à rayonnement ont eu pour objectif de valider le procédé et donc de reproduire les conditions de CCVD aptes à favoriser la synthèse de NTC. Le procédé **R-850-Inerte-80** est appliqué sur 50 mg environ de poudre de catalyseur préparée par combustion uréique de composition  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  (surface spécifique : 15  $g/m^2$ ).

Tableau II.12 : description des traitements de CCVD **R-850-Inerte-80**.

Type CCVD	Montée	Palier	Descente
<b>R-850-Inerte-80</b>	1000°C/min, Ar, 16 l/h	15 min, 850°C, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (18%mol. CH <sub>4</sub> ), 20 l/h	1000°C/min, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (18%mol. CH <sub>4</sub> ), 20 l/h

### Résultats et discussion

Après réduction, le nanocomposite NTC-Co-MgO ainsi obtenu est noir et possède une certaine tenue mécanique.

L'observation au MEB (Figure II.29 a) de la poudre nanocomposite issue du traitement **R-850-Inerte-80** révèle la présence de NTC en grand nombre. Les NTC formés sont flexibles et forment des faisceaux de diamètre inférieur à 10 nm (Figure II.29 b). On estime leur longueur à quelques dizaines de microns. La poudre se caractérise par une taille de grain uniforme centrée autour de 30 nm.

Dans le traitement employé, l'atmosphère réductrice remplit totalement le réacteur après deux minutes, ce qui signifie que le système réactionnel atteint rapidement les conditions optimales de formation des NTC (H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (20 : 80), à 850°C), bien avant le terme du palier. La croissance conduit à une population dense de faisceaux de NTC, de sorte que la cohésion mécanique de la poudre composite NTC-Co-MgO est supérieure à celle de la poudre initiale de catalyseur  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ . Les NTC forment en effet un réseau mécanique dense qui renforce les propriétés mécaniques de la poudre.

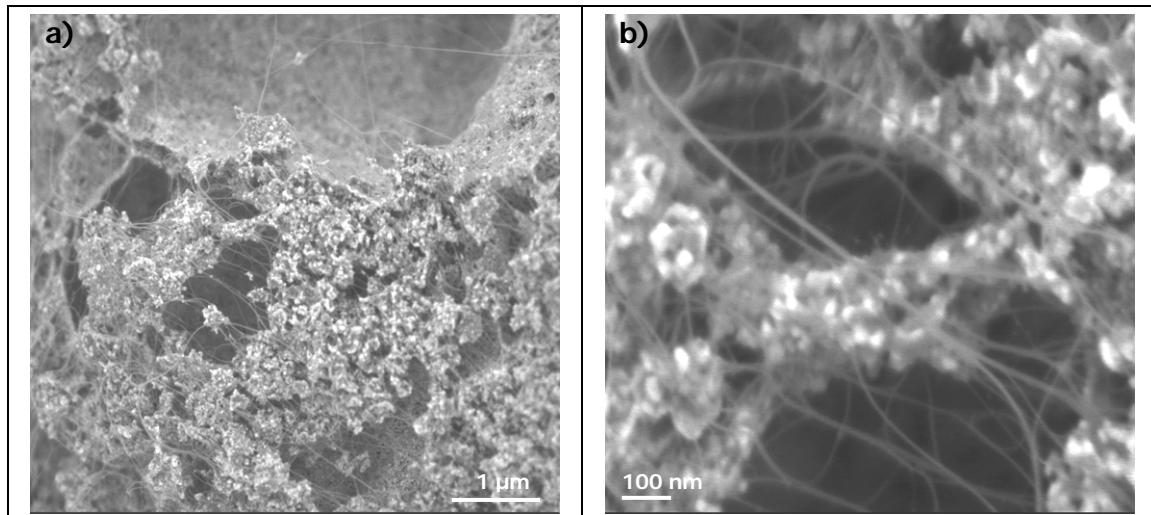


Figure II.29 : Image MEB de la poudre NTC-Co-MgO obtenue par CCVD (*R-850-Inerte-80*) dans le four à rayonnement : (a) vue globale ; (b) faisceaux de NTC.

Nos résultats suggèrent que la croissance des NTC est un phénomène relativement rapide, conformément faits rapportés dans la bibliographie (certains auteurs évaluent à 1  $\mu\text{m/s}$  la vitesse de croissance des NTC monoparois)<sup>192</sup> : la quantité de NTC produits en 15 min semble en effet importante, d'après la tenue mécanique de la poudre nanocomposite. Nous pouvons également déduire de ces travaux préliminaires que le processus de formation des NP de cobalt par réduction sélective de la solution solide d'oxyde est relativement rapide. Il est en effet remarquable que la réduction des cations de cobalt ait été effectuée dans l'ensemble des pores de la poudre employée, au cours du bref palier à 850°C. Ce résultat indique que la montée sous gaz inerte ne constitue pas un obstacle majeur pour la production de NTC en quantité élevée à partir d'une poudre : l'approvisionnement des pores de la poudre en gaz réducteur et précurseur de carbone se caractériserait donc par une dynamique relativement élevée.

Les travaux présentés demandent à être poursuivis par la caractérisation des NTC produits (MET, spectroscopie Raman) afin de déterminer leur nature, la distribution en diamètre).

De plus, au vu des résultats obtenus sur poudre, il serait intéressant d'effectuer une étude sur les couches minces élaborées, avec une épaisseur comprise dans la gamme 50 – 300 nm. En effet, les travaux décrits en partie II. 3. 3, qui ont reposé sur l'emploi d'un four à résistance, ont mis en évidence une évolution microstructurale du catalyseur  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  (croissance anormale des grains) pour les couches minces présentant une trop faible épaisseur (< 100 nm) ; ce phénomène s'est avéré néfaste à la formation de NTC à partir de

motifs produits par tamponnage. Le four à rayonnement autorise le contrôle de la montée en température dans une large gamme de vitesse et constitue un outil adéquat pour l'étude de la cinétique de croissance des grains de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  au cours du traitement de CCVD. Mais l'emploi de ce type de four représente surtout potentiellement un moyen de limiter l'évolution des grains de catalyseur avant la croissance de NTC : ce cas favorable apparaît tout à fait envisageable en raison de la vitesse élevée de formation des NTC.

### **Conclusion**

Les premiers essais réalisés sur le four à rayonnement démontrent qu'il est possible de produire des NTC à partir de la solution solide d'oxyde  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  sous forme de poudre, en un temps court (15 min) à 850°C sous un mélange  $H_2-CH_4$  (20 : 80), après une montée sous argon. Ce résultat est important et ouvre de nouvelles perspectives telles que l'étude de la croissance localisée des NTC sur motifs de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  et du mécanisme de l'évolution microstructurale des grains d'oxyde. Il s'agit là de thématiques essentiels dont dépendent les performances ultimes de la croissance localisée de motifs de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$ .



## II. 4. Conclusions et perspectives

La mise en forme de couches minces de solution solide  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  est réalisable par dépôt par trempage-retrait ou enduction par centrifugation d'un précurseur sous forme de sol, suivi d'une calcination. La formation de couches d'oxyde exemptes de fissures nécessite une épaisseur finale inférieure à 100 nm environ. Le protocole d'enduction par centrifugation permet de répondre à cette exigence. Ainsi, il est possible de produire des couches minces de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  d'une épaisseur comprise entre 50 et 500 nm, caractérisées par une taille de grains de l'ordre de 30 nm.

Nous avons démontré la faisabilité du dépôt de motifs micrométriques de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  par tamponnage. La nature physique du sol exige de limiter la pression appliquée au cours du tamponnage et, dans une certaine limite, le choix d'une architecture adéquate du timbre permet de produire de manière manuelle des motifs de dimensions réduites (typiquement 1  $\mu m$ ).

Le tamponnage constitue une technique de nanostructuration simple en voie de maturité. Les avancées attendues concernent principalement le contrôle mécanique du contact. Une alternative se présente ainsi : le développement d'outils mécaniques de haute précision ou la conception de stratégies reposant sur le choix judicieux des architectures du timbre et/ou du substrat. Dans la mesure où notre étude a ouvert la voie vers une approche simple du contrôle du contact timbre – substrat, nous jugeons qu'à moyen terme, par l'ingénierie du PDMS, il sera possible de réaliser du tamponnage de phase liquide à l'échelle nanométrique.

Nous avons réalisé la croissance de NTC sur couches minces  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  à 850 et 1000°C. Dans la gamme d'épaisseur supérieure à 190 nm, il apparaît que l'épaisseur de la couche mince catalytique déposée par trempage-retrait a peu d'influence sur la synthèse de NTC.

Les essais de croissance sur motifs de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  réalisés sur four à résistance ont mis en évidence les influences combinées du substrat et de l'épaisseur du dépôt sur la formation de NTC. En effet, la présence du substrat est à l'origine de la coalescence des grains d'oxyde, voire de leur croissance anormale pour les couches minces d'épaisseur proche de 100 nm. Or, l'augmentation de la taille des grains est défavorable à la formation de NP de cobalt de taille adéquate pour la formation de NTC. Nous envisageons deux explications pour l'évolution observée de la morphologie des grains d'oxyde : l'existence de

contraintes de compression élevées ou bien l'interaction de l'oxyde avec la surface  $SiO_2$  du substrat. Ainsi, dans le cadre d'un procédé de CCVD dans un four à résistance, la croissance sur motifs ne s'avère possible que pour les motifs de  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  épais (200 nm) avec pour contrepartie la fissuration des motifs dans la plupart des cas.

Finalement, nous avons démontré que la croissance de NTC sur poudre était possible au moyen d'un four à rayonnement, qui se caractérise par sa dynamique rapide de chauffage rapide. Nous n'avons pas réalisé de croissance sur couche mince catalytique néanmoins le traitement de CCVD rapide permet d'envisager des axes d'études nouveaux :

- l'étude du processus de formation des NP de Co sur les grains de solution solide d'oxyde et de croissance des grains.
- l'étude du mécanisme de croissance des NTC et éventuellement de sa cinétique ; la détermination de la température minimale à laquelle les NTC sont formés, pour une composition de catalyseur donnée.



## **III. Croissance localisée de nanotubes de carbone à partir de nanoparticules de cobalt préformées**

---

<b>III. 1. Etude préliminaire des dépôts de NP</b> .....	<b>113</b>
III. 1. 1. Description des NP de Co/PVP.....	113
III. 1. 2. Contrôle de la densité surfacique de NP.....	114
<b>III. 2. Synthèse de nanotubes de carbone par CCVD à partir des dépôts de NP de Co/PVP</b> .....	<b>118</b>
III. 2. 1. Influence de la présence de polymère.....	118
III. 2. 2. Influence de la dilution du mélange H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> dans un gaz inerte .....	121
III. 2. 3. Influence de la densité surfacique de NP.....	125
<b>III. 3. Croissance localisée sur motifs de NP de Co/PVP produits par tamponnage</b> .....	<b>131</b>
III. 3. 1. Tamponnage de motifs micrométriques de NP – influence des conditions d’encrage .	131
III. 3. 2. Croissance localisée .....	139
<b>III. 4. Conclusions et perspectives</b> .....	<b>145</b>

---

Dans le but d'exercer un meilleur contrôle sur le diamètre des NTC synthétisés, nous faisons le choix de développer une voie de synthèse de NTC à partir de NP de diamètre défini. Cette approche consiste en l'utilisation de particules de cobalt présynthétisées de diamètre de l'ordre de 1 nm, stabilisées par une matrice polymérique. L'efficacité de notre procédé reposera principalement sur la stabilité en diamètre de ces NP au cours de la CCVD.

Nous intéresserons tout d'abord aux caractéristiques des dépôts de NP. Nous déterminerons ensuite l'influence de la présence de la matrice polymérique sur la formation de NTC, dans le but de juger de la nécessité d'éliminer au préalable ce polymère. Nous réaliserons alors une investigation sur les divers moyens de contrôler la densité surfacique de NTC : par la densité surfacique des NP ou par la dilution de l'atmosphère réductrice. Enfin, après avoir exposé notre protocole de structuration de dépôt de NP par tamponnage, nous présenterons nos résultats de croissance localisée sur NP de cobalt.

### III. 1. Etude préliminaire des dépôts de NP

#### III. 1. 1. Description des NP de Co/PVP

Les NP de cobalt employées dans notre étude sont préparées par l'équipe de B. Chaudret du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS (Toulouse)<sup>226</sup>, selon un mode de synthèse par voie humide. La voie de synthèse implique tout d'abord la réduction par H<sub>2</sub> (3 bars) d'une suspension de Co( $\eta^3$ -C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>)( $\eta^4$ -C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>), un précurseur organométallique, dans du THF ; cette réaction est effectuée dans un flacon Fischer-Porter en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP). Un changement de couleur, virant du jaune pâle au noir, indique la transformation du complexe organométallique en NP de cobalt. L'addition de pentane en fin de réaction conduit à la précipitation d'un matériau noir qui peut être isolé après filtration et lavage avec du pentane en excès. Pour une concentration initiale de 14,6%*m* de Co par rapport à la PVP, on obtient une population de NP de distribution de diamètre bien contrôlée (1,7±0,4 nm) stabilisées dans la PVP. La Figure III.1 présente la morphologie et la structure des NP obtenues (cubique centré).

La poudre de NP est mise en suspension dans l'éthanol : nous préparons ainsi une suspension-mère, de teinte marron, de fraction massique **M** = 1,1.10<sup>-4</sup> %*m* (concentration en NP égale à 7.10<sup>16</sup> NP/l). Les divers modes de dépôts employés (enduction par centrifugation ou tamponnage) permettront de former un film mince de nanoparticules stabilisées dans la polyvinylpyrrolidone, notées Co/PVP.

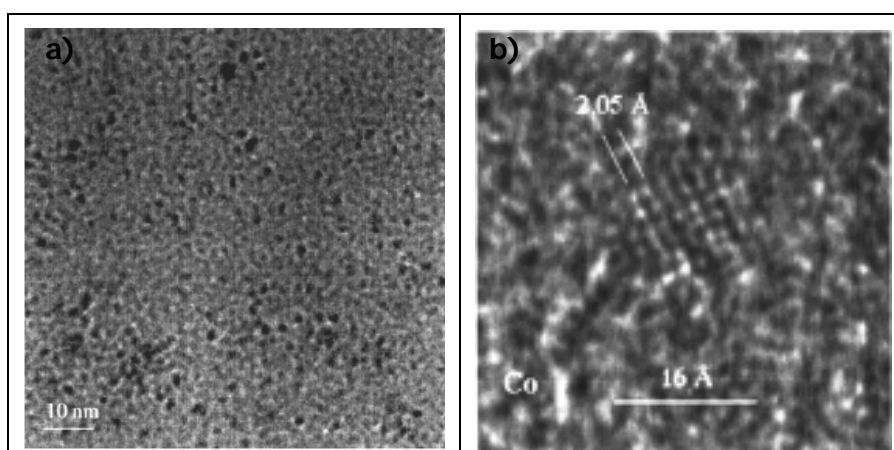


Figure III.1 : Images MET<sup>227</sup> de NP de cobalt Co/PVP : a) observation à faible grossissement ; b) observation à haute résolution d'une NP d'un diamètre égal à 1,6 nm (structure cristallographique cubique centré).

### III. 1. 2. Contrôle de la densité surfacique de NP

Le but de cette étude est d'évaluer la nature du dépôt de Co/PVP, en ce qui concerne plus précisément les NP de cobalt.

Le dépôt de NP de Co/PVP est réalisé par enduction par centrifugation ( $\omega = 5000$  rpm/s,  $\omega = 3000$  rpm,  $t_r = 30$  s) sur un substrat de silicium oxydé thermiquement  $\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si}$  préalablement nettoyée par une immersion dans un bain sulfochromique (RT2) pendant 1 min. Trois types de dépôt sont préparés en employant la suspension-mère, de fraction massique  $M = 1,1 \cdot 10^{-4}$  %m, et deux suspensions diluées, de fraction massique respectivement égales à  $M/5 = 2,3 \cdot 10^{-5}$  %m et  $M/15 = 7,1 \cdot 10^{-6}$  %m. *Les dépôts de NP de Co/PVP seront par la suite nommés dépôts M, M/5 et M/15.*

La mesure de l'épaisseur des dépôts de NP de Co/PVP est réalisée par profilométrie de surface. L'épaisseur des dépôts **M**, **M/5** ou **M/15** s'avère inférieure à 10 nm, qui constitue la limite de détection de l'équipement de mesure.

Il est important de noter que les dépôts de Co/PVP sont stockés sous air. Or, Respaud *et al.*<sup>227</sup> ont observé que les NP de cobalt tendent à s'oxyder sous la forme CoO, sous air et température ambiante, malgré la présence de PVP.

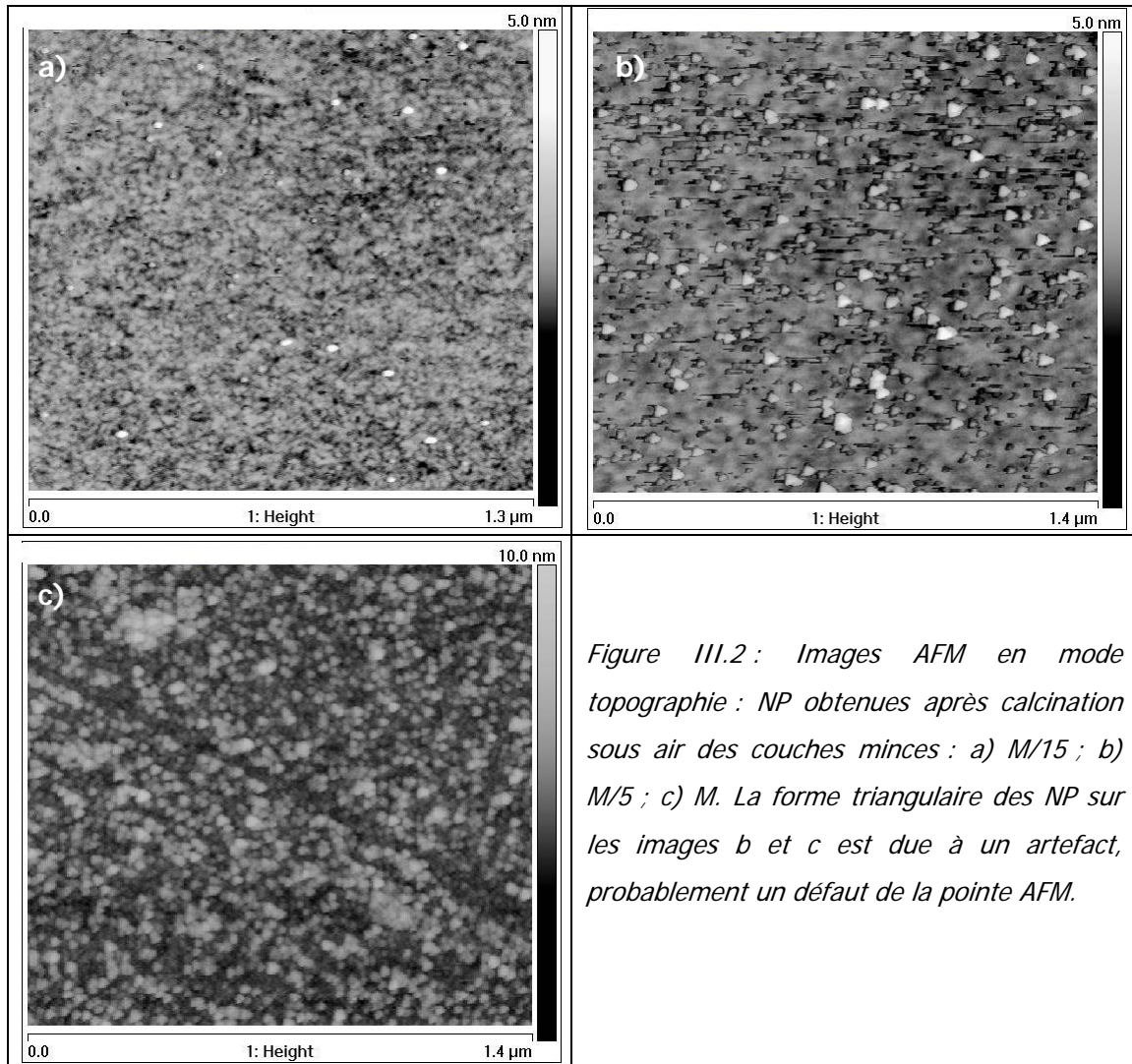
Afin d'étudier précisément les caractéristiques des NP de cobalt déposées sur un substrat, nous procéderons à une étape d'élimination de la PVP par calcination du dépôt sous air (550°C, 2h).

#### Résultats et discussion

Les dépôts calcinés sont caractérisés par AFM. La largeur apparente des objets détectés par AFM n'indique pas leur dimension réelle, en raison de l'effet de convolution de la pointe d'AFM (rayon de courbure de 10-15 nm à l'apex). Le résultat de mesure que nous présentons en tant que dimension réelle désigne donc la hauteur topographique des objets détectés.

Sur la Figure III.2, on constate que les dépôts de NP de Co/PVP calcinés comportent des NP à l'état relativement isolé ou distribuées au sein d'un dépôt dense.

Ainsi, l'observation AFM du dépôt **M/15** calcinée met en évidence la présence de NP relativement isolées à la surface du substrat (Figure III.2 a). La rugosité moyenne du substrat est relativement faible :  $R_a < 0,2$  nm. La mesure indique un diamètre réel moyen de NP égal à  $1,3 \pm 0,1$  nm. Par comparaison, le diamètre apparent s'avère bien supérieur, de l'ordre de 10-15 nm. Nous évaluons pour le dépôt **M/15** une densité surfacique de NP, notée  $\rho_{NP}$ , égale à  $15 \pm 5$  NP/ $\mu\text{m}^2$ .



*Figure III.2 : Images AFM en mode topographie : NP obtenues après calcination sous air des couches minces : a) M/15 ; b) M/5 ; c) M. La forme triangulaire des NP sur les images b et c est due à un artefact, probablement un défaut de la pointe AFM.*

Sur la Figure III.2 b, on observe également des NP isolées au sein du dépôt **M/5** calciné, de diamètre égal à  $1,7 \pm 0,2$  nm. La densité surfacique du dépôt de NP est sensiblement plus élevée que précédemment :  $\rho_{NP} = 90 \pm 10$  NP/ $\mu\text{m}^2$ . On vérifie que la rugosité du substrat est faible : **Ra** < 0,2 nm.

L'observation des NP isolées indique donc un diamètre inférieur ou égal à 1,7 nm, valeur qui coïncide avec la valeur du diamètre initial des NP de cobalt Co métallique ( $1,7 \pm 0,4$  nm). En raison du faible diamètre des NP, il s'avère impossible de mettre en évidence leur profil par AFM.

Rappelons que les NP sont oxydées dès leur exposition à l'air, sous la forme CoO. De plus, la calcination est susceptible d'augmenter le degré d'oxydation des NP, par formation du composé  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Or, à une NP de cobalt Co métallique de diamètre 1,7 nm correspond une NP oxydée de diamètre sensiblement égal à 2,1 nm, quelle que soit la nature de l'oxyde, CoO (volume molaire égal à  $11,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (volume molaire égal à  $39,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ).



Dans ce cadre, nous proposons une explication au fait que le diamètre mesuré des NP après calcination soit significativement inférieur à 2,1 nm : la surface de SiO<sub>2</sub> n'est pas inerte vis-à-vis des NP de cobalt et exerce une interaction forte sur les NP. En effet, Nguyen et *al.*<sup>224</sup> mettent en évidence la réaction entre une surface de SiO<sub>2</sub> et un film de cobalt présent sous sa forme oxydé CoO, dès la température de 700°C, qui aboutit à la pénétration partielle des NP de cobalt au sein de la couche de SiO<sub>2</sub>. En raison de leur faible diamètre, les NP possèdent une forte proportion d'atomes de surface dont la réactivité chimique est exacerbée. Il est donc permis de supposer que les processus suivants ont lieu à 550°C (température de calcination) à l'interface du substrat et des NP : phénomène de mouillage ou amorçage de réaction chimique.

Par caractérisation AFM du dépôt **M** calciné, il est possible de mettre en évidence un dépôt dense de NP distinctes non coalescées (Figure III.2 c). La rugosité moyenne (**Ra**) de la surface des NP est évaluée à 0,6 nm environ ; le diamètre apparent égal à 20 nm.

Notre observation indique que le nombre des NP présentes au sein d'une strate est de l'ordre de 3000 NP/μm<sup>2</sup>. Notons que cette valeur est bien inférieure à la valeur théorique d'un dépôt de NP de Co/PVP équivalent à une strate de NP : en faisant l'hypothèse que la concentration initiale en masse de Co par rapport à la PVP (14,6%*m*) est maintenue au sein du dépôt réalisé par centrifugation, on évalue la densité surfacique à 15 000 NP/μm<sup>2</sup> approximativement.

Au centre de la figure apparaît une rayure qui permet d'estimer une valeur minimale de l'épaisseur du dépôt de l'ordre de 2-3 nm, ce qui suggère la présence de plusieurs strates de NP (2-3 au minimum). Autrement dit, l'estimation basse de la densité surfacique de NP au sein du dépôt **M** est  $\rho_{NP} = 6000 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$ .

Il est possible également d'évaluer une estimation haute en considérant le dépôt avant calcination, d'une épaisseur inférieure à 10 nm. Par un raisonnement identique à celui qui est réalisé plus haut, on estime que la masse volumique globale au sein d'un dépôt de NP de Co/PVP (14,6%*m* de cobalt) est égale à 1,4 g/cm<sup>3</sup> (en choisissant les valeurs de densité de 8,9 et 1,25 g/cm<sup>3</sup> pour les NP de cobalt et pour la PVP, respectivement). Pour un dépôt de 10 nm, la densité surfacique de NP de diamètre 1,7 nm est alors estimée à  $\rho_{NP} = 93.10^3 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$  environ.

La densité surfacique de NP estimée pour le dépôt **M** est donc finalement comprise entre  $6.10^3$  et  $93.10^3 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$ .

L'évolution de la densité surfacique  $\rho_{NP}$  de NP après calcination, en fonction de la

fraction massique de la suspension déposée, est présentée à la Figure III.3.

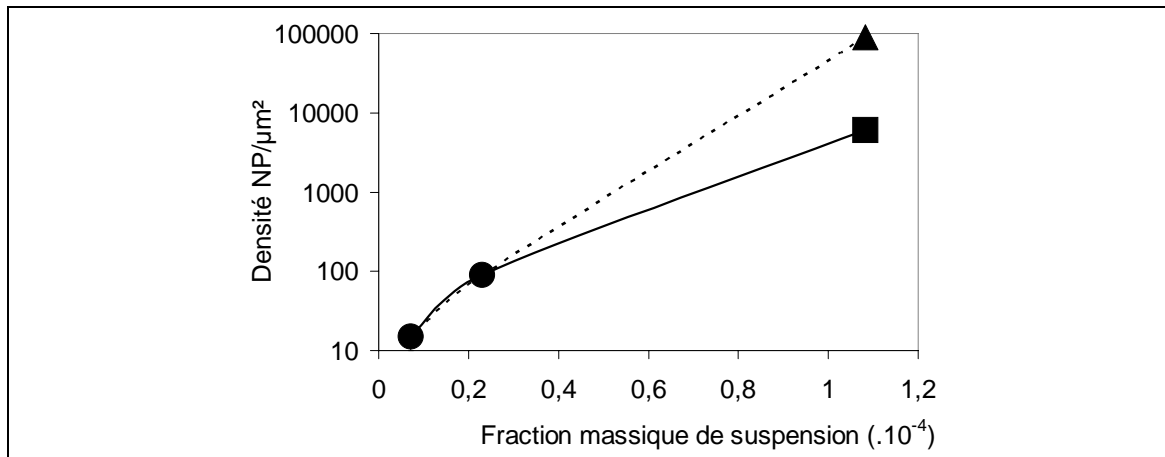


Figure III.3 : Evolution de la densité surfacique de NP après calcination, en fonction des valeurs de fraction massique de la suspension qui correspondent aux dépôts **M/15**, **M/5** et **M** (échelle logarithmique en ordonnées). Les deux points associés au dépôt **M** représentent les estimations haute (symbole triangulaire) et basse (symbole carré).

Il apparaît que  $\rho_{\text{NP}}$  varie dans une large gamme (de 10 à  $> 6 \cdot 10^3$  NP/ $\mu\text{m}^2$ ) quand la fraction massique varie entre  $7,1 \cdot 10^{-6}$  et  $1,1 \cdot 10^{-4}$  %m. Ceci permet de mettre en évidence la très nette diminution de  $\rho_{\text{NP}}$  avec la diminution de la fraction massique de la suspension de Co/PVP dans l'éthanol, en tenant compte de la gamme de  $\rho_{\text{NP}}$  déterminée pour le dépôt **M**.

### Conclusion

Nos résultats montrent que le protocole d'enduction par centrifugation de suspensions de NP de Co/PVP fraction massique contrôlée rend aisément accessible la préparation de dépôts de NP de densité surfacique contrôlable (de 15 à plus de 6 000 NP/ $\mu\text{m}^2$ ) : à l'état isolé ou en dépôt dense à plusieurs strates. De plus, il est mis en évidence que les NP sont stables vis-à-vis de la coalescence au cours du traitement thermique sous air à 550°C.

## III. 2. Synthèse de nanotubes de carbone par CCVD à partir des dépôts de NP de Co/PVP

Le but de notre sera d'étudier les propriétés catalytiques pour la formation de NTC des dépôts de NP de Co/PVP réalisés selon la méthode décrite en partie précédente.

### III. 2. 1. Influence de la présence de polymère

Le traitement CCVD de synthèse de NTC implique un ensemble de réactions chimiques mettant en jeu les éléments carbone et hydrogène, qui aboutissent à la formation de NTC. Toute présence d'espèce carbonée additionnelle est susceptible de perturber la nature ou la quantité des produits formés. Il est donc important de vérifier si la décomposition de la PVP lors du traitement de CCVD a une influence sur la formation des NTC. Une étude préalable de la décomposition d'une poudre de PVP ( $M_w = 10\ 000\ \text{g/mol}$ ) par analyse thermogravimétrique (ATG) sous argon a révélé qu'une perte de masse de 90% a lieu avant  $450^\circ\text{C}$  et qu'entre 450 et  $1000^\circ\text{C}$ , il se produit une perte de masse régulière d'une ampleur totale de 2%. Au terme de l'ATG, il existe ainsi un résidu (8 % de la masse initiale) probablement carboné sous la forme d'un corps noir insoluble dans l'éthanol. La matière organique décomposée ainsi que le résidu carboné constituent des espèces susceptibles d'avoir une influence sur le processus de formation des NTC.

Deux plaquettes  $\text{SiO}_2/\text{Si}$   $20 \times 20\ \text{mm}^2$  sont traitées au mélange RT2 puis enduites d'un dépôt **M**, selon le protocole décrit plus haut. Ces plaquettes sont ensuite clivées de manière à obtenir des pièces de dimensions réduites (de  $4 \times 4\ \text{mm}^2$ ) avec un dépôt de Co/PVP homogène et identique d'une pièce à l'autre. L'un des dépôts **M** est calcinée sous air à  $550^\circ\text{C}$ . Les deux échantillons, l'un brut et l'autre calciné, subissent simultanément le traitement de CCVD noté **R-850-Inerte-80** (Tableau III.1).

Tableau III.1 : description du traitement de CCVD **R-850-Inerte-80**.

Type CCVD	Montée	Palier	Descente
<b>R-850-Inerte-80</b>	$900^\circ\text{C/h}$ Ar, 16L/h	30 min, $850^\circ\text{C}$ $\text{H}_2\text{-CH}_4$ (80%mol. $\text{CH}_4$ ), 15L/h	$300^\circ\text{C/h}$ $\text{H}_2\text{-CH}_4$ (80%mol. $\text{CH}_4$ ), 15L/h

### Résultats et discussion

L'observation au MEB à faible grandissement révèle que le dépôt **M** brut conduit à la formation d'un film relativement dense de NTC (Figure III.4 a). A plus fort grandissement

(Figure III.4 b), nous observons que la plupart semblent être individuels, bien que certains NTC soient enchevêtrés et forment des faisceaux. De plus, les NTC, dont la longueur peut dépasser 50  $\mu\text{m}$ , sont de forme variée : si de nombreux objets sont curvilignes, d'autres se caractérisent par leur aspect rectiligne. On estime la densité surfacique de NTC produits  $\rho_{\text{NTC}}$  à  $1,25 \pm 0,15$  NTC/ $\mu\text{m}^2$ , en estimant la longueur moyenne des NTC à 5 - 10  $\mu\text{m}$ .

La dépôt **M** calciné semble conduire aux mêmes résultats (Figure III.4, c et d). En particulier, la densité surfacique de NTC ne varie pas significativement. Notons que dans une autre série d'expériences, l'élimination de la PVP par un traitement sous plasma  $\text{O}_2$  ( $d_{\text{O}_2} = 500$  ml/min,  $P = 300\text{W}$ ,  $t_{\text{O}_2} = 5$  min.) ne modifie pas la densité surfacique des NTC produits.

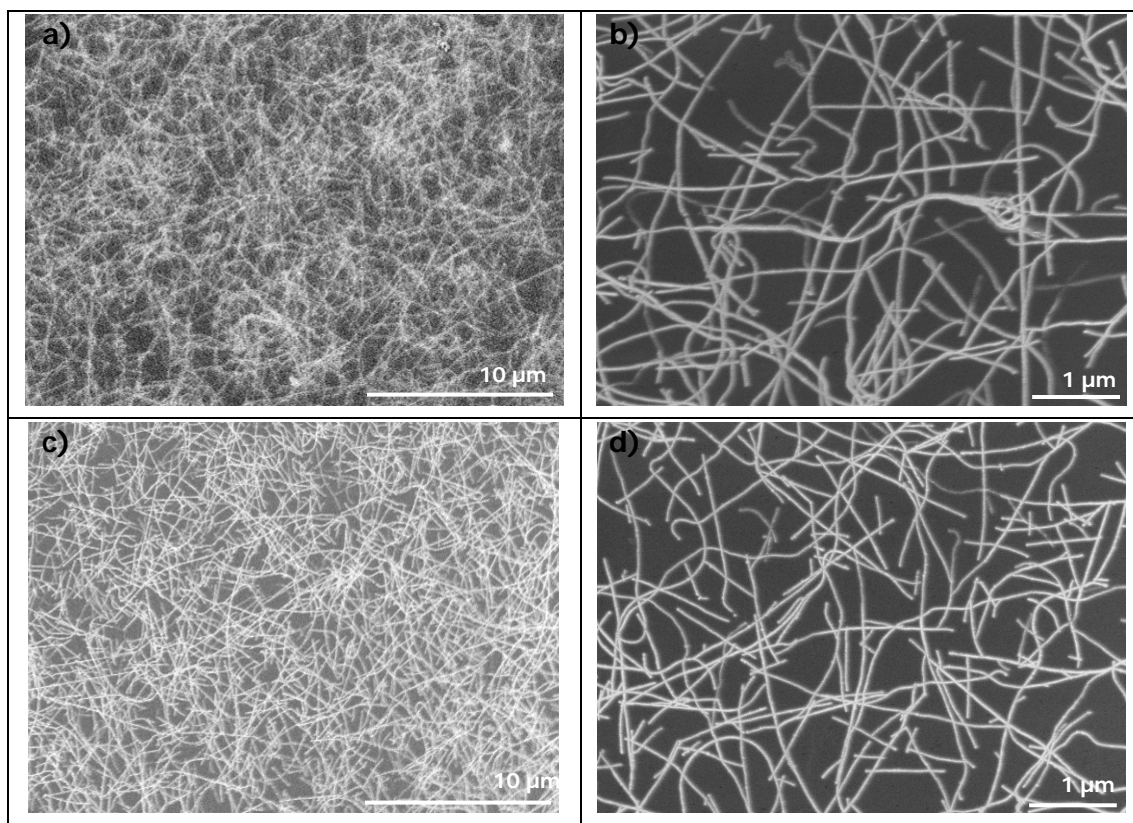


Figure III.4 : Image MEB de NTC formés par CCVD (**R-850-Inerte-80**) sur un dépôt **M** : (a, b) échantillon brut et (c, d) échantillon traité par calcination.

L'étude par ATG réalisé sur une poudre de PVP, évoquée plus haut, suggère que dans ces conditions de CCVD (montée en température sous argon), l'essentiel de la matière organique a été décomposé avant 450°C et que seul un résidu, probablement carboné, est présent au moment de l'introduction du mélange  $\text{H}_2\text{-CH}_4$  (début du palier de CCVD). Notre expérience comparative démontre que ce résidu carboné n'est pas un inhibiteur majeur de la réaction de synthèse de NTC. On peut supposer que la présence de  $\text{H}_2$  lors du traitement est

susceptible de participer à l'élimination du résidu.

Nous avons mentionné en partie III. 1. 2 la nature oxydée des NP au sein du dépôt brut et du dépôt calciné. La réduction des NP est réalisée dès l'étape du palier sous mélange  $H_2-CH_4$ . Les particules de cobalt formées sont alors activées pour permettre la formation de NTC.

L'état oxydé initial des NP contribue à éviter leur coalescence, durant le traitement de CCVD : ceci présente un intérêt majeur car les NP conservent un faible diamètre jusqu'à l'étape de leur activation. Nos résultats montrent que, quel que soit le traitement subi par les NP avant leur réduction, la densité surfacique de NTC produits est sensiblement identique. Or, nous supposons que le dépôt est constitué de NP de  $Co_3O_4$  au terme de la calcination. Il semble donc que le type d'oxyde initial ait peu d'influence sur la formation des NP de cobalt. Nous en déduisons donc que seule importe l'aptitude des NP oxydées à conduire à la formation de NP de Co de diamètre défini au moment du palier de CCVD, pour la croissance de NTC.

Une caractérisation par spectroscopie Raman est effectuée afin d'évaluer la qualité structurale des NTCs. Sur le spectre présenté en Figure III.5 a, correspondant au dépôt **M** non calciné, la zone RBM comporte un unique pic à  $195\text{ cm}^{-1}$ , dont on déduit un diamètre de NTC de 1,3 nm (cf. Annexe E. 4). Nous constatons donc que ce diamètre est sensiblement inférieur à celui des NP de cobalt initiales (1,7 nm) : ceci apparaît conforme aux observations de Lieber<sup>177</sup>.

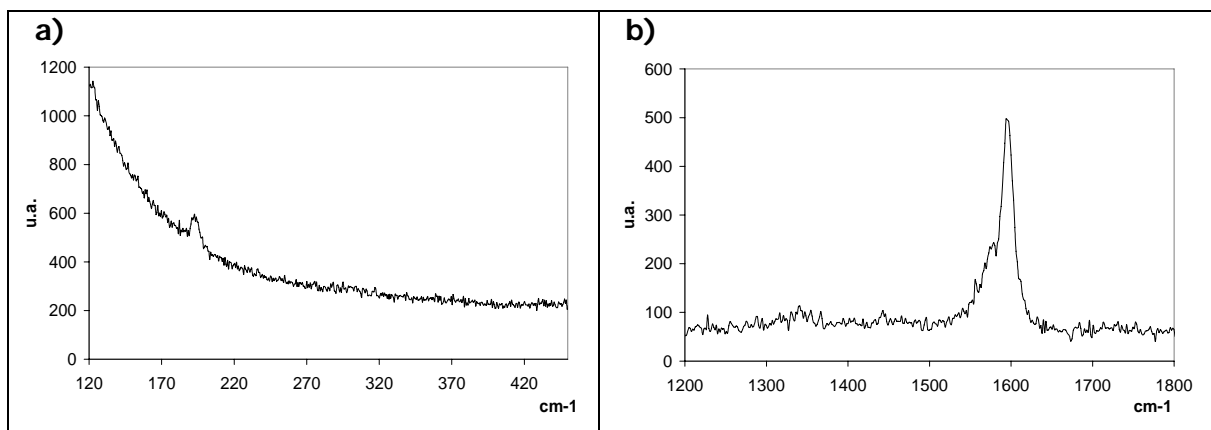


Figure III.5 : Spectre Raman (longueur d'onde : 488 nm) de NTC formés par CCVD (R-850-Inerte-80) sur un dépôt M non calcinée : zone RBM (a) ; zone des hautes fréquences (b).

De plus, la zone des hautes fréquences (Figure III.5 b) comporte une bande G

possédant deux pics (1577 et 1595  $\text{cm}^{-1}$ ), ainsi qu'une bande D (1340  $\text{cm}^{-1}$ ) d'intensité relativement faible. Le faible rapport des intensités D/G indique une teneur peu élevée en défauts au sein des NTC et/ou la présence limitée d'espèces carbonées secondaires. Ce résultat indique que le traitement de CCVD est sélectif pour la formation de NTC mais également que la décomposition du PVP ne génère pas de quantité significative de composés carbonés indésirables.

### Conclusion

Notre étude démontre que la présence de polymère PVP au sein des NP catalytiques de cobalt ne constitue pas un facteur inhibiteur pour la synthèse de NTC par CCVD à 850°C sous mélange  $\text{H}_2\text{-CH}_4$  (80%mol. de  $\text{CH}_4$ ) avec une montée en température sous argon. Un dépôt **M** conduit ainsi à une population de NTC en densité surfacique élevée ( $\sim 1,2$  NTC/ $\mu\text{m}^2$ ), mais toutefois relativement individuels. De plus, leur qualité structurale s'avère satisfaisante, puisque l'on ne détecte pas la présence d'espèces carbonées secondaires (carbone amorphe, nanofibres).

En conséquence, la suite de nos travaux portera sur la formation de NTC à partir de dépôt de NP de Co/PVP non calcinés au préalable de l'opération de CCVD.

### III. 2. 2. Influence de la dilution du mélange $\text{H}_2\text{-CH}_4$ dans un gaz inerte

Dans le but de moduler la densité surfacique de NTC, nous explorons brièvement l'influence de la dilution d'un facteur 2 dans Ar de l'atmosphère réactive  $\text{H}_2\text{-CH}_4$  (traitement **R-850-Inerte-80-dilution**, Tableau III.2) Afin d'exposer les particules catalytiques du dépôt **M** à la même quantité de précurseur de carbone, la durée de réaction est doublée, comparativement à **R-850-Inerte-80** (expérience étudiée en partie précédente).

Tableau III.2 : description du traitement de CCVD **R-850-Inerte-80-dilution**

Type CCVD	Montée	Palier	Descente
<b>R-850-Inerte-80-dilution</b>	900°C/h Ar, 16L/h	60 min, 850°C, $\text{H}_2\text{-CH}_4$ (80%mol. $\text{CH}_4$ ), 15L/h + Ar, 15L/h	300°C/h, $\text{H}_2\text{-CH}_4$ (80%mol. $\text{CH}_4$ ), 15L/h + Ar, 15L/h

### Résultats

L'observation au MEB met en évidence la présence d'un film de NTC peu dense (Figure III.6 a), qui se caractérise par une valeur de  $\rho_{\text{NTC}}$  de l'ordre de  $0,33 \pm 0,09$  NTC/ $\mu\text{m}^2$ , la longueur des NTC étant généralement comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ . Un plus fort grandissement (Figure III.6 b) permet de constater que les NTC sont majoritairement

individuels et forment occasionnellement des boucles.

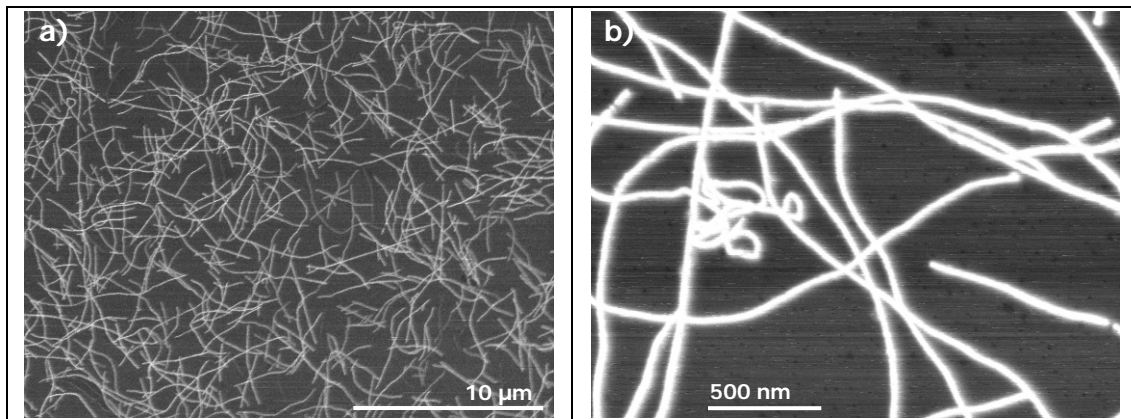


Figure III.6 : (a, b) Images MEB de NTC produits par CCVD (**R-850-Inerte-80-dilution**) à partir d'un dépôt **M**.

Une caractérisation AFM (Figure III.7) est réalisée sur les deux échantillons de dépôt **M**, l'un ayant subi le traitement **R-850-Inerte-80-dilution** et l'autre ayant subi le traitement **R-850-Inerte-80**.

Sur l'échantillon soumis au traitement de CCVD sous atmosphère diluée, il est difficile de distinguer nettement les NTC, en raison de la topologie de la surface. Les flèches sur la Figure III.7 a soulignent la présence de segments de NTC relativement rectilignes. Nous estimons le diamètre de ces NTC à 0,8-0,9 nm. Sur la Figure III.7 b, on détecte un NTC de diamètre évalué à 1,6 nm.

En fait, la topologie de surface semble être principalement due à la présence de NP présentes, au sein d'un dépôt dense (Figure III.7 a). La Figure III.7 b met en évidence la morphologie du dépôt de NP après CCVD : la plupart des objets possèdent un diamètre apparent de 15 nm environ, qui est associé à une rugosité moyenne **Ra** de l'ordre de 0,5 nm. Il semble que ces objets soient des NP catalytiques et que leur dimension n'ait pas évolué sensiblement au cours du traitement de CCVD ; en outre, on note que la rugosité moyenne **Ra** après CCVD est comparable à celle qui a été évaluée pour le dépôt de NP calciné (0,6 nm). En outre, on note également la présence d'une fraction minoritaire d'objets dont le diamètre apparent et la hauteur topologique correspondante peuvent atteindre respectivement 50 nm et 25 nm.

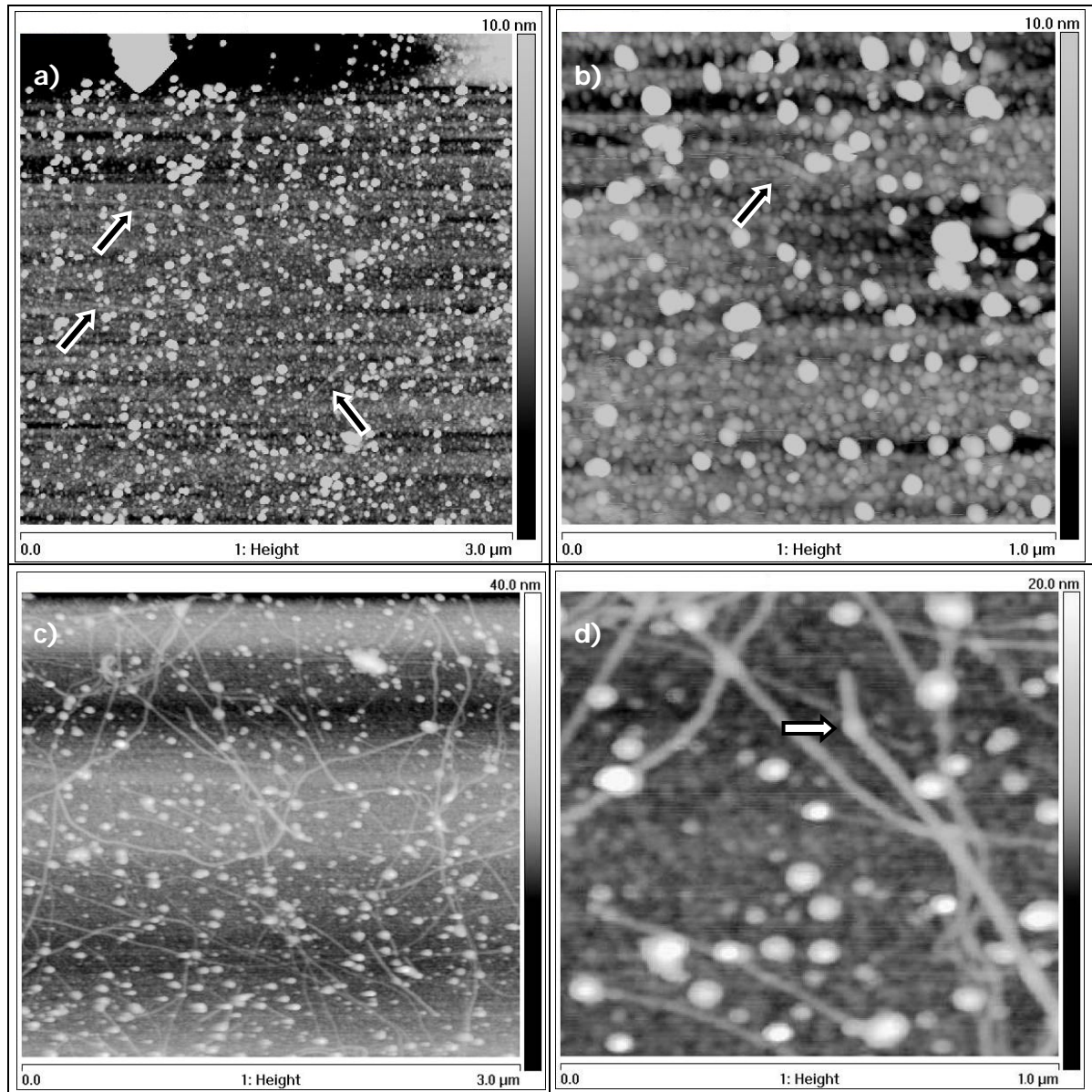


Figure III.7: Images AFM en mode topologie : a) Dépôt **M** ayant subi le traitement CCVD **R-850-Inerte-80-dilué** ; b) agrandissement de (a) (NTC indiqués par des flèches) ; c) Dépôt **M** ayant subi le traitement CCVD **R-850-Inerte-80** ; (d) agrandissement de (c). Un exemple de NTC à forte courbure locale est indiqué par une flèche.

Sur l'échantillon soumis au traitement sous atmosphère non diluée, l'AFM permet d'estimer une densité surfacique de NTC de l'ordre de  $1,2 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$  (Figure III.7 c). La longueur moyenne des NTC comprise entre 5 et  $10 \mu\text{m}$ , selon le MEB (cf. Figure III.4 a, p. 119), n'est pas ici mise en évidence.

De plus, l'observation apporte des informations complémentaires sur les dimensions des NTC : les diamètres des NTC individuels mesurés varient majoritairement entre 1,1 et 1,7 nm ; quelques faisceaux de NTC sont également observés de manière évidente, dont le



diamètre est compris entre 2,4 et 4 nm. La plupart des NTC sont curvilignes et certains présentent nettement de forte courbure locale, qui peuvent être dues à des défauts intrinsèques ou à la topologie du substrat.

Comparativement à l'autre échantillon, il est plus difficile de distinguer des NP à la surface du substrat. La présence d'objets dont la hauteur peut dépasser 10 nm est mise en évidence, toutefois ces objets n'occupent qu'une faible fraction de la surface (Figure III.7 d). Néanmoins, en dehors de ces objets, la surface observée présente une rugosité moyenne **Ra** de l'ordre de 0,5 nm, significativement supérieure à celle de la surface du substrat SiO<sub>2</sub>/Si (< 0,2 nm). Nous ne pouvons donc pas écarter l'hypothèse que le substrat comporte sur l'ensemble de sa surface des NP dont la morphologie globale est toutefois différente de celles présentes au terme de l'autre traitement de CCVD : ceci suggère la coalescence des NP incluses dans le dépôt dense.

### **Discussion**

D'après nos observations, la dilution par deux du mélange réactif a pour effet de provoquer la diminution sensible de la densité surfacique des NTC, d'un facteur 4 environ, pour une quantité identique de mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> introduite. Il semble en revanche que le diamètre (< 1,7 nm) et la longueur moyenne (5 - 10 μm) des NTC ne soient pas sensiblement modifiés. Ainsi, contrairement au groupe de Lieber<sup>177</sup>, nous n'avons pas mis en évidence l'influence de la pression partielle des réactifs sur le diamètre de NTC produits à partir de NP préformées. Il s'avère plutôt que l'effet principal de la dilution est une diminution du nombre de NP actives pour la formation des NTC, d'un facteur 10 également, dans les conditions de CCVD fixées.

Nous devons considérer deux conséquences directes à la dilution : la diminution de l'apport en réactif au niveau des NP catalytiques ainsi que l'abaissement de la réactivité de l'atmosphère du réacteur. Dans ce contexte, il est possible d'interpréter les observations par un ralentissement du processus d'activation des NP, au bénéfice d'une réaction de désactivation des NP. En effet, dans la mesure où les NP de cobalt réduites n'atteignent pas au moment du palier le seuil en carbone nécessaire pour leur activation, elles sont susceptibles de coalescer entre elles et d'adopter ainsi des diamètres inadéquats pour la formation de NTC : ceci pourrait expliquer la présence de grosses particules (jusqu'à 25 nm) au terme de la CCVD. Toutefois, il existe également un grand nombre de NP de diamètre apparemment faible, qui semblent ne pas avoir donné lieu à la formation d'un NTC. Ceci peut être expliqué si l'on admet que les NP peuvent atteindre un seuil suffisant pour ne pas

coalescer mais insuffisant pour conduire à la formation de NTC : au refroidissement, ces NP produiraient une ou plusieurs coques graphitiques à leur surface (ou « capsules »<sup>178</sup>).

Par opposition, le traitement sous atmosphère non diluée apporte une quantité suffisante de gaz réactif pour réduire puis activer finalement une plus forte proportion de NP. Les NP qui ne conduisent pas à la formation de NTC peuvent :

- (i) demeurer insuffisamment chargées en carbone ; elles tendent à coalescer ou à subir une encapsulation au refroidissement.
- (ii) subir un empoisonnement (éventuellement par le dépôt de carbone amorphe).

Nos observations ne permettent de décrire de manière catégorique la morphologie des NP et d'assigner l'une de ces deux possibilités. Toutefois, il apparaît nettement que les NP ne conservent pas leur dimension initiale après la CCVD : certaines d'entre elles ont coalescé pour former de larges particules (>10 nm) et ce dernier point constitue un argument pour admettre que la majorité des NP incluses dans le dépôt dense ont également coalescé pour former un film de rugosité moyenne  $R_a \approx 0,5$  nm.

### **Conclusion**

Dans le traitement de CCVD (850°C, avec une montée en température sous argon), la dilution du mélange réactif H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (80%mol. de CH<sub>4</sub>) dans de l'argon a essentiellement une conséquence nette sur la densité surfacique des NTC formés à partir d'un dépôt **M** de NP : la quantité de NTC diminue en effet, tandis que leur longueur moyenne ne semble pas modifiée. Il semble ainsi que la diminution de la réactivité favorise la coalescence des NP catalytiques, ainsi que leur encapsulation. Par comparaison, un traitement sous atmosphère non diluée ne semble pas conduire à une encapsulation de NP telle qu'elle est mise en évidence pour le traitement sous atmosphère diluée : seule la présence de NP coalescées est suggérée.

### **III. 2. 3. Influence de la densité surfacique de NP**

Nous procédons ici à l'étude de la synthèse de NTC sur les dépôts **M/15**, **M/5** et **M**, préparées selon le mode décrit en partie III. 1. 2. Ces trois types de dépôt correspondent à des densités surfacique de NP de Co/PVP qui varient entre 15 et plus de 6000 NP/μm<sup>2</sup>. Les divers échantillons de dépôt catalytique sont ainsi tous soumis au traitement de CCVD **R-850-Inerte-80** (Tableau III.1, p. 118).

### **Résultats**

Sur l'image MEB présentée dans les Figure III.8 a et c, on observe les NTC formés à partir des dépôts **M/15** et **M/5** : les NTC sont essentiellement curvilignes et d'une longueur

moyenne de 5-10  $\mu\text{m}$  environ. Les densités surfaciques  $\rho_{\text{NTC}}$  associées aux dépôts **M/15** et **M/5** sont respectivement estimées à  $1.10^{-3} \pm 0,2.10^{-3}$  et  $8,5.10^{-2} \pm 0,5.10^{-2}$  NTC/ $\mu\text{m}^2$ .

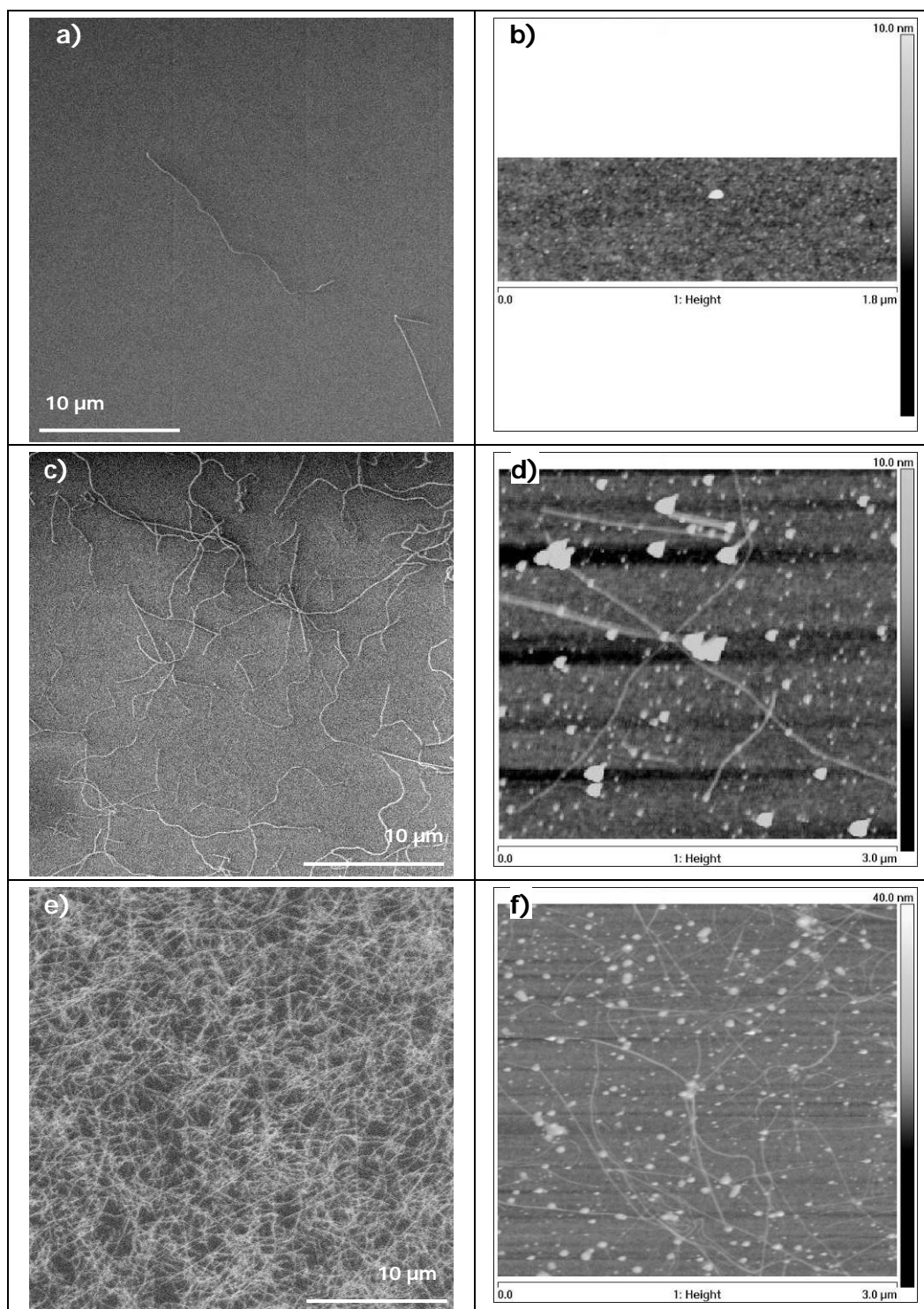


Figure III.8: Dépôts de NP de Co/PVP ayant subi le traitement de CCVD **R-850-Inerte-80**. Couples d'images MEB et AFM : dépôts (a, b) **M/15**, (c, d) **M/5**, et (e, f) **M**.

Dans le cas du dépôt **M/15**, il est difficile de repérer des NTC par AFM (Figure III.8 b) en raison de leur faible densité surfacique. Néanmoins, on note que les NP présentes à la surface du substrat, la rugosité moyenne de celui-ci **Ra** étant inférieure à 0,2 nm) possèdent majoritairement un diamètre compris entre 1,5 et 4 nm, quelques-unes seulement atteignant la dimension de 20 nm.

L'observation AFM du dépôt **M/5** (Figure III.8 d) met en évidence la présence de NTC d'un diamètre compris entre 0,9 et 1,5 nm. On observe également des NP dont le diamètre est compris entre 1 et 5 nm, pour la plupart (**Ra** du substrat égale à 0,2 nm). Dans certains cas, les NTC semblent avoir une NP identifiable à l'une de ses extrémités, toutefois il n'est pas possible d'établir sans ambiguïté la relation NTC-NP dans le processus de formation des NTC. En outre, on note la présence de particules relativement larges, d'un diamètre qui peut atteindre 30 nm.

Les Figure III.8 e et f présentent à nouveau le dépôt **M** après CCVD étudié en partie III. 2. 1 : on retiendra que la densité surfacique  $\rho_{\text{NTC}}$  de NTC formés (diamètres compris entre 1,1 et 1,7 nm, individuels ou en petits faisceaux) est de l'ordre de 1,2 NTC/ $\mu\text{m}^2$ . Par ailleurs, il apparaît sans ambiguïté que certaines NP catalytiques ont coalescé : on note la présence de NP de diamètre de 10 nm ; on suppose la présence de NP coalescées, peu visibles, dans les zones de rugosité moyenne **Ra** égale à 0,5 nm.

### Discussion

Nos résultats permettent (i) d'une part de mieux décrire les NTC produits à partir du dépôt catalytique, dans la mesure où ils sont plus ou moins isolés suivant l'échantillon ; (ii) d'autre part d'étudier le rendement de la synthèse de NTC en fonction de la densité surfacique initiale de NP de Co/PVP.

Il est notable que le diamètre des NTC observés (1,1 – 1,7 nm) soit inférieur ou égal au diamètre des NP préformées (1,7 nm). Ceci apparaît conforme aux travaux du groupe de Lieber<sup>177</sup> qui montre que la NP catalytique impose un diamètre maximal, quelles que soient les conditions de CCVD. Plus précisément, les auteurs soulignent qu'une pression partielle seuil du gaz précurseur de carbone est nécessaire pour que le diamètre des NTC soit sensiblement égal à celui des NP. Il semble ainsi que notre traitement de CCVD corresponde au cas où la pression partielle du  $\text{CH}_4$  dans le mélange  $\text{H}_2\text{-CH}_4$  (80%mol. de  $\text{CH}_4$ ) autorise la formation d'une fraction de NTC d'un diamètre significativement inférieur au diamètre des NP. Toutefois, l'étude réalisée en partie III. 1. 2 suggère que les NP interagissent avec le substrat, de sorte qu'il est peu probable qu'elles conservent précisément leur forme et leur dimension au moment du palier de CCVD.

La densité surfacique de NTC diminue donc nettement lorsque la fraction massique de la

suspension déposée diminue. Or, la densité surfacique de NP au sein du dépôt varie corrélativement à la fraction massique (cf. III. 1. 2). Nous avons représenté sur la Figure III.9 a l'évolution de la densité surfacique de NTC  $\rho_{NTC}$  en fonction de la densité surfacique de NP déterminée précédemment (III.A.2). Quelle que soit l'hypothèse faite pour le dépôt **M** ( $\rho_{NP} = 6.10^3$  ou  $93.10^3$  NP/ $\mu\text{m}^2$ ), la densité surfacique de NTC augmente nettement en fonction de  $\rho_{NP}$  ; toutefois, on remarque que la grandeur  $\rho_{NTC}$  tend à évoluer moins rapidement que  $\rho_{NP}$  pour les valeurs de  $\rho_{NP}$  les plus élevées.

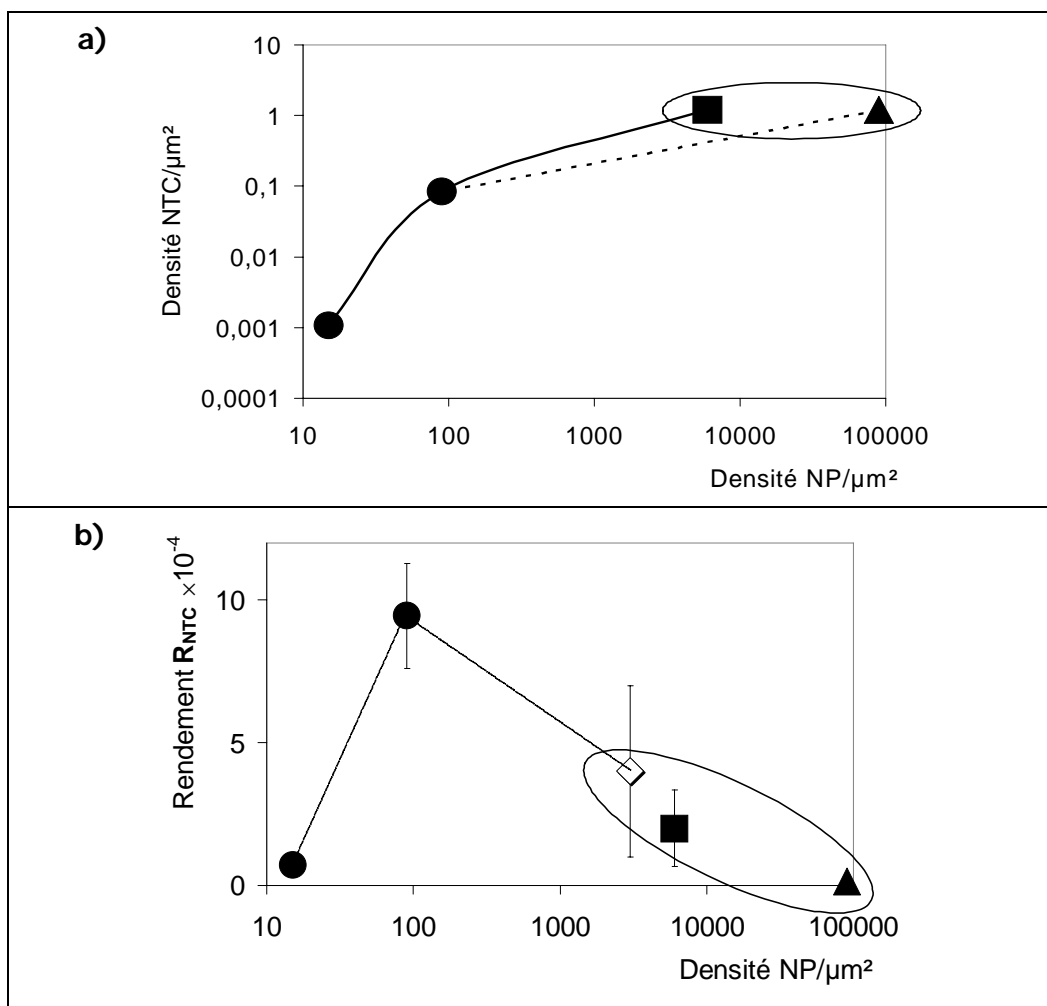


Figure III.9: a) Evolution de  $\rho_{NTC}$  formés par CCVD (**R-850-Inerte-80**) en fonction de  $\rho_{NP}$  (échelle logarithmique en abscisse et en ordonnée) ; b) Evolution de  $R'_{NTC}$  en fonction de  $\rho_{NP}$  (échelle logarithmique en abscisse). Pour le dépôt **M**, les hypothèses haute et basse ( $\rho_{NP} = 4.10^3$  ou  $93.10^3$  NP/ $\mu\text{m}^2$ ) sont respectivement indiquées par les symboles triangulaire et carré (les points possibles compris entre ces deux bornes sont donc repérés par une ellipse) ; la valeur du rendement  $R'_{NTC}$  est calculé en ne considérant que la strate supérieure de NP correspond au losange.

Le rapport  $R_{\text{NTC}} = \rho_{\text{NTC}}/\rho_{\text{NP}}$  représente le rendement de la synthèse. L'évolution de  $R_{\text{NTC}}$  en fonction de la densité surfacique de NP (Figure III.9 b) peut être divisée en deux parties :

- pour une valeur de  $\rho_{\text{NP}}$  comprise entre 15 et 90 NP/ $\mu\text{m}^2$ , une zone avec une évolution nettement croissante (augmentation de  $R_{\text{NTC}}$  d'un facteur 10 ;
- pour une valeur de  $\rho_{\text{NP}}$  supérieure à 90 NP/ $\mu\text{m}^2$ , la zone correspond à une évolution décroissante de  $R_{\text{NTC}} = 1.10^{-3}$ , quelle que soit l'hypothèse faite sur la valeur de  $\rho_{\text{NP}}$  associée au dépôt **M**.

D'après les faits expérimentaux obtenus, il semble donc exister une valeur maximale de rendement  $R_{\text{NTC}}$  qui semble atteinte dès une valeur de  $\rho_{\text{NP}}$  comprise entre 90 et 6000 NP/ $\mu\text{m}^2$ . Ce résultat peut en partie être justifié par l'explication suivante : il est fort probable que les toutes premières strates situées à la surface du dépôt de NP interviennent de manière quasi-exclusive dans le processus de formation des NTC. Par conséquent, nous avons calculé la valeur du rendement  $R'_{\text{NTC}}$  en ne considérant que la première strate de NP pour le dépôt **M** ( $\rho_{\text{NP}} \approx 3000$  NP/ $\mu\text{m}^2$ ) :  $R'_{\text{NTC}} = 2.10^{-3}$  (Figure III.9 b). Il s'avère alors que cette valeur de rendement ne modifie pas significativement l'allure de la courbe : il semble sans ambiguïté exister une valeur maximale de rendement. En conséquence, nous déduisons que la densité surfacique de NP influence l'activité individuelle des NP.

Pour expliquer la phase croissance du rendement, il est fondé de proposer l'existence d'un « effet de synergie ». En effet, le mécanisme réactionnel de formation des NTC est complexe et implique des espèces carbonées intermédiaires, d'après les faits expérimentaux rapportés par le groupe de Dai<sup>228</sup>. Il est alors envisageable qu'une densité surfacique plus élevée de NP contribue à une pression partielle locale plus importante de ces espèces réactives intermédiaires : la formation de NTC à partir d'une NP serait alors favorisée du fait de l'interaction du  $\text{CH}_4$  avec les NP voisines. Bien que les distances mises en jeu soient considérablement plus faibles ici, nous sommes donc tentés de rapprocher cet effet de celui rapporté par Dai<sup>228</sup>, qui observent une augmentation de la quantité de NTC produits à partir de motifs catalytiques lorsqu'une poudre catalytique est placée en amont de l'échantillon.

Pour justifier la phase décroissante du rendement, le premier argument valable est la participation préférentielle des NP des premières strates à la formation des NTC. Toutefois, ce phénomène ne suffit pas à expliquer entièrement les résultats puisque le rendement associé à la première strate du dépôt **M** demeure inférieure à celle qui correspond au dépôt **M/5**. Nous en déduisons l'existence d'un phénomène de compétition. Les NP réduites au

sein d'un dépôt dense ont une stabilité très probablement faible : cette hypothèse tend à être confirmée par la caractérisation AFM effectuée sur le dépôt **M** après CCVD. Il est donc probable que le facteur de décroissance du rendement soit le phénomène de désactivation des NP par coalescence. Dans cette perspective, la désactivation est ainsi d'autant plus importante que les conditions de CCVD ne permettent pas l'activation rapide des NP, pour une densité surfacique élevée.

Dans cette logique, il existerait donc une densité surfacique optimale, probablement comprise entre 90 et 3000 NP/ $\mu\text{m}^2$ , pour la formation de NTC, dans nos conditions de CCVD. La confirmation des deux hypothèses formulées nécessite des travaux complémentaires : la croissance localisée constituerait un moyen adéquat pour étudier ces phénomènes.

### **Conclusion**

La densité surfacique des NTC formés par CCVD (à 850°C sous mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, à 80%mol. de CH<sub>4</sub>), avec une montée en température sous argon) tend à augmenter avec la densité surfacique initiale des NP de Co/PVP, dans la gamme étudiée (de 15 à 100000 NP/ $\mu\text{m}^2$ ). Les NTC observés se caractérisent par un diamètre compris entre 1,1 et 1,7 nm, quelle que soit la densité surfacique initiale de NP de Co/PVP. Nos résultats expérimentaux sont donc en accord avec le modèle qui établit que le diamètre des NP catalytiques (initialement égal à 1,7 nm) fixe une limite supérieure au diamètre des NTC formés.

De plus, notre étude du rendement de la synthèse en fonction de la densité surfacique de NP souligne l'existence d'une valeur maximale de rendement. Ceci suggère que les NP catalytiques sont soumises à deux phénomènes antagonistes. Ainsi, d'une part, au sein d'un dépôt peu dense de NP, relativement isolées, les NP coopéreraient pour la formation de NTC (« effet de synergie »). Cette hypothèse est fondée sur le modèle du mécanisme réactionnel de formation des NTC qui implique des espèces réactives intermédiaires. D'autre part, dans le cas d'un dépôt dense de NP (NP non isolées), les NP tendraient à être désactivées par coalescence, ce qui apparaît conforme aux résultats de notre caractérisation.

### III. 3. Croissance localisée sur motifs de NP de Co/PVP produits par tamponnage

L'objectif de cette partie consiste à synthétiser des NTC à partir de motifs de NP de Co/PVP micrométriques tamponnés. Nous déduisons de notre étude de croissance de NTC à partir de dépôts non structurés de Co/PVP que le paramètre critique pour contrôler la densité surfacique de NTC est la densité surfacique de NP au sein des dépôts. Le but du tamponnage est donc de réaliser des motifs de Co/PVP avec une quantité optimale de NP. Nous présenterons ici les études préliminaires de tamponnage pour déposer le matériau Co/PVP. La croissance localisée de NTC sur des motifs produits par tamponnage sera finalement démontrée.

#### III. 3. 1. Tamponnage de motifs micrométriques de NP – influence des conditions d'encrage

La nature du précurseur catalytique, en suspension dans l'éthanol, permet de mettre au point le protocole simple de tamponnage que nous allons décrire. L'étude de la technique de tamponnage portera principalement sur l'étape d'encrage qui détermine la quantité de NP de Co/PVP déposée sur le substrat.

Le timbre en PDMS à structures micrométriques qui est employé appartient au type **Micro** décrit en partie II. B. 3. : dans l'étude présentée, le timbre comporte notamment des réseaux de lignes de largeur fixée à 2  $\mu\text{m}$  environ, avec une période égale à 2, 4, ou 6  $\mu\text{m}$  ; la hauteur de ces structures est fixée à  $h_{\text{timbre}} = 1,4 \mu\text{m}$ . Ce timbre est supporté par une lame de verre.

La surface du timbre est fonctionnalisée par greffage de PVP sur la surface de PDMS, afin de favoriser l'étape d'encrage. Dans ce but, le timbre est soumis à un traitement doux sous plasma  $\text{O}_2$  ( $d_{\text{O}_2} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $P = 300\text{W}$ ,  $t_{\text{O}_2} = 1 \text{ min}$ ) puis immergé pendant 1 min dans une solution de PVP dans l'éthanol (fraction massique de  $3 \cdot 10^{-3}$ ). Le timbre est ensuite placé dans un flacon d'eau déionisée, dans une étuve à  $40^\circ\text{C}$  pendant 40 min. La surface de PDMS fonctionnalisée se caractérise par un angle de contact de  $30^\circ$ , avec le test de la goutte d'eau. La PVP réagit avec les groupements silanols formés à la surface du PDMS pendant son exposition au plasma. Le passage à l'étuve est nécessaire pour la formation de liaisons covalentes entre les chaînes de PVP et le PDMS. La nature exacte du mécanisme de réaction



demeure inconnue mais nous proposons une réaction au niveau du groupement carbonyle (attaque nucléophile favorisée par protonation de l'azote et ouverture de cycle).

L'encrage du timbre fonctionnalisé est effectué directement par enduction par centrifugation de la suspension-mère de NP (Figure III.10), dans deux conditions différentes :

- ( $\omega = 5000$  tpm/s,  $\omega = 2000$  tpm,  $t_r = 20$  s), notées **E<sub>1</sub>** ;
- la répétition de cinq enductions successives ( $\omega = 5000$  tpm/s,  $\omega = 2000$  tpm,  $t_r = 10$  s), correspondant aux conditions notées **E<sub>2</sub>**.

Au terme du dépôt par centrifugation, le timbre est recouvert d'une couche mince de Co/PVP qui ne contient que des traces d'éthanol, soit une **encre sèche**. L'étude du protocole d'encrage vise à faire varier l'épaisseur d'encre, notée **e<sub>e</sub>**, déposée à la surface du timbre fonctionnalisé (Figure III.10 a).

Toutefois, en raison du mode de dépôt, l'épaisseur **e<sub>e</sub>** n'est pas uniforme à la surface du timbre du fait de sa topologie (Figure III.10 a). Les structures de PDMS de hauteur **h<sub>timbre</sub>** tendent à piéger entre elles un dépôt d'épaisseur (**e<sub>inf</sub>**) plus importante que à celle du dépôt réalisé à leur surface (**e<sub>sup</sub>**) (Figure III.10 b). En raison de la présence de l'encre, la grandeur à considérer pour prévoir l'influence de la déformation du timbre est la hauteur **h<sub>eff</sub>** :

$$h_{eff} = h_{timbre} + e_{sup} - e_{inf} \quad \text{Equation III.1}$$

avec **e<sub>inf</sub>** > **e<sub>sup</sub>**.

On prévoit que plus l'épaisseur d'encre déposée est élevée, plus **e<sub>inf</sub>** est grand et plus **h<sub>eff</sub>** sera proche voire inférieur à **h<sub>timbre</sub>**.

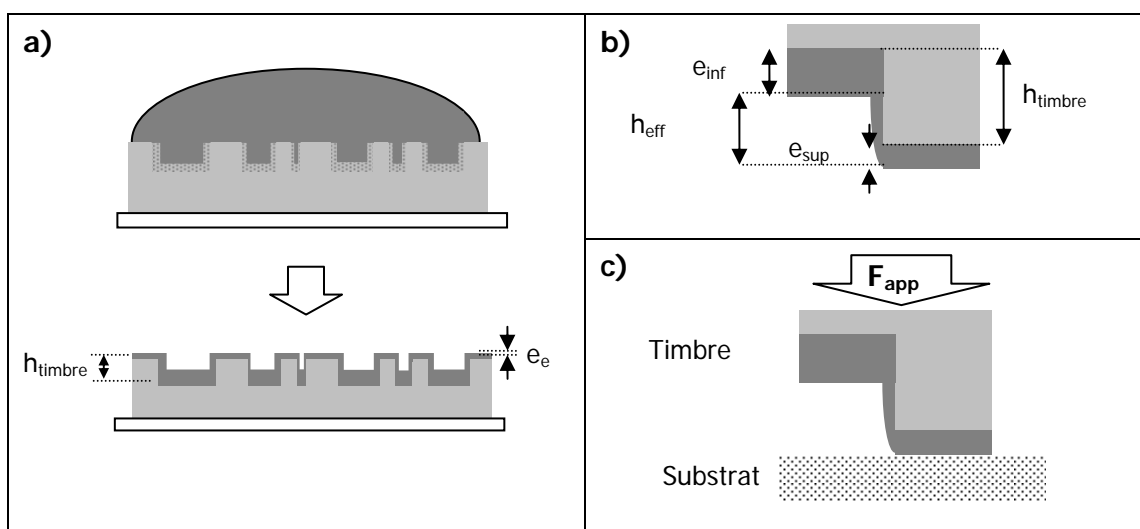


Figure III.10 : a) principe de l'encrage du timbre par enduction par centrifugation ; b) schéma de l'encre déposée à la surface du timbre ; c) schéma du tamponnage (transfert).

Finalement, afin de procéder au transfert de l'encre, le timbre encre est amené à température ambiante au contact du substrat de manière manuelle :

- la force  $F_{app}$  (Figure III.10 c), de l'ordre de quelques Newtons, est alors appliquée initialement, pour favoriser l'établissement rapide du contact ;
- puis, pendant la durée de contact de l'ordre de 5 secondes, le contact demeure soumis à l'unique action du poids du timbre (environ 1 g).

### Résultats

Nous avons évalué  $e_{inf}$  en décollant le film Co/PVP puis en le posant sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si, de manière à pouvoir faire une mesure par profilométrie de surface. Dans le cas du protocole  $E_2$ , la mesure indique une épaisseur de l'ordre de 550 nm sur le plan de base du timbre. Ce protocole a malheureusement échoué dans le cas du protocole  $E_1$  et l'épaisseur  $e_{inf}$  exacte correspondant demeure donc indéterminée. Nous supposons toutefois qu'elle est nettement inférieure à 550 nm.

Les dépôts par tamponnage de Co/PVP sont caractérisés par microscopie optique en contraste interférentiel différentiel. Pour les deux protocoles d'encrage, le tamponnage permet la production de motifs linéiques les plus petits : les exemples présentés en Figure III.11 correspondent à des réseaux de motifs de largeur  $l = 2 \mu\text{m}$ , et de période  $p = 4$  ou  $5 \mu\text{m}$ . On détecte la présence du dépôt de NP à l'aide du contraste caractéristique et des protubérances du dépôt qui apparaissent comme des grains blancs sur les images de microscopie optique.

Sur la Figure III.11 a, on distingue nettement les réseaux de motifs réalisés au moyen de l'encrage  $E_1$  : une partie du réseau de période  $4 \mu\text{m}$ , et la totalité du réseau de période  $5 \mu\text{m}$ . Un agrandissement du réseau de période  $5 \mu\text{m}$  est présenté en Figure III.11 b : les dimensions des motifs ( $2,4 \mu\text{m}$ ) sont comparables à celles des structures du timbre. Néanmoins, l'observation suggère que les motifs ne possèdent pas une épaisseur constante : celle-ci semble moins élevée au centre des motifs qu'aux bords.

Le dépôt transféré par l'intermédiaire du protocole d'encrage  $E_2$  (Figure III.11 c) possède les mêmes caractéristiques que le dépôt précédent. Le réseau de période  $p = 5 \mu\text{m}$  est partiellement visible, aux côtés du réseau de période  $p = 4 \mu\text{m}$ . Le réseau de période  $p = 5 \mu\text{m}$  est observable à plus fort grandissement sur la Figure III.11 d : la largeur des motifs est estimée à  $2 \mu\text{m}$ , conformément aux dimensions du timbre, cependant on constate l'hétérogénéité des motifs produits, qui sont moins épais au centre que sur les bords.

Finalement, nous devons souligner que l'observation par microscopie optique met en évidence le transfert non contrôlé d'encre à partir du plan de base du timbre : le contour ellipsoïdal qui cerne chaque réseau définit les limites de ce dépôt non sélectif (Figure III.11, a et c).

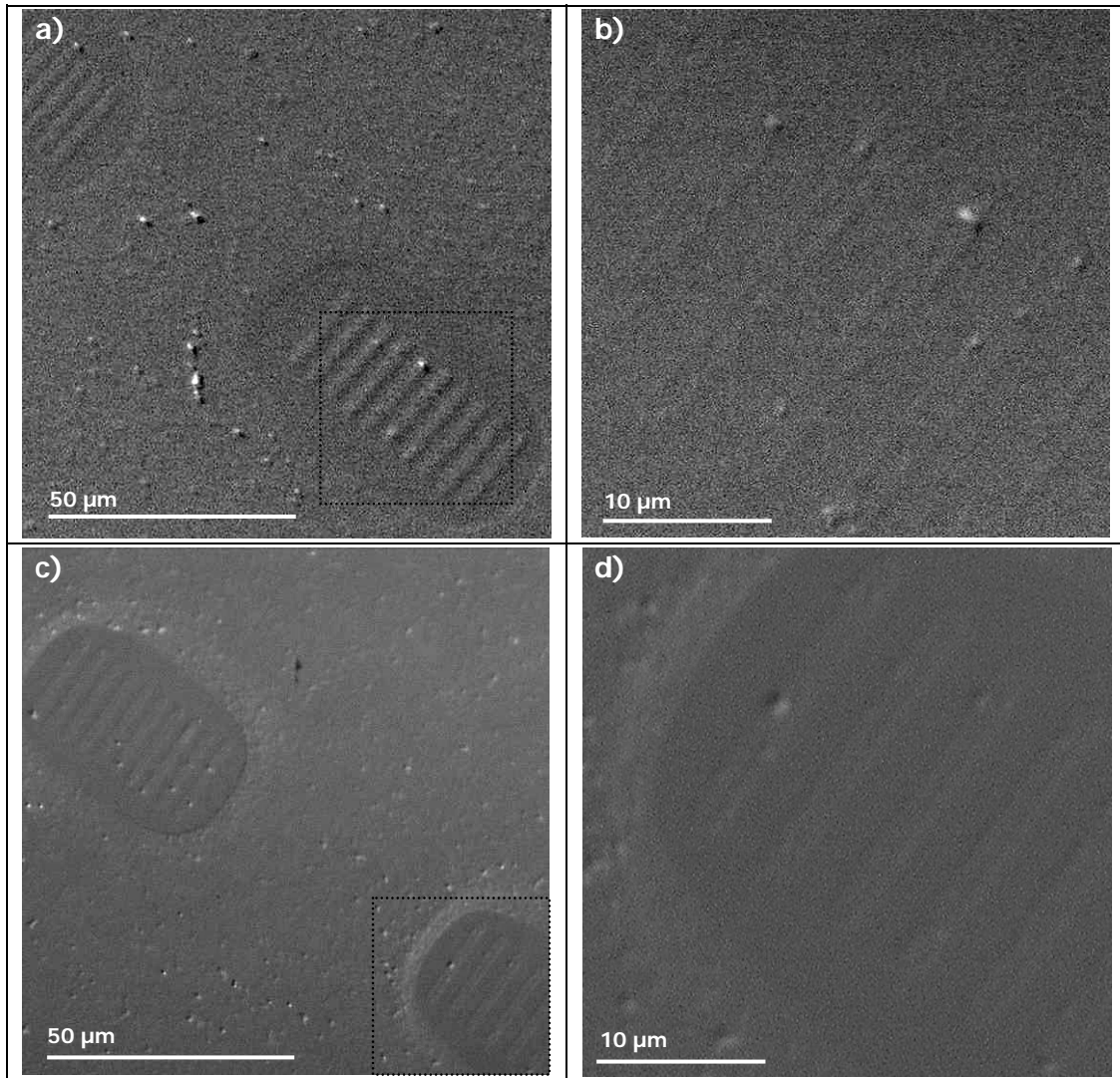


Figure III.11 : Image de microscopie optique (contraste interférentiel différentiel) de réseaux de motifs de Co/PVP de largeur  $l = 2 \mu\text{m}$ , et de période  $p = 4$  ou  $5 \mu\text{m}$  déposés par tamponnage suivant (a, b) le protocole  $E_1$  ou (c, d) le protocole  $E_2$ . Les images (b) et (d) correspondent aux agrandissements des zones encadrées en (a) et (c) respectivement.

La profilométrie de surface est employée afin d'évaluer l'épaisseur des motifs de Co/PVP. Cependant, le tamponnage produit des motifs d'épaisseur comparable à la résolution de l'appareil qui est de l'ordre de 10 nm. Il s'avère que la caractérisation par AFM ne convient pas pour l'étude de nos échantillons car l'appareil dont nous disposons ne comporte pas de microscopie à contraste interférentiel différentiel : en l'absence de repères,

il n'est pas possible de détecter aisément les motifs.

### Discussion

Notre protocole de tamponnage se situe au stade préliminaire de son développement. Par conséquent, les essais de tamponnage réalisés présentent une reproductibilité modérée. Toutefois, la production de réseaux de motifs de dimension proche de 1  $\mu\text{m}$ , et d'une épaisseur estimée comparable à 10 nm, est possible. La limite principale observée concerne l'irrégularité de l'épaisseur de motifs transférés. Nous interprétons l'hétérogénéité des motifs comme un effet de l'écoulement de l'encre Co/PVP à l'étape du contact. De plus, le transfert de l'encre ne s'effectue pas exclusivement au niveau des structures en relief du timbre : en effet, la déformation du plan de base du timbre provoque le dépôt non désiré autour des motifs. Dans le but de mieux évaluer les faits expérimentaux, nous proposons de discuter les différentes étapes mises en jeu :

- l'encrage du timbre ;
- le contact entre le timbre encré et le substrat, en considérant d'une part l'écoulement de l'encre et d'autre part la déformation du plan de base ;
- le retrait du timbre.

#### *L'encrage*

L'objectif de l'encrage au moyen de l'enduction par centrifugation doit consister à déposer une épaisseur ( $e_{\text{inf}}$ ) de Co/PVP sensiblement inférieure à la hauteur ( $h_{\text{timbre}}$ ) des structures du timbre, afin de limiter la modification topologique du timbre au moment du contact. Dans le cas du protocole  $E_2$ , le rapport  $e_{\text{inf}}/h_{\text{timbre}}$  est donc de l'ordre 550/1400 soit un tiers environ : un tel rapport est a priori défavorable au respect de la topologie du timbre par le dépôt. Néanmoins, nos observations indiquent que cette gamme d'épaisseur est compatible avec le tamponnage, de manière comparable au cas du protocole  $E_1$ .

#### *L'écoulement*

Au moment du contact, l'encre consiste en un matériau nanocomposite, c'est-à-dire un polymère PVP chargé en NP, dans lequel subsistent des traces d'éthanol que nous négligerons. La PVP est un matériau thermoplastique, ce qui signifie qu'il peut adopter un écoulement viscoélastique sous les contraintes imposées au moment du contact. Pour traiter l'écoulement de Co/PVP, on peut reprendre le formalisme employé en partie II.B.5. Si l'on considère que l'encre déposée est de nature solide, on peut négliger les effets d'énergie surface. Pour une structure de timbre de rayon  $R$ , une pression  $P_{\text{app}}$  appliquée sur le timbre, et une viscosité dynamique d'encre  $\eta$ , dans l'approximation d'un fluide newtonien, le temps

caractéristique d'écoulement de l'encre (couche mince de Co/PVP)  $\tau$  est de la forme :

$$\tau = \frac{\eta \cdot R^2}{P_{app} \cdot e_{sup}^2} \quad \text{Equation III.2}$$

où  $e_{sup}$  correspond à l'épaisseur d'encre piégée entre la surface du timbre et le substrat.

Au cours du transfert d'encre, la force appliquée varie entre est  $10^{-2}$  N (poids du timbre) et 1 N (pression manuelle). Ces valeurs correspondent permettent d'évaluer les bornes supérieures de la pression  $P_{app}$  :  $10^4$  et  $10^6$  Pa, pour une somme des aires des faces supérieures des structures du timbre estimée à  $10^{-6}$  m<sup>2</sup>. On estime par ailleurs que la grandeur  $e_{sup}$  est comprise dans la gamme  $10^{-9}$  -  $10^{-7}$ m. Si l'on considère une structure de timbre dont la largeur est caractérisée par le rayon  $R = 1$   $\mu$ m, on trouve un temps caractéristique de la forme :  $\tau = K \cdot \eta$ , avec  $K = 10^{-4}$ -1.

Dans ce cadre, on prévoit que l'encre est expulsée de l'espace timbre-substrat, dès que la valeur  $\tau$  doit être comparable au temps de contact pratiqué, soit 5 s environ. Cette condition est vérifiée si la viscosité dynamique du dépôt doit de l'ordre de  $10$  -  $10^5$  Pa.s. Or, on peut raisonnablement considérer que la viscosité du dépôt Co/PVP est incluse dans cette gamme. En effet, la viscosité de polymère en dessous de la température de transition vitreuse\* est généralement comprise entre 1 et 1000 kPa.s. Notons que, d'une part, la présence de nanoparticules de cobalt peut certes modifier cette viscosité de manière non prévisible et, d'autre part, la viscosité peut être sensiblement diminuée, si l'on considère que des traces de solvant (éthanol) peuvent subsister en pratique au sein du dépôt.

Le modèle simple proposé pour décrire l'écoulement du dépôt au cours du transfert apparaît ainsi compatible avec les faits observés. Dans ce cadre, la viscosité du dépôt ne permet pas d'éviter le transfert négatif pour les motifs de dimension proche de 1  $\mu$ m, pour un temps de contact raisonnable (de l'ordre de la seconde) et les valeurs de pression imposée.

#### *La déformation du timbre*

Considérons à présent l'origine du transfert d'encre à partir du plan de base du timbre : ce phénomène est dû à une déformation importante du timbre encré. On peut employer le modèle mécanique développé par Hui<sup>214</sup>. Dans ce modèle, on assimilera l'encre sèche Co/PVP à du PDMS, sur le plan des propriétés mécaniques.

Intéressons-nous au cas de la déformation du plan de base observée entre des réseaux

---

\* Température de transition vitreuse de la PVP : 150°C

espacés de 50  $\mu\text{m}$  environ et eux-mêmes larges de 50  $\mu\text{m}$  également (Figure III.11). Pour une déformation d'une hauteur  $h$ , la force appliquée  $F_{\text{app}}$  nécessaire pour provoquer le contact du plan de base, d'une aire totale égale à  $S$ , avec le substrat s'exprime par l'Equation III.3 :

$$\frac{F_{\text{app}}}{S} = \frac{E^* \cdot h}{4w} \cdot \frac{\pi}{\left(1 + \frac{a}{w}\right) \cdot \cosh^{-1} \left[ \cos \left( \frac{w \cdot \pi}{2(w + a)} \right) \right]} \quad \text{Equation III.3}$$

avec  $E^* = 4 \text{ MPa}$  ;  $2a = 2w = 50 \mu\text{m}$  ;  $S \approx 0,8 \text{ cm}^2$ .

En présence d'encre, le transfert d'encre à partir du plan de base se produit si la déformation du timbre  $h$  est égale à la hauteur  $h_{\text{eff}}$ . La gamme  $h_{\text{eff}}$  allant de 1 à 1,4  $\mu\text{m}$ , correspond à une force critique, notée  $F_{\text{app}}^c$  comprise entre 10 et 15 N.

En revanche, pour estimer la valeur de  $F_{\text{app}}^c$  au sein même d'un réseau, il faut considérer les structures de largeur 2  $\mu\text{m}$  et de période 4 ou 5  $\mu\text{m}$ . L'Equation III.3 est appliquée avec les paramètres :  $w \approx a = 1 \mu\text{m}$ . On trouve une force  $F_{\text{app}}^c$  entre 270 et 380 N, ce qui constitue une gamme de valeur bien supérieure à celle de la force appliquée à l'étape du transfert.

Notons finalement que la valeur de  $F_{\text{app}}^c$  tend vers 0 lorsque  $w$  tend vers l'infini : autrement dit, le contact timbre-substrat est quasiment spontané en dehors de la zone non structurée du timbre.

Ce modèle qui demeure qualitatif est cohérent avec nos résultats expérimentaux : la valeur modérée ( $\sim 10 \text{ N}$ ) de la force seuil pour le premier cas explique pourquoi l'opération de tamponnage conduit au transfert non désiré d'encre, par la déformation excessive du plan de base du timbre. Par opposition, la largeur des motifs et la période entre eux au sein même des réseaux assurent la stabilité du plan de base entre les structures du timbre.

Dans notre protocole, l'encrage est effectué directement sur le timbre. Contrairement à l'étude du tamponnage réalisée avec une encre liquide au chapitre II, l'encre tend donc à être présente sur le plan de base du timbre. Ceci explique pourquoi la déformation du timbre apparaît comme un phénomène critique pour le dépôt de NP de Co/PVP : il est ici important de veiller à limiter le contact du plan de base avec le substrat, synonyme de transfert d'encre non contrôlé.

#### *Le retrait du timbre*

Leur épaisseur des motifs transférés dépend du processus de rupture au sein de la

couche mince Co/PVP piégée entre le timbre et le substrat, au moment du retrait du timbre. Nos observations montrent que la rupture du matériau Co/PVP génère un dépôt de faible épaisseur ( $< 10$  nm) sur le substrat, par comparaison à l'épaisseur d'encre présente. La fracture se produit donc à proximité de l'interface entre le substrat et les NP de Co/PVP. Nous tenterons de formaliser la situation en considérant que le comportement de la couche mince est principalement gouverné par le polymère PVP.

Notons  $\gamma_{\text{PVP}}$  et  $\gamma_{\text{SiO}_2}$  les valeurs des énergies de surface respectives des matériaux PVP et  $\text{SiO}_2$ , et  $\gamma_{\text{SiO}_2\text{-PVP}}$  l'énergie interfaciale entre le matériau Co/PVP et la surface de  $\text{SiO}_2$  du substrat. Les études menées par Pattanaik et Bhaumik<sup>229</sup> sur le mécanisme d'adsorption de la PVP sur  $\text{SiO}_2$  partiellement hydraté (présence de groupements silanols) suggèrent l'importance des interactions fortes du type acide-base entre le substrat et les chaînes macromoléculaires de PVP : ces résultats suggèrent une valeur faible de l'énergie interfaciale entre la PVP et la surface de  $\text{SiO}_2$   $\gamma_{\text{SiO}_2\text{-PVP}}$ . La bibliographie indique les valeurs suivantes pour les énergies de surface<sup>230</sup> :  $\gamma_{\text{PVP}} = 43.10^{-3}$  J/m<sup>2</sup> et  $\gamma_{\text{SiO}_2} \approx 1,5$  J/m<sup>2</sup>.

Si nous assimilons Co/PVP à la PVP, ces données indiquent que  $\gamma_{\text{PVP}} < \gamma_{\text{SiO}_2} - \gamma_{\text{SiO}_2\text{-PVP}}$ . Ce bilan indique que la rupture se réalise préférentiellement au sein de la PVP plutôt qu'à l'interface PVP- $\text{SiO}_2$  (cf. Annexes H. 2), ce qui peut paraître contradictoire avec nos résultats. Toutefois, la rupture est favorisée dans les zones où les chaînes polymériques partagent le moins de liaisons. Les degrés de liberté des chaînes polymériques étant plus réduits au voisinage de la surface à laquelle elles adhèrent, l'enchevêtrement des macromolécules entre elles à l'interface PVP-substrat est moins important qu'au sein de la couche mince de polymère. Ceci pourrait constituer une interprétation pour expliquer la localisation de la fracture au voisinage du substrat. Il est en effet remarquable qu'au terme de la rupture l'épaisseur transférée sur le substrat soit faible ( $< 10$  nm), en comparaison à l'épaisseur déposée sur le timbre, qui peut atteindre 550 nm, quelque soit le protocole d'encrage choisi.

En définitive, deux problématiques apparaissent pour le tamponnage des NP de Co/PVP, réalisé à l'échelle micrométrique ( $\sim 1$   $\mu\text{m}$ ) :

- l'importance du contrôle de la force appliquée en raison de son influence sur la qualité du transfert (la sélectivité du transfert et l'écoulement de l'encre). Ceci constitue une limite de notre protocole mais il ne s'agit pas d'un verrou. En effet, le contrôle de la force appliquée apparaît envisageable au moyen d'un timbre renforcé, comme nous l'avons décrit en partie II.B.
- le processus de rupture qui aboutit à un dépôt d'épaisseur relativement faible. Les mécanismes à l'origine de ce phénomène restent à être élucidés. Il s'agirait d'étudier

dans quelle mesure la quantité d'encre déposée est contrôlable.

### **Conclusion**

Au terme d'une brève étude sur le tamponnage de NP de Co/PVP (encre sèche), nous avons défini un protocole simple qui nécessite les trois étapes suivantes : encrage par enduction par centrifugation ; contact sous pression manuelle initiale avec durée de contact minimale (typiquement 5 s), puis un retrait instantané du timbre. Ces conditions de tamponnage sont favorables à la production de motifs d'encre de dimension micrométrique (jusqu'à 2  $\mu\text{m}$ ). Il apparaît que le protocole d'encrage n'a pas l'influence sur les motifs produits : l'épaisseur de Co/PVP demeure faible indépendamment de l'épaisseur d'encre présente à la surface du timbre. En revanche, l'application d'une force de 1 N environ à l'étape du contact (pression manuelle, poids du timbre) est à l'origine de l'écoulement de l'encre au niveau des motifs, ce qui limite les performances du procédé. Il ressort donc que notre protocole de tamponnage nécessite un développement majeur, en particulier en ce qui concerne le contrôle de la force appliquée sur le timbre. Cette problématique a fait l'objet particulier de notre étude de tamponnage d'encre liquide, présentée au chapitre II. Nous prévoyons que les approches alors envisagées conviennent également à l'amélioration des performances du tamponnage d'encre sèche (NP de Co/PVP).

### **III. 3. 2. Croissance localisée**

La croissance localisée de NTC par CCVD à partir motifs de NP de Co/PVP est étudiée dans cette partie. Nous présentons les résultats obtenus sur les substrats préparés par tamponnage selon le protocole **E<sub>2</sub>**. Le traitement de CCVD appliqué, **R-850-Inerte-80**, est choisi conformément à notre étude de la synthèse de NTC sur dépôts de NP (cf. p. 125).

### **Résultats**

Les échantillons sont caractérisés par MEB à 1 kV. Les NTC présentent un contraste caractéristique qui permet de les repérer aisément. Néanmoins, plusieurs séries d'observation à basse ou haute résolutions sont nécessaires pour mettre en évidence des motifs produits par tamponnage : la dimension caractéristique des motifs détectés est comprise entre 8 et 100  $\mu\text{m}$ . En revanche, les motifs de 2  $\mu\text{m}$  ne conduisent pas à la formation de NTC.

L'AFM est également employé pour déterminer les caractéristiques des NTC formés.

La croissance localisée est observée sur de larges motifs (typiquement 100  $\mu\text{m}$ ) de NP de Co/PVP tamponnés. Ainsi, par MEB à basse résolution, on devine la présence de NTC,



dont certains émergent du bord d'un motif dense (Figure III.12 a).

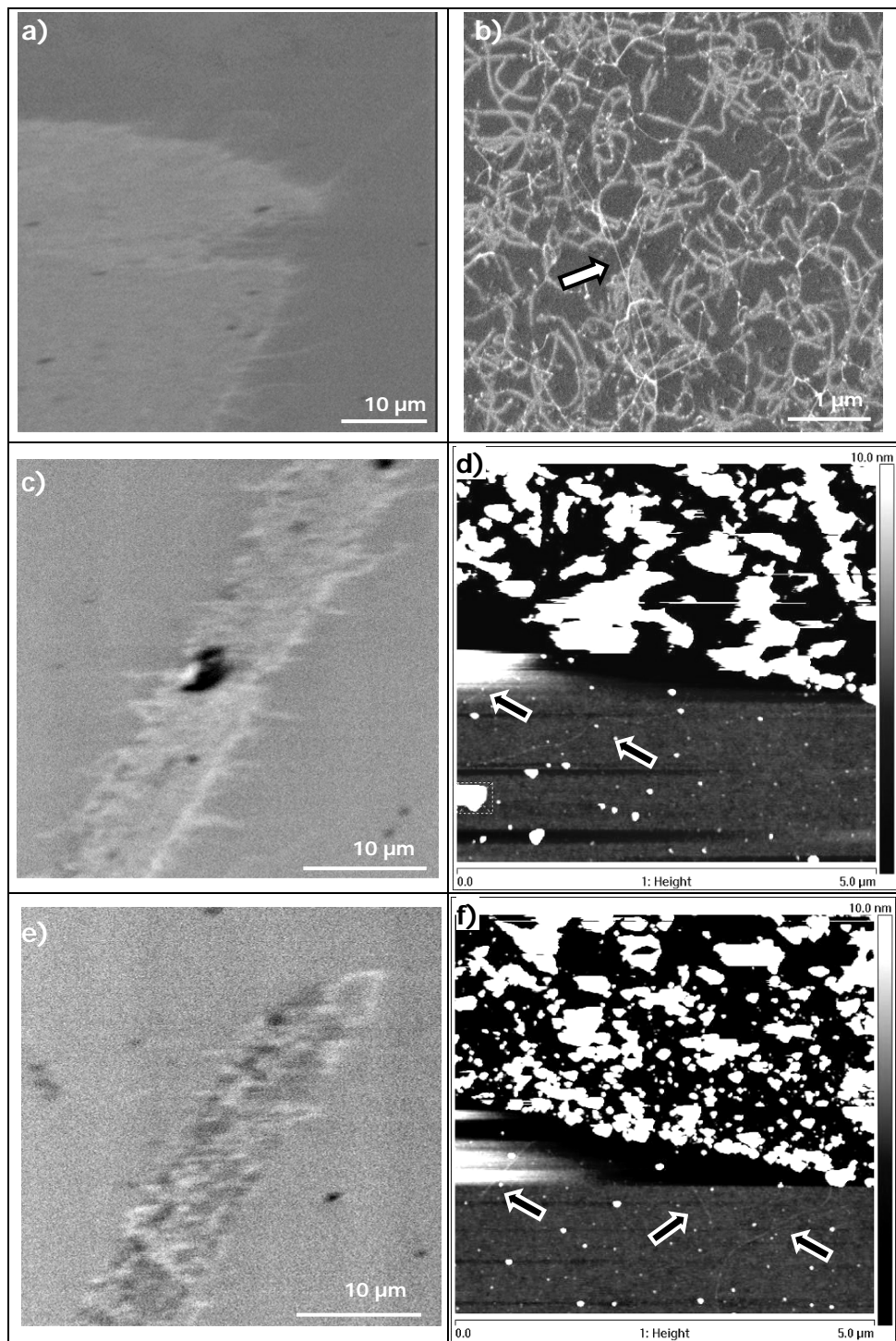


Figure III.12 : Images MEB (à basse (BR) ou haute (HR) résolution) ou AFM de motifs catalytiques de Co/PVP produits par tamponnage après CCVD (traitement de **R-850-Inerte-80**) : bord d'un motif d'une largeur de 100 μm observé par MEB BR (a) ou MEB HR (b) ; ligne d'une largeur de 8 μm observée par MEB BR (c) et AFM (d) ; extrémité d'une autre ligne d'une largeur de 8 μm observée par MEB BR (e) et AFM (f). Les flèches soulignent la présence de NTC.

Par comparaison, l'observation MEB à haute résolution du même motif (Figure III.12 b) permet de distinguer les NTC individuels, malgré leur enchevêtrement. La caractérisation par MEB permet de mettre en évidence le diamètre fin des NTC lorsque la configuration des NTC est favorable (Figure III.12 b) et une longueur qui peut dépasser 5  $\mu\text{m}$ .

Les NTC se caractérisent également par des courbures fortes et nombreuses : nous ne sommes pas en mesure d'attribuer la forme des NTC au degré d'enchevêtrement ou à des défauts (intrinsèques aux NTC, ou dus à la topologie du substrat).

La densité surfacique de NTC est estimée à 2,2 NTC/ $\mu\text{m}^2$ , d'après la Figure III.12 b, la longueur des NTC étant estimée à 5  $\mu\text{m}$  environ.

Sur la Figure III.12 c, on observe l'image acquise par MEB basse résolution d'une ligne large de 8  $\mu\text{m}$  : les NP ont conduit à la formation de NTC qui émergent nettement du dépôt catalytique, et dont la longueur peut dépasser 5  $\mu\text{m}$ . Le contraste des NTC est comparable à celui de la Figure III.12 a, de sorte que l'on estime que la densité surfacique de NTC est du même ordre de grandeur (2,2 NTC/ $\mu\text{m}^2$ ). L'AFM présentée en Figure III.12 d montre des segments de NTC qui émergent du motif considéré : ces NTC, relativement rectilignes se caractérisent par un diamètre faible, voisin de 1 nm. En raison de la topographie du dépôt catalytique après CCVD, il nous est impossible de mettre en évidence de manière nette des NTC au sein même des motifs.

Il apparaît que les résultats de croissance localisée varient de l'un à l'autre des motifs observés. Sur le motif présenté en Figure III.12 e, la densité surfacique de NTC est plus faible que sur le motif semblable décrit précédemment (Figure III.12 c) : celle-ci est approximativement évaluée à moins de 0,5 NTC/ $\mu\text{m}^2$ . On distingue nettement par AFM (Figure III.12 f) des segments de NTC atteignant une longueur supérieure à 3  $\mu\text{m}$  qui émergent des motifs catalytiques ; le diamètre des NTC varie entre 0,7 et 1 nm. On notera que les NTC sont moins courbés que ceux observés en Figure III.12 b.

La caractérisation AFM est également employée pour déterminer la morphologie du dépôt catalytique après CCVD. Contrairement au dépôt natif de NP catalytiques, il est possible de repérer les motifs catalytiques après CCVD par le biais du dispositif optique qui équipe l'AFM.

Les images des zones sondées en Figure III.12 sont présentées à nouveau en Figure III.13 avec une échelle de hauteur topologique adaptée : le dépôt catalytique semble dense et composé de particules distinctes. On doit souligner le fait que les motifs à faible et forte densité surfacique de NTC sont respectivement associés à un dépôt catalytique post-CCVD dont la hauteur topologique est de l'ordre de 100 nm (Figure III.13 a) ou de 200 nm (Figure

III.13 b).

Les fortes irrégularités au sein des dépôts ne permettent pas d'évaluer la morphologie exacte des particules, par l'intermédiaire de leur rugosité moyenne notamment. On note que leur diamètre apparent est généralement compris entre 50 et 200 nm. Si l'on se fie à cette valeur surestimée de la dimension des particules, on estime que les dépôts comportent plusieurs strates, la densité surfacique au sein de la strate superficielle étant évaluée à plus 100 entités par  $\mu\text{m}^2$ .

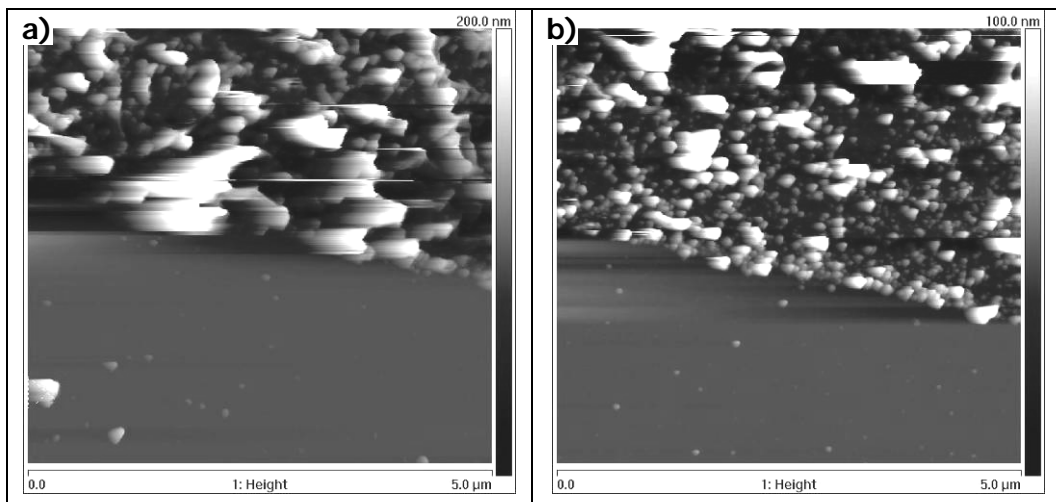


Figure III.13 : Images AFM de motifs catalytiques de Co/PVP produits par tamponnage ayant subi le traitement de CCVD **R-850-Inerte-80** : a) Ligne catalytique à forte densité surfacique de NTC d'une largeur de 8  $\mu\text{m}$  ; b) ligne catalytique à faible densité surfacique de NTC d'une largeur de 8  $\mu\text{m}$ .

### Discussion

Les premiers essais réalisés permettent d'affirmer que la croissance localisée de NTC à partir de motifs de NP de Co/PVP produits par tamponnage est possible. Les résultats acquis permettent de souligner plusieurs faits, concernant les NTC formés et la nature du dépôt catalytique. De plus, nous tenterons de cerner les limites du procédé : il semble que les motifs tamponnés d'épaisseur trop faible n'ont pas donné lieu à la formation de NTC.

Tout d'abord, les caractéristiques des NTC (diamètre, longueur, densité surfacique) formés à partir de motifs catalytiques sont comparables à celles des NTC synthétisés sur dépôts non structurés. Toutefois, une différence réside dans la présence de courbures des NTC, plus fortes et plus nombreuses, observées dans le cas de la croissance localisée. La mise en forme semble donc avoir introduit des sources de défaut dans le processus de

formation des NTC : intrinsèques ou extrinsèques. Or, les observations AFM soulignent les fortes irrégularités des dépôts catalytiques après CCVD : ces variations topographiques constituent une source importante d'interactions avec les NTC, et leur présence pourrait expliquer les déformations importantes au sein des NTC. De plus, cette interprétation convient pour justifier l'observation de segments de NTC nettement moins courbés lorsqu'ils émergent des motifs.

En outre, si l'on se réfère à la loi de dépendance de  $\rho_{\text{NTC}}$  en fonction de  $\rho_{\text{NP}}$  établie lors l'étude de synthèse sur dépôt de NP de Co/PVP (cf. III. 2. 3), la densité surfacique de NTC estimée à 2,2 NTC/ $\mu\text{m}^2$  correspond à une densité surfacique de NP de l'ordre de 10000 NP/ $\mu\text{m}^2$ , c'est-à-dire de une population de probablement disposée en plusieurs strates. Ce résultat concorde avec nos observations : celles-ci suggèrent que les motifs catalytiques étaient avant CCVD composés de NP de Co/PVP initialement organisées en un dépôt dense, à plusieurs strates vraisemblablement. Toutefois, notons que la morphologie des dépôts catalytiques structurés post CCVD diffère de celui d'un dépôt non structuré. En effet, les motifs catalytiques présentent des particules distinctes de diamètre apparent élevé (50 – 200 nm). Il est donc peu probable que les particules observées après CCVD soient les NP de cobalt initiales (diamètre apparent typique de 20 nm environ). On peut donc supposer que leur présence témoigne d'une coalescence : ce phénomène est en effet observé dans le cas pour les dépôts non structurés, dans une bien moindre mesure toutefois car le diamètre apparent de NP est sensiblement inférieur.

Un fait remarquable est le lien de proportionnalité entre l'épaisseur du dépôt catalytique structuré et la quantité de NTC produits : pour une diminution d'un facteur 2 de l'épaisseur, on observe une diminution d'un facteur dix de la densité surfacique de NTC formés. Ainsi, en dépit de l'augmentation du risque de coalescence, un dépôt dense (NP non-isolées) plus épais promeut donc la formation de NTC plus nombreux.

Nous ne disposons pas d'explication claire pour justifier une densité surfacique de NTC relativement faible sur le dépôt d'épaisseur la plus faible : en effet, en raison de la forte densité surfacique de NP (probablement initialement supérieure à 3000 NP/ $\mu\text{m}^2$ ), on aurait pu prévoir une densité de NTC plus proche de 1 NTC/ $\mu\text{m}^2$ .

En revanche, le principal facteur à l'origine de l'augmentation de la quantité de NTC d'un motif à l'autre réside probablement dans la surface propre plus développée du dépôt catalytique dans un cas. En effet, les images AFM du dépôt le plus épais suggèrent que sa rugosité moyenne est la plus élevée. Notons que cette surface élevée constitue un avantage

pour favoriser la réactivité des NP catalytiques et également limiter la coalescence entre les NP potentiellement actives. Nos résultats ne permettent de déterminer l'origine des NTC produits, toutefois, on est tenté de penser que les strates supérieures des dépôts structurés sont préférentiellement impliquées dans la formation de NTC, pour des raisons d'accès des espèces gazeuses réactives et d'effet de coalescence.

Aucune mesure de profilométrie n'a été effectuée avant la CCVD sur les motifs qui ont conduit à la formation de NTC. Toutefois, il paraît évident que l'épaisseur initiale des motifs observés (largeur de 8  $\mu\text{m}$ ) était supérieure à celle des motifs caractérisés plus haut (III. 3. 1), dont la largeur était fixée à 2  $\mu\text{m}$  ( $\sim 10$  nm). En effet, l'épaisseur est susceptible de varier dans une certaine mesure d'un motif à l'autre, en raison des limites de notre protocole de tamponnage : l'écoulement de l'encre constitue un phénomène qui diminue l'épaisseur du dépôt, de manière plus marquée au niveau des plus petits motifs.

Or, les résultats suggèrent que la croissance de NTC exige une quantité de NP catalytiques relativement importante pour conduire à des résultats perceptibles. Par conséquent, il est probable que les motifs de 2  $\mu\text{m}$  présents sur le substrat ne comportaient pas une quantité suffisante de catalyseur. Rappelons que l'étude sur dépôts non structurés de NP de Co/PVP (III. 2. 3) suggérait l'existence d'un effet de synergie entre NP voisines : dans ce cadre, nous pourrions expliquer le fait qu'un dépôt de faible dimension (largeur de 2  $\mu\text{m}$ , épaisseur initiale inférieure à 10 nm) ne conduise pas à la formation de NTC pourrait être expliqué par l'influence de la structuration du dépôt catalytique à faible échelle ne conduise pas à des résultats comparables à ceux obtenus sur des dépôts non structurés. En l'absence de synergie suffisante, il est possible qu'un dépôt localement dense coalesce sans produire de NTC.

### **Conclusion**

Les motifs micrométriques (dimension caractéristique allant de 8 à plus 100  $\mu\text{m}$ ) de NP de Co/PVP transférés par tamponnage ont été employés pour réaliser des motifs de NTC par croissance localisée. La densité surfacique des NTC (diamètre de l'ordre de 1 nm, longueur atteignant 5  $\mu\text{m}$ ) varie approximativement entre  $< 0,5$  et 2 NTC/ $\mu\text{m}^2$ , selon l'épaisseur du motif catalytique et/ou la surface propre du dépôt catalytique.

La nature de l'effet qui est à l'origine des variations observées demeure indéterminée. Néanmoins, en raison des mécanismes qui prévalent pour la synthèse à partir de dépôts catalytiques non structurés, il est permis d'envisager que la microstructuration exige de réévaluer les propriétés catalytiques d'une population de NP donnée. En particulier, les faits suggèrent que les motifs de 2  $\mu\text{m}$  ne sont pas aptes à produire des NTC en quantité notable.

### III. 4. Conclusions et perspectives

Le thème de ce chapitre a porté sur l'emploi de NP présynthétisées comme matériau catalytique pour la synthèse de NTC. Ces NTP, qui sont d'un diamètre fixé à 1,7 nm, sont initialement maintenues en suspension dans l'éthanol et stabilisées par dispersés la présence d'un polymère (PVP).

L'étude a dans un premier temps permis de mettre au point un protocole de dépôt de NP de Co/PVP, reposant sur l'enduction par centrifugation. Nous avons ainsi réalisé sur les substrats SiO<sub>2</sub>/Si des dépôts de NP, avec des densité surfaciques variées (15, 90 et plus de 6000 NP/μm<sup>2</sup>). Après calcination sous air, les NP sont distribuées en unités relativement isolées ou au sein de quelques strates denses empilées, selon la teneur en NP de la suspension de départ. Les NP isolées à la surface du substrat SiO<sub>2</sub>/Si se caractérisent par un diamètre de l'ordre de 1-2 nm.

Il a ensuite été démontré que les dépôts de NP de Co/PVP préparées conviennent pour la synthèse de NTC par CCVD. Nous avons mis en évidence que, pour le traitement de CCVD établi (montée sous Ar, 850°C, H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, 30 min), la présence du polymère stabilisant n'exerce aucune influence sur la densité surfacique de NTC produits, d'autant plus que la décomposition de la PVP au cours de la montée sous argon assure le départ d'une fraction importante de la masse du polymère.

Diminuer la densité surfacique de NP déposées à la surface du substrat permet de diminuer la densité surfacique de NTC obtenus par CCVD. Cette approche permet de faire varier la densité surfacique de NTC dans une large gamme, comprise entre 1.10<sup>-3</sup> et 1,2 NTC/μm<sup>2</sup>. En outre, nos résultats suggèrent un effet de synergie des NP catalytiques dans le processus de formation des NTC.

Pour un dépôt de Co/PVP donné, il semble en outre possible de diminuer la densité surfacique de NTC, en diluant le mélange réactif (H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>) dans l'argon, sans modifier leur longueur de manière sensible.

D'une manière générale, les NP de Co/PVP peuvent conduire à la formation de NTC longs de 10 μm et de diamètre compris entre 0,9 et 1,6 nm, en bon accord avec le diamètre initial des NP. Cela met en évidence la stabilité en diamètre de certaines NP sur substrat SiO<sub>2</sub>/Si dans nos conditions de CCVD et en particulier à la température du palier (850°C).

Dans le but de réaliser des motifs catalytiques micrométriques, nous avons mis au point

un protocole simple (encrage par enduction par centrifugation, contact sous pression manuelle et poids du timbre) de tamponnage des NP de Co/PVP sur substrat SiO<sub>2</sub>/Si. Au terme de l'étude, la plus petite dimension atteinte pour les motifs de NP de Co/PVP tamponnés est de l'ordre de 2 µm. De plus, leur épaisseur s'avère faible (< 10 nm) quelle que soit l'épaisseur d'encre déposée sur le timbre. En revanche, le défaut majeur de notre protocole demeure l'écoulement de l'encre Co/PVP vers les bords des motifs, pour les durées de contact choisies (~ 5 s) : le contrôle de la pression appliquée pour le transfert apparaît comme un besoin essentiel pour obtenir des dépôts homogènes au sein des motifs produits.

Nous avons finalement démontré que la synthèse de NTC par CCVD est réalisable à partir de motifs micrométriques de NP de Co/PVP préparés par tamponnage. La densité surfacique de NTC formés peut atteindre la valeur de 2 NTC/µm<sup>2</sup> environ, c'est-à-dire l'ordre de grandeur de la valeur maximale obtenue sur des dépôts structurés. Toutefois, la quantité de NTC varie étroitement avec l'épaisseur des motifs catalytiques. En particulier, il n'a pas été possible de réaliser la croissance localisée sur des motifs de dimensions réduites (largeur de 2 µm et épaisseur proche de 10 nm).

D'après nos objectifs, il est nécessaire de produire une densité surfacique maximale de NTC sur tout motif déposé : le défaut du protocole proposé consiste donc dans son inaptitude à produire des motifs de NP de Co/PVP, produisant des NTC de manière homogène.

Nos travaux nous ont permis d'étudier les potentialités du tamponnage pour le dépôt de NP de Co/PVP. A ce stade du développement, les résultats indiquent que le verrou se situe principalement à deux niveaux :

- i) le contrôle de l'épaisseur des motifs de Co/PVP déposés, qui dicte la densité surfacique des NP : le but ultime serait d'accéder à un dépôt dense de NP, si possible constitué d'une seule couche. Ceci incite donc à étudier dans le futur les mécanismes de transfert de Co/PVP par tamponnage : en particulier, il faudrait déterminer les paramètres (force appliquée, temps de contact, température) qui peuvent favoriser l'adhésion de couches de NP de Co/PVP plus épaisses au substrat.
- ii) la compréhension des mécanismes de formation de NTC à partir de NP, qui semble essentielle pour transposer au thème de la croissance localisée les connaissances qui portent sur la synthèse à partir de dépôts non structurés.

## **IV. Croissance localisée de NTC à partir d'une couche mince de cobalt.**

---

<b>IV. 1. Croissance sur couche mince de cobalt .....</b>	<b>148</b>
IV. 1. 1. Formation des NP de Co.....	148
IV. 1. 1. 1. Nature de la couche mince de cobalt .....	148
IV. 1. 1. 2. Recuit .....	149
IV. 1. 1. 3. Conclusion .....	156
IV. 1. 2. Formation des NTC - étude du traitement de CCVD .....	157
IV. 1. 2. 1. Influence de l'épaisseur de la couche mince métallique .....	158
IV. 1. 2. 2. Influence de la température de palier .....	167
IV. 1. 2. 3. Traitement de CCVD à la température de palier de 850°C .....	170
IV. 1. 2. 4. Conclusion .....	180
<b>IV. 2. Croissance localisée sur une couche mince de cobalt structurée par lift-off .....</b>	<b>181</b>
IV. 2. 1. Lift-off par lithographie à haute résolution .....	181
IV. 2. 2. Croissance localisée sur motifs de cobalt micro-/nanométriques .....	186
IV. 2. 2. 1. Influence de la dimension et de la période des motifs catalytiques .....	186
IV. 2. 2. 2. Organisation de NTC .....	196
IV. 2. 3. Intégration de NTC isolés.....	213
IV. 2. 3. 1. Localisation et accessibilité de NTC individuels.....	214
IV. 2. 3. 2. Caractérisation EFM de NTC isolés.....	220
IV. 2. 4. Conclusions .....	223
<b>IV. 3. Four à rayonnement.....</b>	<b>224</b>
IV. 3. 1. Formation des nanoparticules de cobalt .....	224
IV. 3. 2. Synthèse des NTC sur film mince de cobalt .....	226
IV. 3. 3. Conclusions .....	229
<b>IV. 4. Conclusions et perspectives.....</b>	<b>230</b>

---





L'un des critères de la croissance localisée consiste à contrôler avec précision la position des NTC. A l'heure actuelle, la technique de structuration qui offre la meilleure résolution spatiale demeure la lithographie électronique. Dans ce cadre, nous avons choisi de développer la voie de croissance de NTC monoparois sur couche mince métallique. Une couche mince déposée par voie physique constitue un matériau privilégié pour la structuration à l'échelle nanométrique par lithographie électronique, grâce à la technique du lift-off.

Les travaux décrits portent tout d'abord sur la synthèse de NTC à partir d'une couche mince de cobalt. En conséquence, le mode de formation de NP de cobalt par recuit est étudié dans une première étape. Dans une seconde étape, nous déterminons les principaux paramètres ayant une influence sur l'épaisseur de cobalt déposé et les conditions opératoires de CCVD.

Après une étude des performances de la lithographie électronique pour la nanostructuration de couche mince métallique, notre intérêt porte sur l'influence de la structuration de la couche de cobalt sur la croissance des NTC, dans la perspective de la croissance localisée. Par analyse des modes d'organisation des NTC en cours de croissance, nous tentons d'approfondir une compréhension des interactions mises en jeu durant la CCVD.

En se basant sur les résultats acquis, la croissance localisée est finalement envisagée pour l'intégration, dans la perspective d'une application dans le domaine de la nanoélectronique.

Enfin, nous proposons un procédé de CCVD, basé sur un four à rayonnement, qui est destiné à pallier les limites du procédé de croissance localisée établi dans un four à résistance.

## IV. 1. Croissance sur couche mince de cobalt

Dans cette partie, nous étudierons la synthèse de NTC à partir d'une couche métallique de cobalt non structuré. Notre intérêt portera successivement sur les mécanismes de formation des NP de cobalt et les conditions de CCVD adéquates pour la formation de NTC.

### IV. 1. 1. Formation des NP de Co

L'objectif de cette partie est d'étudier les mécanismes de formation des NP à la température de travail du procédé de CCVD, à partir du dépôt brut d'une couche mince de cobalt.

#### IV. 1. 1. 1. Nature de la couche mince de cobalt

Le dépôt de la couche mince de cobalt est réalisé sur des substrats SiO<sub>2</sub>/Si par la technique de pulvérisation ionique. Après un nettoyage standard suivi d'un nettoyage RT2, nous procédons ainsi au dépôt de cobalt par PECS (cf. Annexes C.1) : la quantité de cobalt déposée est indiquée par une épaisseur nominale, qui sera notée  $e_{Co}$  par la suite. Notre étude portera sur les dépôts  $e_{Co} = 1$  nm et  $e_{Co} = 2$  nm.

#### Résultats et discussion

Le substrat SiO<sub>2</sub>/Si possède une rugosité moyenne (**Ra**) de l'ordre de 0,20 nm. Par AFM, on observe la morphologie des dépôts de cobalt  $e_{Co} = 1$  et  $e_{Co} = 2$  nm. Pour les deux types de dépôt, il est possible de distinguer nettement des formes d'îlot, dont la hauteur peut atteindre 5 nm (Figure IV.1) et dont la densité surfacique demeure modérée, de l'ordre 10 NP/μm<sup>2</sup>.

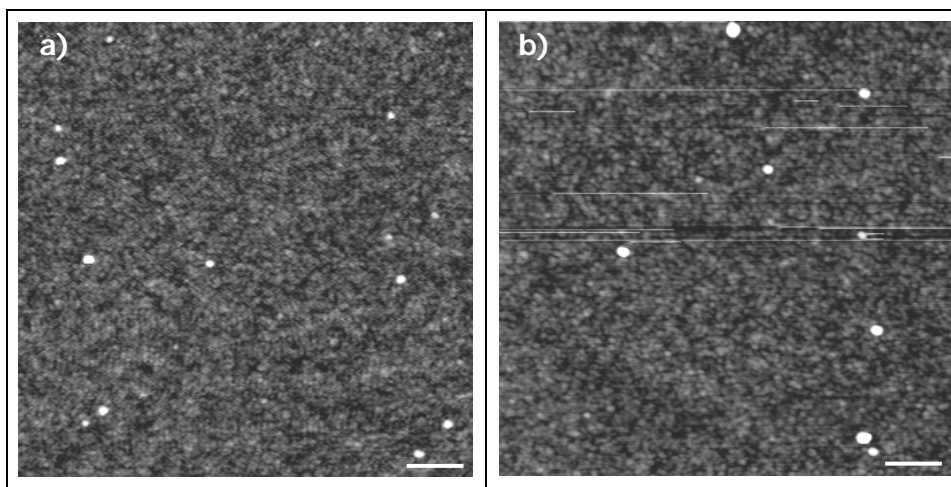


Figure IV.1 : Images AFM de dépôt de cobalt réalisé par PECS sur un substrat SiO<sub>2</sub>/Si :  $e_{Co} = (a)$  1 nm et  $(b)$  2 nm. Barres échelle : 200 nm.

Hormis ces îlots relativement larges, les dépôts se caractérisent par une rugosité moyenne qui n'évolue pas significativement d'un dépôt à l'autre, proche de celle du substrat :  $Ra = 0,2$  nm, pour  $e_{Co} = 1$  et  $e_{Co} = 2$  nm.

En faisant un simple bilan de matière, on constate que la majeure partie du cobalt correspond aux domaines caractérisés par la rugosité moyenne  $Ra = 0,2$  nm.

La morphologie des dépôts de cobalt peut être justifiée par le mode de dépôt PECS. Au cours du dépôt, la surface du substrat est bombardée à température ambiante dans une enceinte sous vide secondaire par des atomes de cobalt incidents quasi-normalement, avec une énergie relativement élevée (estimée à 20 eV environ<sup>1</sup>). La gamme d'énergie incidente des atomes leur confère une mobilité élevée à la surface du substrat, ce qui contribue à la formation d'un dépôt hors-équilibre. Ainsi, contrairement à la théorie thermodynamique qui prévoit une croissance 3D de la couche de cobalt sur la surface de SiO<sub>2</sub>, le dépôt PECS favorise une couche 2D. Par ailleurs, une fraction des atomes tend à pénétrer les premières couches atomiques de la silice thermique du substrat, phénomène qui élargit la zone interfaciale entre le dépôt et le substrat.

Nos observations concordent avec le modèle admis pour le PECS : pour les faibles épaisseurs nominales  $e_{Co} = 1$  nm et  $e_{Co} = 2$  nm, le dépôt tend à former une structure relativement homogène et continue, caractérisée par une faible rugosité de surface et la présence de rares îlots.

## Conclusion

Nos observations suggèrent qu'un dépôt de cobalt d'épaisseur nominale  $e_{Co}$  égale à 1 ou 2 nm, produit par PECS, constitue essentiellement un film peu fragmenté : son mode de formation est donc assimilable au type bidimensionnel.

### IV. 1. 1. 2. Recuit

Il s'agit de caractériser l'évolution d'un dépôt de cobalt sous l'effet de la température, dans les conditions opératoires qui seront ultérieurement employées dans les traitements de CCVD. Pour la synthèse de NTC par CCVD, nous envisageons d'opérer une montée sous gaz inerte puis d'introduire les gaz réactifs au moment du palier, afin de produire les NP catalytiques à la température de travail choisie.

Dans un premier temps, nous étudierons le recuit sous atmosphère réductrice

---

<sup>1</sup> On peut estimer l'énergie des atomes de cobalt émis, au moyen du logiciel de simulation TRIM (TRansport of Ions in Matter), nommé *SRIM*, dédié au traitement des interactions entre ions et matériau simple.

(dihydrogène) du cobalt sur le substrat SiO<sub>2</sub>/Si. Dans un deuxième temps, notre intérêt portera sur le recuit du même type d'échantillon, sous atmosphère inerte (argon) qui correspond à la rampe de chauffage employée.

Les conditions de recuit appliquées aux dépôts de cobalt  $e_{Co} = 1$  ou 2 nm réalisés par PECS sur substrat SiO<sub>2</sub>(150 nm)/Si sont résumées dans le Tableau IV.1 :

Tableau IV.1 : Traitements de recuit sous dihydrogène ou sous argon, à diverses températures.

<i>Montée</i>	<i>Palier</i>	<i>Descente</i>
1200 °C/h, Ar ou H <sub>2</sub> , 10L/h	T = 300, 600 ou 850°C, Ar ou H <sub>2</sub> , 10 min	600 °C/h, Ar ou H <sub>2</sub> , 10L/h

### **a) Recuit sous dihydrogène**

Un recuit sous dihydrogène à différentes températures conduit à une évolution similaire des dépôts d'épaisseur  $e_{Co} = 1$  nm et  $e_{Co} = 2$  nm (Figure IV.2).

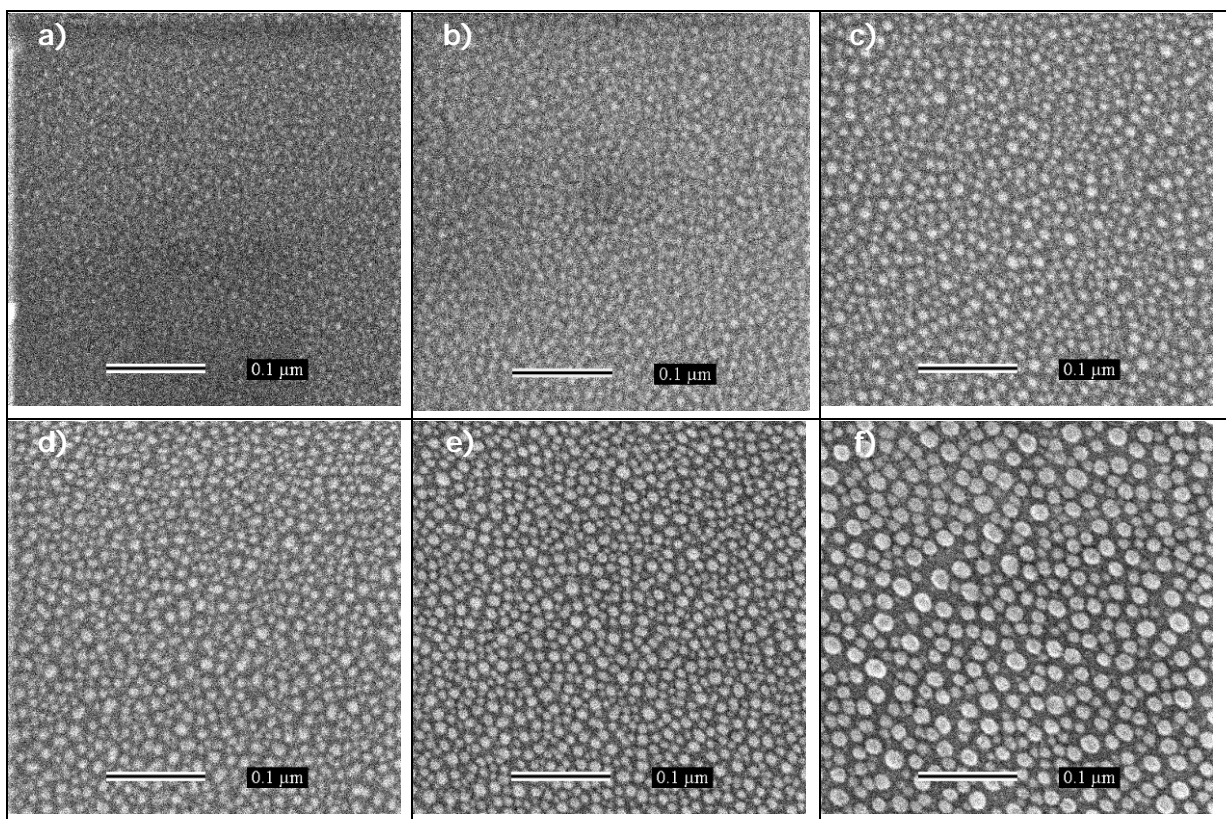


Figure IV.2 : Image MEB (200 kV) de dépôts de cobalt après recuit sous dihydrogène. Dépôt  $e_{Co} = 1$  nm : a) 300°C, b) 600°C, c) 850°C. Dépôt  $e_{Co} = 2$  nm : d) 300°C, e) 600°C, f) 850°C.

La population de NP se caractérise par une distribution relativement homogène en taille pour les trois températures de recuit choisies.

L'estimation de la distribution en taille de NP est réalisée par traitement numérique ; la limite de cette méthode réside dans sa moindre fiabilité pour les faibles tailles (< 5 nm). Dans ce cadre, il s'avère que diamètre moyen des NP augmente régulièrement, de 300°C à 850 °C, selon une tendance illustrée par la Figure IV.3 a.

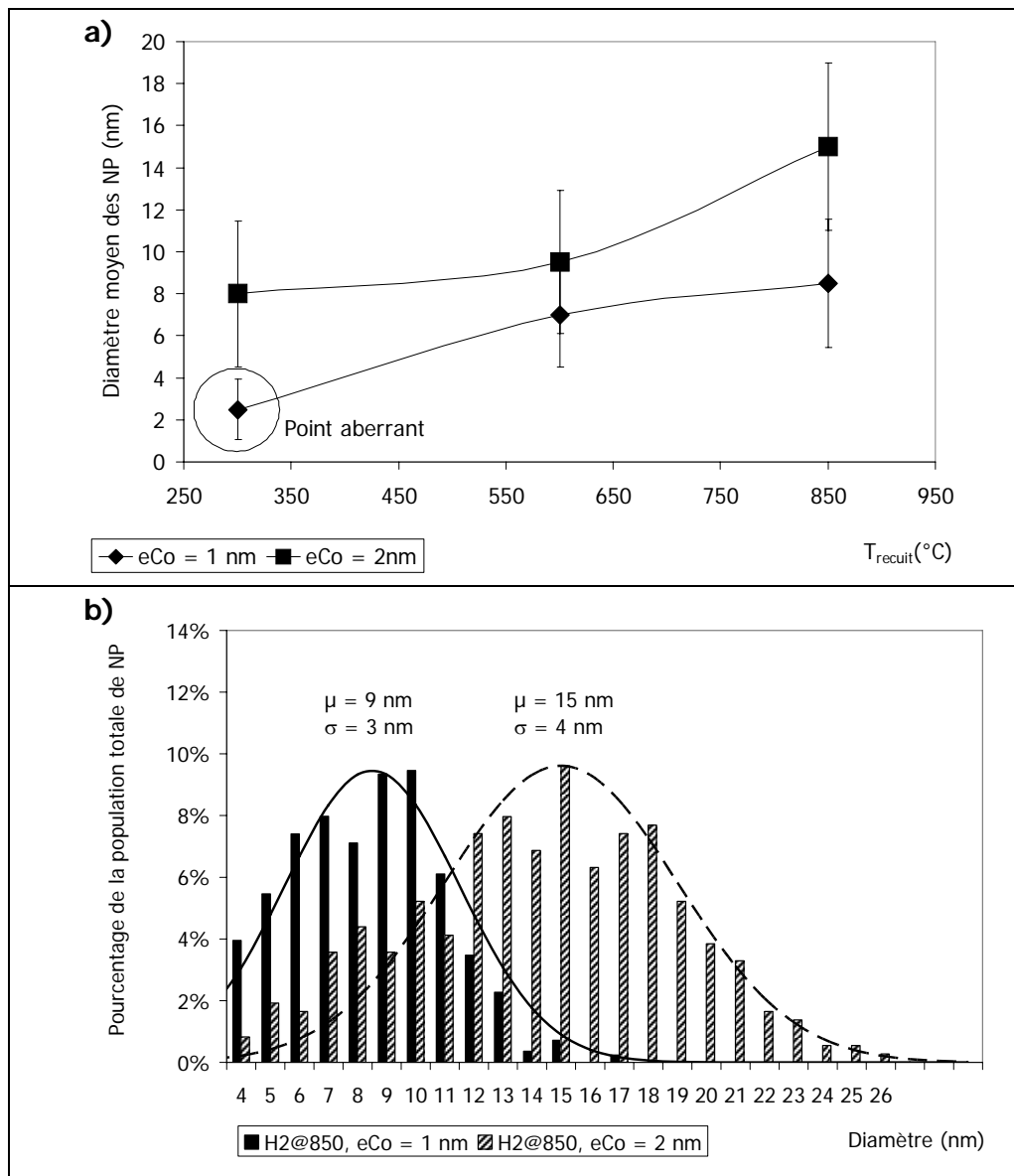


Figure IV.3 : a) Evolution du diamètre moyen des NP formés par recuit sous argon des dépôts de cobalt  $e_{Co} = 1 \text{ nm}$  et  $e_{Co} = 2 \text{ nm}$  (les barres d'erreur représentent les largeurs de pic à mi-hauteur). b) Histogrammes représentant la distribution en taille des NP issus du recuit à 850°C (les courbes de tendance de  $e_{Co} = 1 \text{ nm}$  et  $e_{Co} = 2 \text{ nm}$ , resp. continue et hachurée, sont de type gaussien, avec une valeur moyenne et une largeur à mi-hauteur).

Pour le dépôt  $e_{\text{Co}} = 1$  nm, la variation est comprise entre <5 et 9 nm, tandis que pour  $e_{\text{Co}} = 2$  nm la gamme de diamètre est plus élevée, allant de 8 à 15 nm en moyenne. On constate que le diamètre des NP est étroitement reliée à l'épaisseur du dépôt de cobalt : quelle que soit la température de recuit, le dépôt  $e_{\text{Co}} = 1$  nm conduit à un diamètre sensiblement inférieur à celui du dépôt  $e_{\text{Co}} = 2$  nm. Il apparaît par ailleurs que la largeur de la distribution en taille tend à augmenter dans une faible proportion entre 300 et 850°C.

La distribution en taille à 850°C est illustrée par les histogrammes de la Figure IV.3 b ; les largeurs à mi-hauteur des distributions sont relativement larges, de l'ordre de 3-4 nm.

Le dépôt de plus faible épaisseur,  $e_{\text{Co}} = 1$  nm, se caractérise par une densité surfacique de NP plus importante, quelle que soit la température de recuit. On retiendra que la densité surfacique est évaluée à  $6 \cdot 10^3$  unités/ $\mu\text{m}^2$  et  $3 \cdot 10^3$  unités/ $\mu\text{m}^2$  à 850°C respectivement pour  $e_{\text{Co}} = 1$  nm et  $e_{\text{Co}} = 2$  nm.

### **Discussion**

Sous dihydrogène, le cobalt est présent sous sa forme métallique réduite. Au cours du recuit, le dépôt de cobalt évolue dès 300°C par une croissance 3D sur la surface de  $\text{SiO}_2$ . Ce résultat est en accord avec les observations réalisées sur les métaux de transition sur surface d'oxyde inerte<sup>231</sup>, en particulier l'étude de Nguyen<sup>224</sup> du système  $\text{Co}(12,5 \text{ nm})/\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si}$ . En l'absence de réaction avec le substrat  $\text{SiO}_2$ , la distribution en taille des NP de cobalt formées conserve un caractère monomodal quelles que soient les conditions imposées. De plus, le diamètre moyen tend à augmenter avec la température. Les observations mentionnées caractérisent un mode de croissance dite normale. La croissance des NP se produit par un échange d'agrégats qui diffusent à la surface du substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  : les agrégats les plus petits sont les plus mobiles et tendent à s'accumuler au sein des NP les plus larges. Dans ce cadre, plus l'épaisseur nominale est importante, plus la redistribution des atome de cobalt conduit à de larges NP : ceci concorde avec nos observations.

En conclusion, le dépôt de cobalt évolue selon un mode de croissance normal, par recuit sous dihydrogène pour les épaisseurs nominales  $e_{\text{Co}} = 1$  nm et  $e_{\text{Co}} = 2$  nm.

#### ***b) Recuit sous argon***

La caractérisation par MEB du dépôt  $e_{\text{Co}} = 1$  nm est difficile : aucun détail structural n'est détecté pour les échantillons traités à 300 et 600°C. La couche mince semble suivre une évolution qui mène à une distribution en diamètre bimodale à 850°C (Figure IV.4).

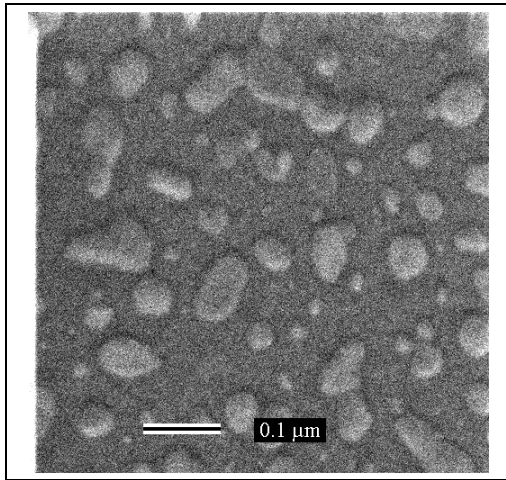


Figure IV.4 : Image MEB (200 kV) d'un dépôt de cobalt d'épaisseur nominale  $e_{Co} = 1 \text{ nm}$ , recuit sous argon à  $850^\circ\text{C}$ .

En effet, l'observation par MEB met en évidence une population avec une majorité de NP à diamètre élevé (100 nm) et une minorité de NP de diamètre beaucoup plus faible (10 - 20 nm) apparaît en quantité moins importante. Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure le fait que les conditions d'observations ne permettent pas d'observer les NP plus petites présentes. Apparemment, la densité surfacique des NP dans la gamme 10 - 20 nm est donc évaluée à  $50 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$ .

Pour le dépôt  $e_{Co} = 2 \text{ nm}$ , il est possible de suivre l'évolution du dépôt pour les trois températures de recuit sous atmosphère inerte. En ce qui concerne l'échantillon recuit à  $300^\circ\text{C}$ , le dépôt présente peu de détails structuraux : il est néanmoins possible de distinguer des NP de taille inférieure à 10 nm (Figure IV.5 a). Après un recuit à  $600^\circ\text{C}$ , le dépôt se caractérise par la présence des NP d'une largeur de 15 nm environ (Figure IV.5 b).

Après un recuit à  $850^\circ\text{C}$ , la morphologie du dépôt  $e_{Co} = 2 \text{ nm}$  évolue brutalement : la population des NP formées adopte une distribution en diamètre de type bimodale. Une fraction de la population de NP possède un diamètre relativement homogène, égal à 20 nm, et occupe des domaines relativement larges, qui sont eux-mêmes caractérisés par une densité surfacique locale élevée ( $3 \cdot 10^3 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$  environ). Néanmoins, globalement, la densité surfacique de NP de diamètre 20 nm, présentes au sein du dépôt recuit est de l'ordre de  $1000 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$ . L'autre fraction de NP se caractérise par une large distribution en taille centrée autour de la valeur moyenne de 100 nm environ (Figure IV.5 c). Les larges NP sont de forme variable et partagent parfois de larges joints de grain. A la surface de certaines d'entre elles, on note parfois la présence de NP distinctes, d'un diamètre de 15 nm. La Figure IV.5 d met en évidence la forte épaisseur de certains de ces larges NP.



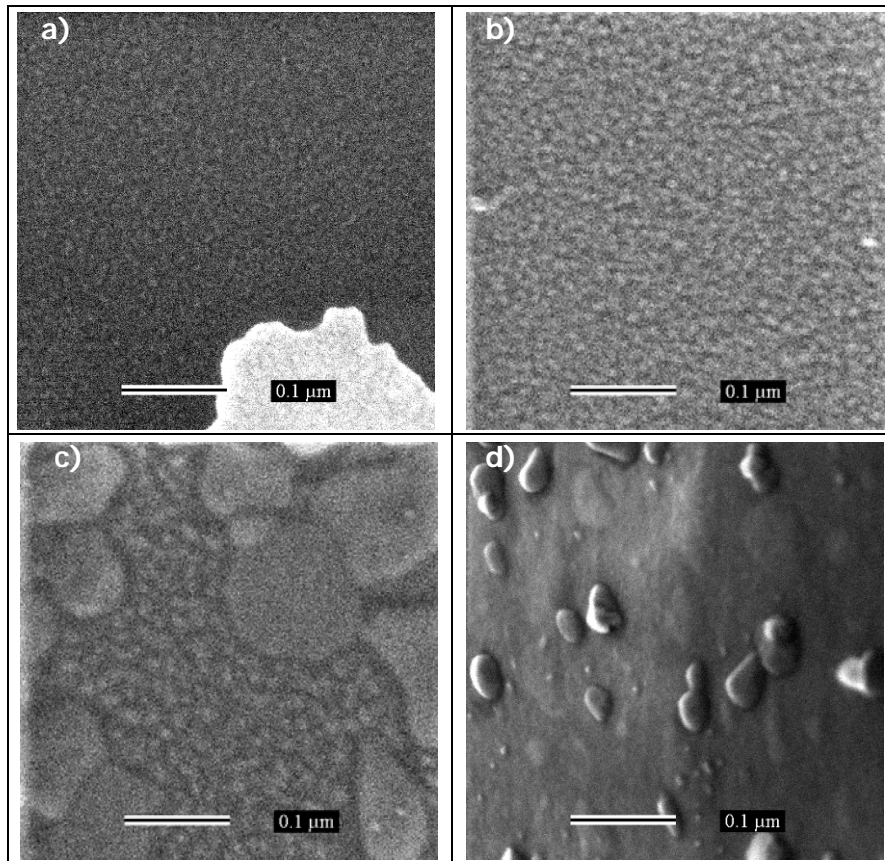


Figure IV.5 : Image MEB (200 keV) d'un dépôt de cobalt d'épaisseur nominale  $e_{Co} = 2$  nm, recuit sous argon aux températures suivantes : a) 300 C (une impureté permet de faire la focalisation) ; b) 600°C ; c et d) 850°C (tilt de 40° pour (d)).

Par comparaison avec le dépôt  $e_{Co} = 1$  nm, la densité surfacique de NP observées est plus importante, en particulier les NP moins larges qui apparaissent peu espacées les uns des autres.

### Discussion

L'étude de la couche mince d'épaisseur nominale  $e_{Co} = 2$  nm permet de caractériser le système recuit sous atmosphère d'argon.

Le comportement des dépôts est entièrement différent de celui qui est observé lors du recuit sous dihydrogène. Ceci suggère que le cobalt n'est pas présent sous sa forme réduite au sein du dépôt, au cours des différents recuits. En effet, on prévoit qu'un dépôt de cobalt Co(0) adopte le même comportement par recuit sous atmosphère réductrice ou inerte, conformément aux travaux de Nguyen et *al.*<sup>224</sup> : un mode de croissance normale.

Les échantillons sont stockés sous air : on admet donc que les dépôts avant recuit sont oxydés, probablement sous la forme de l'oxyde natif CoO. Dans ce cadre, notre étude porte

ainsi sur l'évolution du système  $\text{CoO}/\text{SiO}_2$  par recuit sous argon. Ceci concorde avec les travaux de l'équipe de Homma<sup>232</sup> qui montrent qu'une couche mince  $\text{CoO}$ , d'une épaisseur égale à 1 nm tend à être présente au cours du recuit sous vide dans la gamme de température 300-900°C.

Nos observations indiquent que des NP tendent à croître au sein du dépôt selon un mode 3D dès la température de 300°C. L'augmentation de la température jusqu' à 600°C favorise l'augmentation de la taille des NP au sein du dépôt de cobalt. En revanche, il apparaît que le mode de croissance des NP est modifié entre 600°C et 850°C. Nous en déduisons que la nature du système varie au cours du recuit sous argon à 850°C.

Nos résultats peuvent être interprétés à la lumière des études rapportées dans la bibliographie. Les expériences de recuit rapide de couche mince de cobalt sur  $\text{SiO}_2$  mettent en évidence l'existence d'une réaction de formation d'un composé orthosilicate de cobalt  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ <sup>224,233</sup>. Celle-ci est observée spécifiquement sous atmosphère inerte lorsque la couche de cobalt a été préalablement oxydée (par réaction avec l'oxygène de l'air ou les traces d'eau présentes au sein du substrat). Par ailleurs, cette réaction rapide provoque la pénétration des NP au sein de la couche de  $\text{SiO}_2$  à partir de la température de 700°C (cf. réf. 224). Les travaux des équipes respectives de Homma<sup>232</sup> et de Maex<sup>233</sup> démontrent que la phase  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  est essentiellement située à l'interface entre les NP de  $\text{CoO}$  et le substrat  $\text{SiO}_2$ .

La composition des NP observées dans notre étude s'avère donc complexe. Nous interprétons donc les faits de la manière suivante.

La formation des NP de  $\text{CoO}$  par croissance 3D est probablement modifiée entre 600 et 850°C par réaction avec le substrat : la phase  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  est alors formée à l'interface entre les NP et le substrat. Dans ce contexte, la population des NP adopte une distribution en taille bimodale : on distingue ainsi deux sous-populations.

D'une part, une sous-population consiste en de larges NP jointes, de forme et de dimension variables (typiquement 100 nm). Cette morphologie particulière peut être expliquée par l'existence d'un mode de croissance anormal<sup>222</sup>. Ce mode de croissance particulier intervient lorsque les NP possèdent des énergies de déformation, de surface et/ou d'interface qui varient significativement selon leur orientation cristallographique sur le substrat : la croissance des NP à minimum d'énergie est alors favorisée au détriment des autres. Or, la réaction de formation de la phase silicate  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  à l'interface NP-substrat est susceptible de (1) induire un abaissement de l'énergie interfaciale  $\text{CoO}-\text{SiO}_2$ , selon les études réalisées sur l'influence de la réactivité sur le mouillage<sup>231</sup> ; (2) également modifier l'énergie

de déformation élastique des NP. On prévoit ainsi la croissance préférentielle des NP qui réagissent les plus aisément avec le substrat, notamment pour une raison d'orientation cristallographique favorable.

D'autre part, l'autre sous-population de NP semble être issue d'un mode de croissance normale, avec une distribution en taille étroite centrée sur un diamètre estimé à 20 nm. Ces NP se situent majoritairement dans des zones homogènes et denses. Dans le modèle de croissance anormale, on prévoit que ces petites NP disparaîtraient au terme d'un palier à 850°C de durée plus longue, au profit des NP plus larges à croissance plus rapide.

On constate que la densité surfacique des petites NP (< 30nm) est moins importante au sein du dépôt d'épaisseur  $e_{Co} = 1$  nm que le dépôt  $e_{Co} = 2$  nm. Cette distribution en taille particulière peut s'expliquer par la diminution de la stabilité des NP avec leur diamètre. Ainsi, pour une taille de NP minimale donnée, le dépôt d'épaisseur  $e_{Co} = 1$  nm conduira à une densité surfacique moindre de NP, par comparaison avec le dépôt  $e_{Co} = 2$  nm, en raison de la quantité de matière disponible.

#### IV. 1. 1. 3. Conclusions

Nous avons étudié le processus de formation des NP de cobalt à partir d'un dépôt PECS d'épaisseur nominale  $e_{Co}$  égale à 1 ou 2 nm.

Le dépôt de cobalt conservé sous air est principalement de nature CoO. La caractérisation AFM suggère la nature 2D des dépôts bruts, avec une rugosité moyenne  $Ra$  essentiellement proche de 0,2 nm.

Les dépôts PECS d'épaisseur  $e_{Co} = 1$  nm ou 2 nm ont fait l'objet d'une étude de recuit sous atmosphère réductrice (dihydrogène) ou sous atmosphère inerte (argon) aux températures de 300, 600 et 850°C.

Le recuit des dépôts de cobalt sous dihydrogène conduit à la formation de NP de cobalt Co(0) de distribution en taille homogène, selon un mode de croissance 3D normale. Les NP formées se caractérisent par un diamètre qui augmente en fonction de la température ; de même une épaisseur plus élevée conduit à un diamètre plus large. A 850°C, les dépôts  $e_{Co} = 1$  nm et  $e_{Co} = 2$  nm conduisent respectivement à des NP de diamètre de diamètre moyen respectifs égal à 9 et 15 nm, avec des densités surfaciques respectives de  $6.10^3$  et  $3.10^3$  NP/ $\mu m^2$ .

Le recuit sous argon de la couche mince de CoO conduit à la croissance de NP selon un mode de croissance normal, entre 300 et 600°C. En revanche, entre 600 et 850°C, le mode

de croissance devient anormal pour une fraction importante de la population de NP : la distribution en taille est de type bimodal pour les deux dépôts  $e_{Co} = 1$  nm et  $e_{Co} = 2$  nm. Il existe donc un phénomène à l'origine d'un mode de croissance anormal, qui se produit entre 600 et 850°C. Nous expliquons ce fait par l'existence probable d'une réaction des NP de CoO avec le substrat, qui conduirait à la formation du composé  $Co_2SiO_4$  à l'interface entre les NP et  $SiO_2$ . La taille des NP est ainsi caractérisée par deux gammes de diamètres centrées autour des valeurs :

- les dépôts  $e_{Co} = 1$  nm et  $e_{Co} = 2$  nm sont respectivement caractérisés par un diamètre de 10 - 20 nm et 20 nm. Nous avons estimé les valeurs des densités surfaciques des NP de diamètre inférieur ou égal 20 nm : 50 et 1000 NP/ $\mu m^2$ , pour  $e_{Co} = 1$  nm et  $e_{Co} = 2$  nm respectivement.
- 100 nm environ pour les plus larges NP, quel que soit l'épaisseur nominale du dépôt.

Notre étude démontre qu'il est nécessaire de pratiquer le recuit des dépôts de cobalt  $e_{Co} = 1$  nm ou 2 nm sous dihydrogène pour conserver une distribution de taille de NP homogène, dans la gamme de température 300-850°C. Le recuit sous dihydrogène favorise la formation de NP de Co(0) de diamètre voisin de 10 nm.

La caractéristique du recuit sous argon est qu'il conduit à une distribution en taille bimodale de NP. Néanmoins, il est appréciable de constater que la présence de NP de diamètre inférieur à 20 nm est de l'ordre de  $10$  à  $10^3$  NP/ $\mu m^2$ . Toutefois, le recuit sous argon présente l'intérêt de principalement conserver les NP de cobalt sous sa forme non réduite, jusqu'à la température de 850°C. C'est cette particularité qui justifie l'étude que nous allons mener : celle-ci visera à déterminer les conditions adéquates de réduction des dépôts de cobalt recuit sous argon pour la synthèse de NTC par CCVD à 800-900°C.

#### **IV. 1. 2. Formation des NTC - étude du traitement de CCVD**

La croissance par CCVD de NTC à partir de couches minces métalliques sur substrat  $SiO_2/Si$  est évaluée principalement selon le critère de densité surfacique de NTC formés. Tout d'abord, nous présenterons les résultats portant sur l'influence de l'épaisseur de la couche mince catalytique sur la densité surfacique de NTC ; nous serons alors amenés à envisager dans quelle mesure les informations apportées par la caractérisation par MEB sont pertinentes pour estimer la densité surfacique de NTC. Enfin, notre intérêt portera sur l'influence du traitement de CCVD, à travers les paramètres suivants : la température de synthèse, la composition de la phase gazeuse, ainsi que la durée de palier.

### IV. 1. 2. 1. Influence de l'épaisseur de la couche mince métallique

La synthèse de NTC est régie par un mécanisme qui implique une relation étroite entre le diamètre du NTC produit et celui de la NP catalytique à l'origine de sa formation. L'étude présentée en partie IV.1.1 indique que le diamètre et la densité surfacique des NP sont liés à l'épaisseur de cobalt déposé sur le substrat. Il s'agira donc dans cette partie d'étudier l'influence de  $e_{Co}$  sur la population de NTC formés. Notre étude sera menée en deux parties : dans la gamme d'épaisseur allant de 1 à 5 nm, puis de 0,2 à 1 nm.

#### a) Gamme 1 – 5 nm

Le traitement de CCVD suivant (Tableau IV.2) est appliqué à des dépôts de cobalt  $e_{Co} = 1, 2, 5$  nm :

Tableau IV.2 : description du traitement de CCVD  $T_r-850-CH_4-100$ .

Référence	Montée	Palier	Descente
$T_r-850-CH_4-100$	1200°C/h, Ar 10L/h	850°C, 30 min, CH <sub>4</sub> 100%, 15L/h,	600°C/h, CH <sub>4</sub> 100%, 15L/h

#### Résultats

La caractérisation par MEB à 200 kV à fort grandissement permet de mettre en évidence la présence de NTC dont la longueur peut dépasser 5  $\mu\text{m}$  (images non montrées). Nous estimons que la densité surfacique apparente de NTC est plus importante sur le dépôt  $e_{Co} = 1$  nm, de l'ordre de 0,1 NTC/ $\mu\text{m}^2$  (Figure IV.6 a) comparativement aux dépôts  $e_{Co} = 2$  ou 5 nm, pour lesquelles la valeur ne dépasse pas 0,05 NTC/ $\mu\text{m}^2$  (Figure IV.6, c et e). De manière générale, le diamètre des nanotubes observés est évalué inférieur à 10 nm.

On note que la morphologie du dépôt de cobalt post-synthèse varie selon les épaisseurs. Le diamètre de NP catalytiques semble augmenter avec l'épaisseur nominale du dépôt.

Ainsi, pour le dépôt  $e_{Co} = 1$  nm, la population de NP se caractérise par de nombreux particules d'un diamètre faible (de l'ordre de 5-10 nm), que l'on distingue à peine sur l'image MEB, et par fraction de NP dont le diamètre peut atteindre 20 nm, plus visibles (Figure IV.6 b).

En ce qui concerne le dépôt  $e_{Co} = 2$  nm, la population des NP formées se divise nettement en deux catégories. D'une part, certaines NP se caractérisent par un diamètre compris entre <5 et 30 nm et occupent certaines aires du substrat relativement étendues (Figure IV.6 d), avec une forte densité surfacique locale (de l'ordre de 2000 NP/ $\mu\text{m}^2$ ). D'autre part, il existe des domaines où sont réparties au sein de NP beaucoup plus larges d'un diamètre typique de 100 nm, qui supportent parfois des NP de 20-30 nm environ.

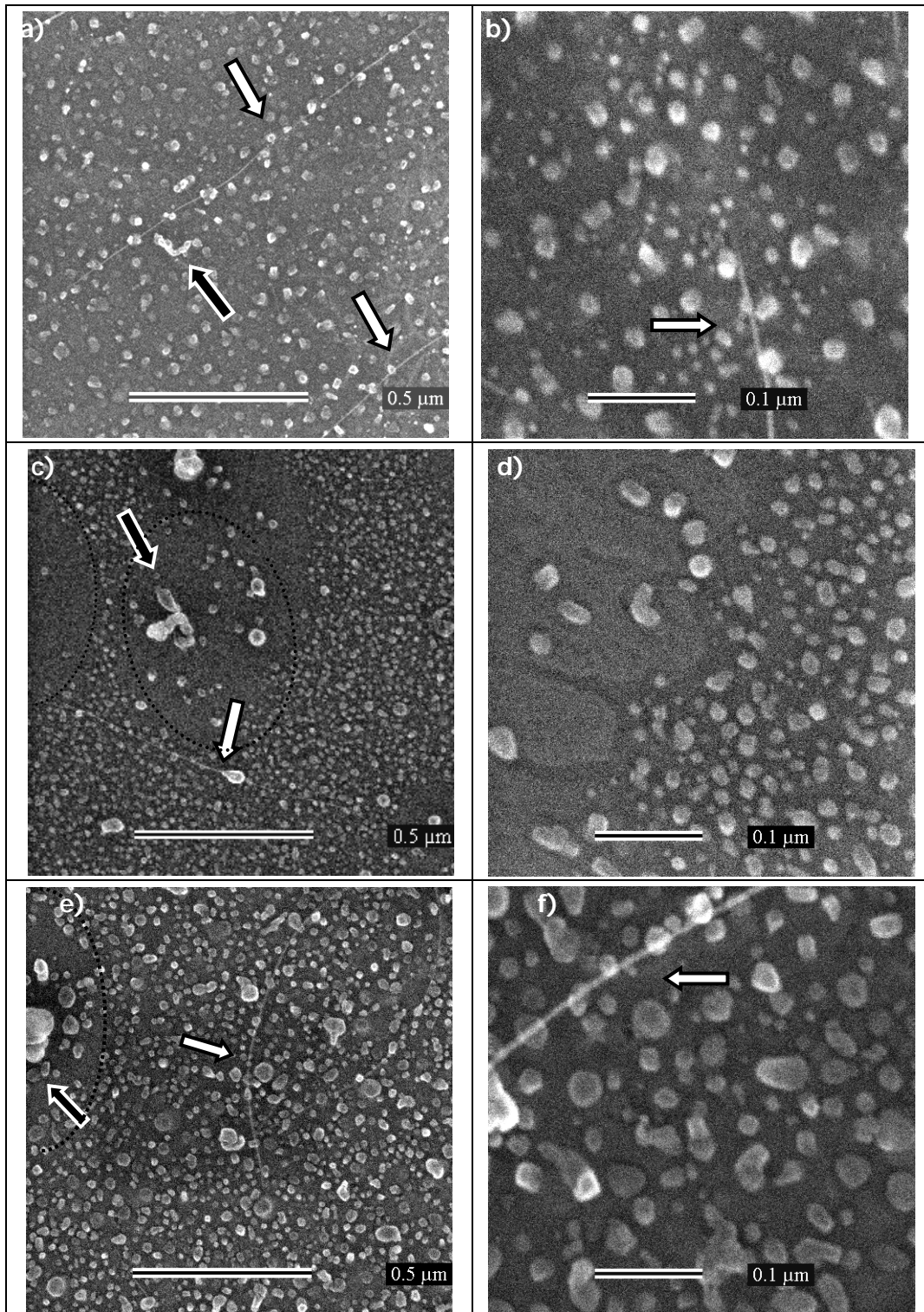


Figure IV.6 : Image MEB (200 kV) des dépôts de cobalt après CCVD ( $T_r = 850 - CH_4 - 100$ ) pour une épaisseur nominale  $e_{Co}$ . (a, b)  $e_{Co} = 1$  nm ; (c, d)  $e_{Co} = 2$  nm ; (e, f)  $e_{Co} = 5$  nm. Les flèches blanches et noires indiquent respectivement des NTC et des nanofibres. Les domaines à larges NP sont délimités par les frontières en pointillés.

Enfin, pour  $e_{Co} = 5$  nm, la population de NP se caractérise par une large gamme de diamètre allant de moins de 5 à 50 nm (Figure IV.6 f) ; la population de NP à fort diamètre

(30-50 nm) représente ici une fraction notable. De même que sur le dépôt  $e_{Co} = 2$  nm, nous observons des zones à larges NP, qui comportent parfois en leur sein des NP moins larges (30-50 nm).

En outre, des nanofibres sont observées sur les échantillons, en proportion d'autant plus importante que l'épaisseur nominale du dépôt augmente. Nos observations suggèrent que, de manière générale, les zones à larges NP (~100 nm) favorisent la croissance des nanofibres, en nombre mais également en diamètre plus importants (Figure IV.6, c et e), toutefois, les nanofibres peuvent également être produites à partir des NP présentes au sein d'une population relativement homogène, de diamètre inférieur à 30 nm (Figure IV.6 a).

### Discussion

La sélectivité de la formation de NTC dépend étroitement de l'épaisseur choisie pour le dépôt de cobalt. Ceci peut s'expliquer par corrélation avec la morphologie du dépôt catalytique.

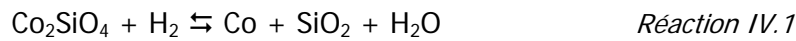
Tout d'abord, nos observations s'avèrent conformes aux résultats de l'étude de la formation de NP par recuit sous argon à 850°C sur les dépôts  $e_{Co} = 1$  nm et  $e_{Co} = 2$  nm (IV. 1. 1. 2.) : la population des NP obtenues après le traitement thermique de CCVD tend à se diviser en NP normales (diamètre ici inférieur à 50 nm) et anormales (diamètre de l'ordre de 100 nm), au terme de la montée sous argon à 850°C.

Ainsi, on note l'augmentation de la taille moyenne des NP normales lorsque l'épaisseur initiale du dépôt augmente : si la borne inférieure est estimée inférieure à 5 nm, la borne supérieure du diamètre est égal à 20, 30, 50 nm, pour  $e_{Co} = 1, 2, 5$  nm respectivement. Seules cette classe de NP convient pour favoriser la formation de NTC, au sein du dépôt catalytique, d'après les modèles de croissance de NTC admis.

Par ailleurs, pour les dépôts  $e_{Co} = 2$  ou 5 nm, l'évolution conduit à la formation de NP anormales, qui comportent elles-mêmes en leur sein des NP de 20-40 nm. En revanche, il faut noter que le dépôt  $e_{Co} = 1$  nm ne comporte pas de NP anormales visibles, après CCVD. En conséquence, il semble que la présence de NP anormales après le traitement de CCVD dépende de l'épaisseur de cobalt.

Tentons d'interpréter ces observations. Nous avons envisagé en partie IV.1.1.2 que la réaction entre le cobalt des NP et la phase SiO<sub>2</sub> de la surface du substrat conduit à la formation d'un composé Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> à l'interface NP-substrat au terme du recuit à 850°C sous argon, afin d'expliquer le phénomène de croissance anormale des NP. Cette phase chimique

est instable sous atmosphère réductrice : selon les travaux de l'équipe de Pfefferle et Haller<sup>234</sup>, la décomposition de  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  conduit à la formation du cobalt métallique dès  $800^\circ\text{C}$ , selon la réaction IV.1.



De même, la phase  $\text{CoO}$  dans le reste du volume des NP est réduite sous la forme métallique.

Dès leur réduction, les NP de cobalt se chargent en carbone, qui est lui-même formé par la décomposition catalytique du méthane ; le carbone est soluble dans le cobalt au-delà de 10% en masse, dans la gamme de température qui nous intéresse<sup>235</sup>. Au cours de diverses réactions, les NP sont alors susceptibles de modifier leur forme, en raison des variations de leurs énergies propres (énergie de surface, énergie élastique).

D'après les faits expérimentaux obtenus pour le dépôt  $e_{\text{Co}} = 1$  nm, il semble donc que la réduction des NP provoque leur fragmentation en NP stables, dont le diamètre ne dépasse pas 20 nm. Il s'agirait donc d'une augmentation du caractère tridimensionnel du dépôt, induite par la réduction, conforme avec l'étude comparative que nous avons réalisée : en effet, le cobalt réduit tend à effectuer une croissance 3D sur la surface de  $\text{SiO}_2$  tandis que le cobalt non réduit, du fait de la croissance anormale, adopte une croissance 2D.

Dans le cas des dépôts  $e_{\text{Co}} = 2$  ou 5 nm, il s'avère que les NP sont stables en grande partie. Toutefois, la présence de NP normales en leur sein constitue une différence notable avec les NP anormales issues d'un recuit sous atmosphère non réductrice. Nous sommes amenés à justifier la présence des NP normales décrites par la progression du processus de réduction des NP anormales : ce phénomène est censé aboutir à terme à la fragmentation observée pour le dépôt  $e_{\text{Co}} = 1$  nm.

Pour la gamme d'épaisseur de cobalt mise en jeu, on aurait pu penser que les dépôts se comporteraient de manière semblable, indépendamment de l'épaisseur. Toutefois, il semble exister des facteurs qui s'opposent à l'avancement de la réaction, dans nos conditions de CCVD. Nous pouvons supposer que la présence de carbone, incorporé progressivement dans les NP, influence leur énergie de surface et limite donc leur évolution vers un comportement tridimensionnel sur le substrat. Nous ne disposons cependant pas de faits expérimentaux ou bibliographiques pour étayer cette hypothèse.

Finalement, il est remarquable que les NP ainsi formées au sein des NP anormales, pour les dépôts  $e_{\text{Co}} = 2$  ou 5 nm, soient favorables à la formation de nanofibres, conformément



aux travaux rapportés dans la bibliographie<sup>21</sup>. Notons que, outre leur diamètre de l'ordre de 40 nm, leur caractère relativement isolé peut favoriser l'incorporation préférentielle de carbone en leur sein et l'activation des NP pour la formation des nanofibres.

### **Bilan**

Il est démontré que la synthèse de NTC par CCVD est possible sur des dépôts catalytiques de cobalt, d'une épaisseur comprise entre 1 et 5 nm. Toutefois, la sélectivité de la formation de NTC diminue lorsque l'épaisseur initiale du dépôt augmente. Ceci doit être corrélé à l'augmentation de du diamètre moyen des NP et de leur hétérogénéité, lorsque l'épaisseur nominale du dépôt catalytique augmente de 1 à 5 nm. L'hétérogénéité semble principalement due au mode de croissance anormale des NP au cours de la montée en température (recuit) ; les effets de ce mode de croissance apparaissent minimisés pour le dépôt d'épaisseur initiale fixée à 1 nm.

En conclusion, dans les conditions de CCVD choisies, le dépôt  $e_{Co} = 1$  nm convient le mieux pour obtenir synthèse de NTC sélective.

### ***b) Considérations sur la caractérisation par MEB***

Les premières observations par MEB ont tout d'abord été effectuées à haute tension d'accélération (200 kV). Dans la mesure où notre caractérisation doit être quantitative, nous choisissons de réaliser une étude de l'influence des conditions d'observations sur la densité surfacique apparente des NTC détectés. Dans ce but, nous caractérisons l'échantillon  $e_{Co} = 2$  nm, décrit en partie précédente, en employant une gamme de tension d'accélération plus basse, comprise entre 0,5 – 2 kV.

Pour une tension de 0,5 kV, l'observation par MEB (Figure IV.7, a et b) révèle la densité surfacique relativement importante des NTC ( $\sim 1$  NTC/ $\mu\text{m}^2$ ) : ceux-ci présentent une émission d'électrons supérieure à celle du substrat. Les NTC qui sont relativement isolés des autres s'avèrent moins émissifs, comme l'illustre la Figure IV.7 a. De plus, on note que les NTC présentent un diamètre apparent élevé de l'ordre de 50 nm.

L'image des NP voisines est superposée à celle des NTC : il faut noter que ces NP apparaissent brillantes alors que celles qui sont éloignées des NTC sont sombres et émettent moins de signal que le substrat (Figure IV.7 b).

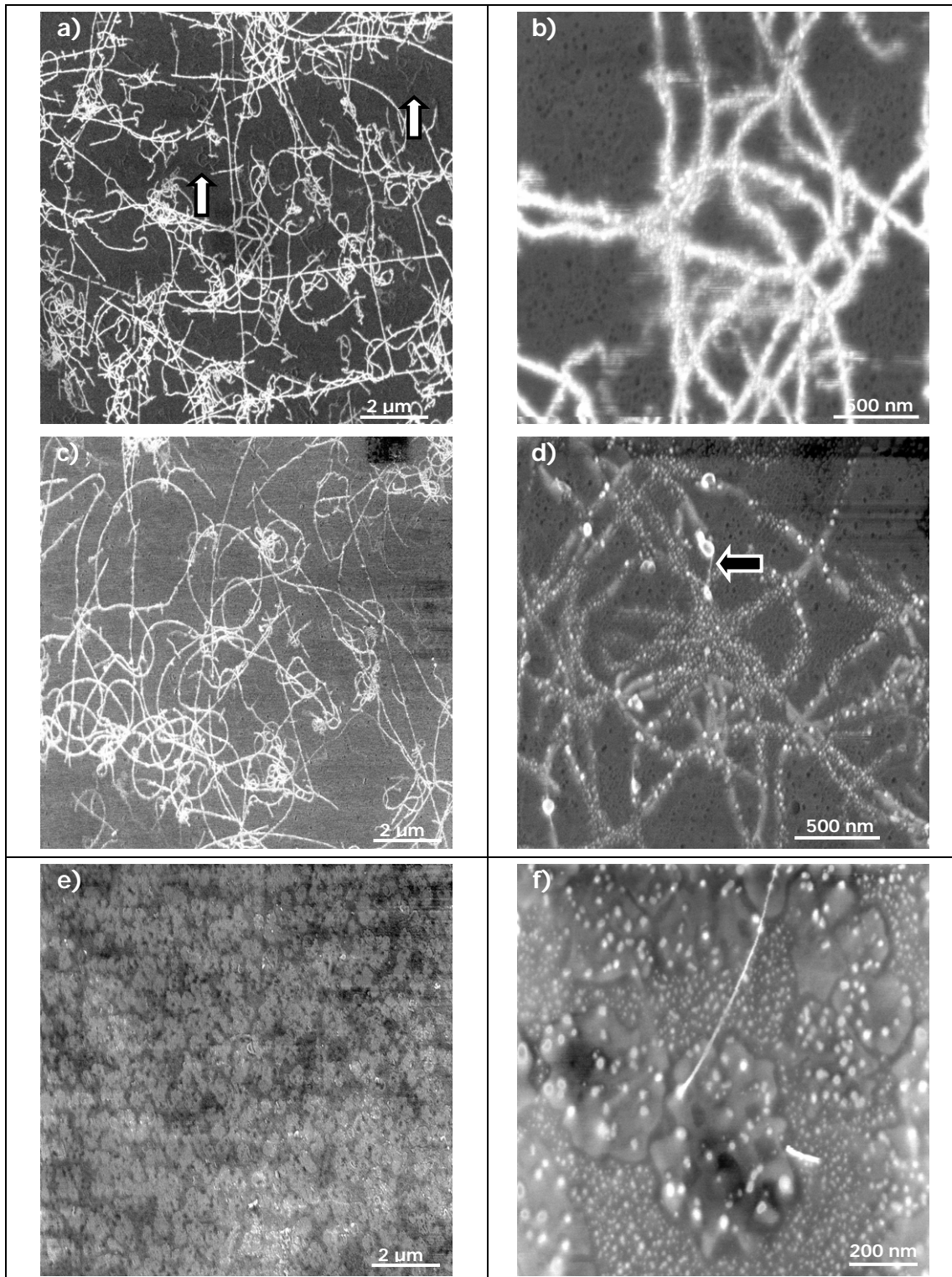


Figure IV.7 : Images MEB d'un dépôt de cobalt d'épaisseur nominale égale à 2 nm après CCVD ( $T_r = 850 - CH_4 - 100$ ). La tension d'accélération est égale à : a, b) 0,5 kV, c, d) 1 kV, e, f) 2 kV. Les flèches blanches mettent en évidence des NTC relativement isolé et moins visible. La flèche noire indique un faible diamètre apparent.

Pour une tension d'accélération de 1 kV, l'observation est semblable à celle réalisée à

0,5 kV : les NTC sont plus brillants que le substrat et apparaissent avec un diamètre apparent de l'ordre de 50 nm (Figure IV.7 c). Il apparaît que le signal émis par les NP est augmenté par la proximité des NTC. Un fait remarquable est que les segments de NTC éloignés du substrat sont visibles avec un diamètre plus fin : sur la Figure IV.7 d, on distingue nettement un diamètre apparent inférieur ou égal à 10 nm, sur un segment de longueur d'un NTC.

A 2 kV, l'image obtenue présente un aspect entièrement différent des précédentes. Les NTC sont rarement observées (Figure IV.7 e et f) : la densité surfacique apparente de NTC est ainsi fortement diminuée. La Figure IV.7 f apporte une information complémentaire sur le processus de formation des NP et des NTC. Ainsi, il apparaît que les NP soumises à la réduction sont divisées en deux populations, en accord avec nos observations précédentes (IV. 1. 1. 2 et IV. 1. 2. 1 a)) : une fraction caractérisée par un diamètre proche de 15 nm ; une autre fraction de NP larges de 100 nm environ, qui portent parfois à leur surface des NP plus petites (diamètre de 20 - 40 nm). Il faut remarquer que ces petites NP apparemment supportées sur des NP plus grosses permettent la formation de NTC.

L'imagerie MEB à 2 kV apporte des informations comparables à une caractérisation par MEB réalisée à 200 kV.

La tension d'accélération des électrons constitue donc un paramètre majeur pour l'observation par MEB de NTC sur un substrat SiO<sub>2</sub>/Si. Il s'avère qu'une tension d'accélération strictement inférieure à 2 V est nécessaire pour mettre en évidence la présence de NTC : ceci repose sur le phénomène décrit en Annexe E. 1. Dans la gamme 0,5 – 1 kV, l'influence de la tension d'accélération n'est pas significative.

En outre, on constate qu'il existe une tension seuil, proche de 2 kV, en –deçà de laquelle les NP métalliques émettent moins de signal que le substrat, sauf lorsqu'elles sont à proximité des NTC. Au-dessus de cette valeur seuil, la présence de NTC n'a pas d'influence sur l'émission des NP pour une tension d'accélération de 2 kV.

Nous tirons donc de ces observations de NTC sur substrat SiO<sub>2</sub>(~ 150 nm)/Si deux conclusions :

- (i) seule l'observation à basse tension, inférieure ou égale à 1 kV, permet une caractérisation optimale des NTC sur le plan quantitatif ;
- (ii) à tension supérieure à 2 kV, la détection de NTC par MEB est limitée à une faible fraction de la population de NTC. Le MEB constitue donc une indication de la

présence de NTC, qui doit être évaluée de manière quantitative par d'autres modes d'analyse. Le MEB à haute tension présente toutefois l'avantage de caractériser les NP présentes.

**c) Gamme 0,2 – 1 nm**

L'étude de l'influence de l'épaisseur est poursuivie sur les dépôts  $e_{Co} = 0,2 ; 0,5 ; 1$  nm, en appliquant le procédé de CCVD sous mélange  $H_2 - CH_4$  décrit dans le Tableau IV.3 :

Tableau IV.3 : description du traitement de CCVD  $T_r-850-CH_4-80$ .

Référence	Montée	Palier	Descente
$T_r-850-CH_4-80$	1200°C/h, Ar 10L/h	850°C, 30 min, $H_2-CH_4$ (80%mol. $CH_4$ ), 15L/h	600°C/h, $H_2 - CH_4$ (80%mol. $CH_4$ ), 15L/h

**Résultats et discussion**

La caractérisation des échantillons est réalisée par MEB à basse tension. Dans ce cadre, nos observations porteront sur la quantité de NTC formés plutôt que la morphologie NP.

Les densités surfaciques de NTC sont sensiblement comparables, sur les dépôts  $e_{Co} = 0,2$  et  $0,5$  nm : de l'ordre de  $0,2-0,4$  NTC/ $\mu m^2$  (Figure IV.8, a et b), en estimant la longueur moyenne atteignant  $10 \mu m$ . Pour l'épaisseur  $e_{Co} = 0,5$  nm, le contraste de l'image MEB à l'acquisition est différent des autres, malgré la percolation apparente des NTC. Ce contraste demeure inexpliqué néanmoins il n'empêche pas l'évaluation de la densité surfacique des NTC.

La densité surfacique est particulièrement importante sur l'échantillon  $e_{Co} = 1$  nm : on l'estime à  $1,5$  NTC/ $\mu m^2$  environ (Figure IV.8 c), pour une longueur moyenne également évaluée à  $10 \mu m$ .

Globalement, il apparaît donc que la densité surfacique de NTC diminue lorsque l'on diminue la valeur de  $e_{Co}$  dans la gamme d'épaisseur (0,2 – 1 nm). Nous en déduisons que la densité surfacique de NP actives à la surface du substrat diminue lorsque l'épaisseur initiale du dépôt  $e_{Co}$  diminue. Ce résultat est en accord avec notre étude du recuit du dépôt de cobalt sous argon (cf. IV.1.1.2). En effet, le diamètre moyen des NP formées diminue avec l'épaisseur nominale de cobalt mais la densité surfacique de NP également. Ainsi, en dépit de la diminution du diamètre moyen des NP, la densité surfacique demeure le facteur prépondérant dans la gamme 0,2 nm – 1 nm pour déterminer le nombre de NP actives pour la formation de NTC.

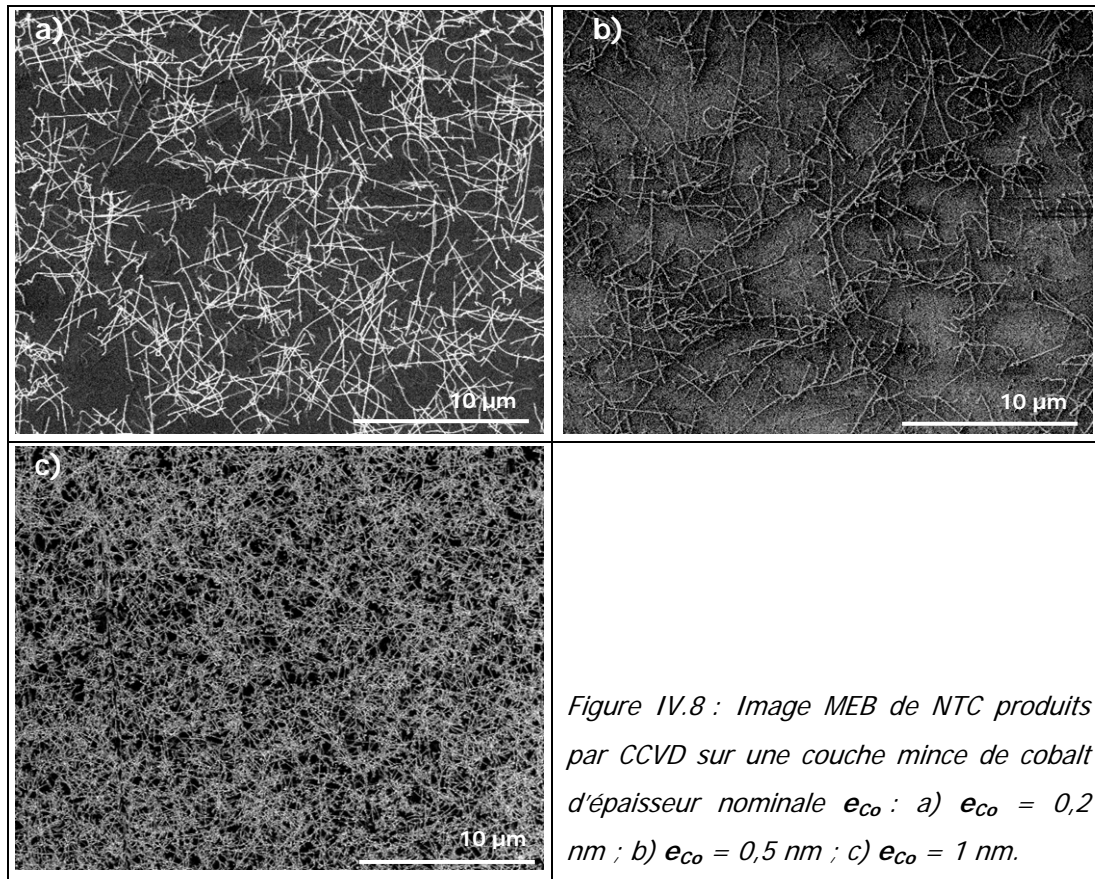


Figure IV.8 : Image MEB de NTC produits par CCVD sur une couche mince de cobalt d'épaisseur nominale  $e_{Co}$  : a)  $e_{Co} = 0,2$  nm ; b)  $e_{Co} = 0,5$  nm ; c)  $e_{Co} = 1$  nm.

## Bilan

La croissance de NTC à partir de dépôts catalytiques de cobalt d'épaisseur nominale comprise entre 0,2 et 1 nm est étudiée quantitativement. Il apparaît que la densité surfacique de NTC formés augmente avec l'épaisseur de catalyseur. Ainsi, le dépôt  $e_{Co} = 1$  nm convient le mieux pour produire une quantité maximale de NP actives pour la formation de NTC, dans nos conditions de CCVD.

### d) Conclusions

Notre étude a porté sur l'influence de l'épaisseur de la couche mince de cobalt sur la quantité de NTC produits dans des conditions de croissance fixée, pour deux gammes d'épaisseur.

Dans la gamme 1 – 5 nm, les dépôts de cobalt conduisent à la formation de NP de taille adéquate pour la formation de NTC. Néanmoins, les caractéristiques de la population des NP formées varient lorsque l'on augmente l'épaisseur de cobalt : d'une part, le diamètre moyen de NP tend à augmenter également ; d'autre part, les NP tendent à conserver une distribution bimodale au terme du traitement de CCVD. En conséquence, seul le dépôt d'épaisseur nominale égale à 1 nm conduit à l'homogénéité requise de NP, de diamètre adéquat pour la croissance de NTC.

L'analyse quantitative par MEB des NTC formés sur dépôt de cobalt nécessite une tension d'accélération inférieure à 2 kV. Au-delà, les NP sont préférentiellement observées.

Nous avons montré, par étude quantitative, que la densité surfacique de NTC augmente avec l'épaisseur nominale du dépôt dans la gamme 0,2 – 1 nm : de moins de 0,5 NTC/ $\mu\text{m}^2$  à 1,5 NTC/ $\mu\text{m}^2$  environ.

Il en résulte que le dépôt  $e_{\text{Co}} = 1$  nm constitue le meilleur compromis pour la synthèse de NTC, sur un plan quantitatif : la distribution en diamètre des NP et leur densité surfacique relativement élevée permet de produire des films homogènes et denses de NTC (~ 2 NTC/ $\mu\text{m}^2$ ).

#### IV. 1. 2. 2. Influence de la température de palier

Pour une composition d'atmosphère réductrice de composition fixée à 100% en  $\text{CH}_4$ , les températures suivantes de réaction sont choisies pour le traitement de CCVD : 800, 850, 900°C (Tableau IV.4). Notons que la durée de palier est inférieure pour le traitement réalisé à 900°C. L'échantillon employé est un dépôt d'épaisseur nominale égale à  $e_{\text{Co}} = 1$  nm.

Tableau IV.4 : Traitements de CCVD avec des températures de palier différentes.

Référence	Montée	Palier		Descente
$T_r\text{-}800\text{-CH}_4\text{-}100$	900°C/h, Ar ou $\text{N}_2$ , 10L/h	$T_r = 800^\circ\text{C}$	30 min, $\text{CH}_4$ 100%, 15L/h	600°C/h, $\text{CH}_4$ 100%, 15L/h
$T_r\text{-}850\text{-CH}_4\text{-}100$		$T_r = 850^\circ\text{C}$		
$T_r\text{-}900\text{-CH}_4\text{-}100$		$T_r = 900^\circ\text{C}$		

### Résultats et discussion

La caractérisation par MEB à haute tension permet d'observer plusieurs phénomènes : la croissance de NTC et la croissance de nanofibres.

Dans les conditions de CCVD  $T_r\text{-}800\text{-CH}_4\text{-}100$ , la présence sélective de NTC est mise en évidence (Figure IV.9 a). Leur longueur moyenne est estimée à 10  $\mu\text{m}$  (images non montrées), ce qui permet d'évaluer une densité surfacique apparente de NTC de l'ordre de 0,1 NTC/ $\mu\text{m}^2$ . Par ailleurs, on note que la population de NP est constituée d'une sous-population de particules d'un diamètre apparent de l'ordre de 10 nm et d'une autre sous-population de plus larges NP ( $\varnothing \approx 100$  nm), facettées. Nous supposons que l'existence de cette dernière catégorie de NP est due à une contamination de l'échantillon au moment du dépôt PECS, qui autorise toutefois la croissance de NTC.

Au terme du procédé  $T_r-850-CH_4-100$ , on observe la présence majoritaire de NTC (densité surfacique de  $\sim 0,1$  NTC/ $\mu m^2$ ) de diamètre apparent inférieur à 10 nm (Figure IV.9 b). Il faut néanmoins souligner la présence de nanofibres de carbone ( $\varnothing \approx 20$  nm) courtes en faible nombre sur le substrat, comme l'illustre la Figure IV.9 b. Ce fait doit être corrélé à l'existence de NP de cobalt de diamètre pouvant atteindre 20 nm.

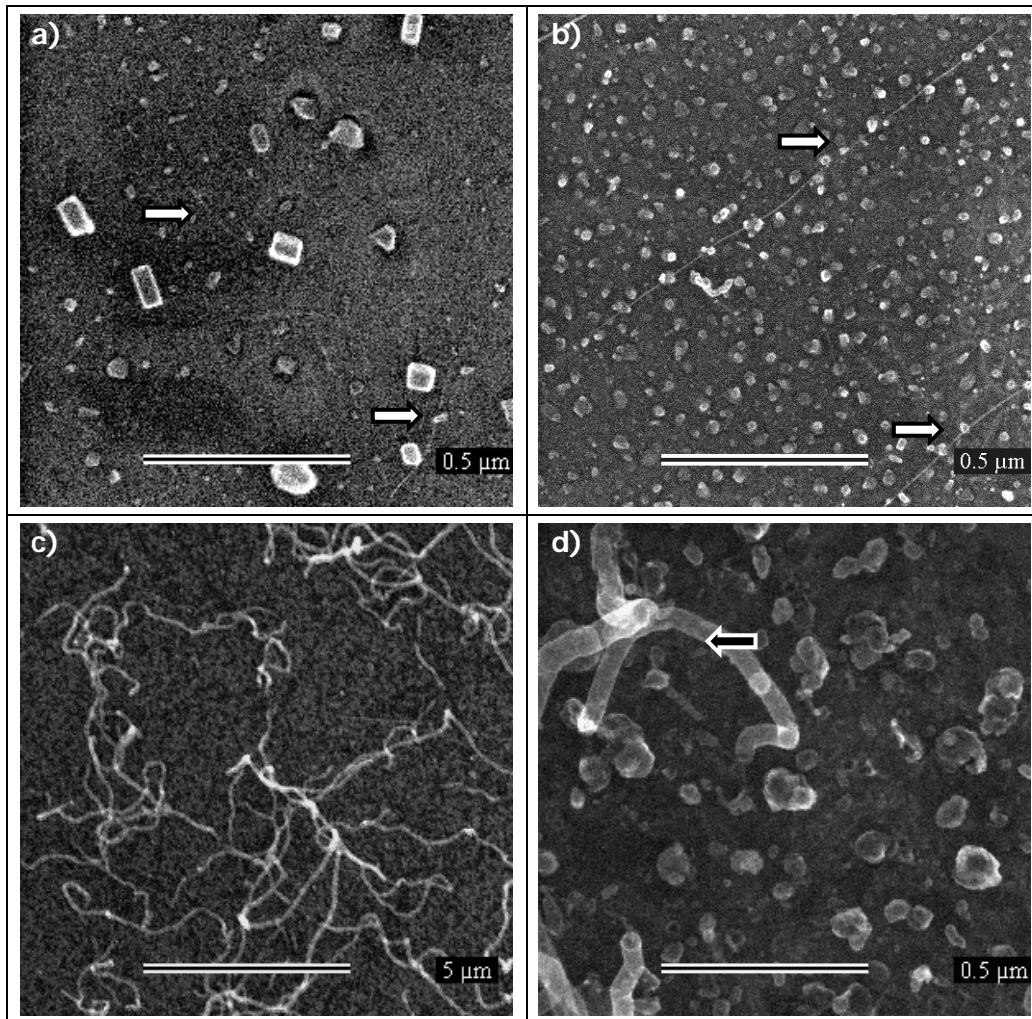


Figure IV.9 : Images MEB (200 kV) d'un dépôt de cobalt d'épaisseur  $e_{Co} = 1$  nm après CCVD suivant les traitements : a)  $T_r-800-CH_4-100$  ; b)  $T_r-850-CH_4-100$  ; c, d)  $T_r-900-CH_4-100$ . Les flèches blanches et noires désignent respectivement des NTC et des nanofibres.

La durée du palier du traitement  $T_r-900-CH_4-100$  est abaissée à 15 min car les conditions opératoires conduisent à l'auto-décomposition visible du méthane dans le réacteur. Ce traitement conduit à la formation de nanofibres de carbone d'un diamètre moyen de 50 nm, en densité surfacique estimée à 0,3 nanofibres/ $\mu m^2$  (Figure IV.9 c). En dehors des nanofibres, la surface du substrat est composée de particules nanométriques

(Figure IV.9 d) : certaines peuvent être des NP de cobalt, mais d'autres, de forme irrégulière et de taille atteignant 100 nm, sont probablement des espèces carbonées (coques graphitiques ou nanofibres en formation).

Tentons d'expliquer nos observations. La formation de NTC exige un rapport optimal entre la vitesse de décomposition du méthane à la surface des NP et la vitesse de diffusion du carbone au sein de la NP catalytique (diffusion superficielle ou volumique selon le modèle proposé). A teneur fixe en méthane, l'augmentation de la température provoque l'augmentation de la réactivité du méthane : la décomposition catalytique ainsi que l'auto-décomposition du méthane sont ainsi favorisées. De même, les phénomènes de diffusion sont activés thermiquement<sup>20</sup>.

Nous supposons que la vitesse de réaction augmente plus vite que la vitesse de diffusion, de sorte qu'il existe, à teneur en méthane donnée, une température critique  $T_c$  au-delà de laquelle la vitesse de décomposition du méthane à la surface des NP est supérieure à la vitesse de diffusion du carbone au sein de la NP. Ainsi, pour une température de palier  $T_r < T_c$ , l'approvisionnement de carbone est limitée : les NP incorporent du carbone mais peu de NP sont activées. En conséquence, la croissance de NTC est peu importante. Pour  $T_r \approx T_c$ , les conditions sont réunies pour favoriser la croissance de NTC. En revanche, pour  $T_r > T_c$ , la vitesse de formation du carbone tend à favoriser l'accumulation de carbone à la surface des NP : ceci favorise le processus de désactivation des NP catalytiques.

Dans les limites de notre mode d'observation MEB à haute tension, nous constatons donc que la croissance de NTC est possible à 800°C et 850°C. Il n'est pas permis de dresser un bilan quantitatif comparatif pour ces deux températures de palier. Néanmoins, on peut affirmer que la température  $T_c$  tend à être comprise entre 850 et 900°C, pour une teneur en méthane de 100%. Ainsi, on note que la formation de NTC est défavorisée au profit des nanofibres, pour  $T_r = 900^\circ\text{C}$ , par l'élévation de la température de CCVD. On peut alors en déduire  $T_c < 900^\circ\text{C}$ .

Par ailleurs, rappelons que la formation de nanofibres est favorisée en présence de larges NP (diamètre typique de 50 nm). Le mécanisme de formation des nanofibres diffère ainsi de celui des NTC ; toutefois il implique également une température critique de formation des nanofibres : cette température semble supérieure à la valeur de  $T_c$  évaluée pour les NTC. Ainsi, à 850°C, la formation de nanofibres est amorcée et devient pleinement favorisée à 900°C.



## Conclusion

Notre étude de l'influence de la température démontre qu'il est possible de produire par CCVD des NTC avec une sélectivité relativement satisfaisante dans la gamme 800 - 850°C, sous méthane pur, à partir d'un dépôt  $e_{Co} = 1$  nm, la température critique pour la formation de NTC sous méthane pur se situant près de la température de 850°C. La formation d'espèces secondaires (nanofibres) aux températures supérieures constitue l'obstacle majeur à la synthèse de NTC.

Notons que qu'un plan d'expériences a été entrepris afin d'étudier notamment les paramètres de température, de teneur en méthane au sein du mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>. Toutefois, en raison d'une contamination de la cible de cobalt employée pour le PECS, il n'a pas été possible de mener cette étude à terme.

Dans cette limite, nous avons choisi de limiter notre étude au développement du traitement de CCVD à la température de 850°C, c'est-à-dire au voisinage de la température critique estimée sous méthane pur, en nous fixant pour objectif d'augmenter la sélectivité de la synthèse.

### IV. 1. 2. 3. Traitement de CCVD à la température de palier de 850°C

Afin d'optimiser le traitement de CCVD à 850°C, nous avons étudié l'influence de l'ajout de dihydrogène au méthane sur la sélectivité de la synthèse de NTC. Puis, notre étude a porté sur l'influence de la durée de palier sur la quantité de NTC formés.

#### a) Influence de la teneur en méthane

Dans le but d'optimiser notre traitement de CCVD, la comparaison est effectuée entre le traitement sous méthane pur et sous mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (80%mol. de CH<sub>4</sub>), à 850°C. Deux échantillons avec un dépôt de cobalt d'épaisseur nominale  $e_{Co} = 1$  nm sont chacun soumis à l'un des traitements décrits dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Traitements de CCVD appliqués sur le dépôt de cobalt  $e_{Co} = 1$  nm, avec différentes teneurs en méthane.

Référence	Montée	Palier	Descente
<b>T<sub>r</sub> – 850-CH<sub>4</sub> – 100</b>	1200°C/h, Ar 10L/h	850°C, 30 min, CH <sub>4</sub> 100%, 15L/h	600°C/h, CH <sub>4</sub> 100%, 15L/h
<b>T<sub>r</sub> – 850-CH<sub>4</sub> – 80</b>		850°C, 30 min, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 15L/h	600°C/h, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 15L/h

## Résultats et discussion

La spectroscopie Raman permet de caractériser l'échantillon  $e_{Co} = 1$  nm associé au procédé  $T_r - 850-CH_4 - 100$  : le spectre présenté sur la Figure IV.10 a indique une bonne qualité structurale des NTC détectés (bande D quasi-absente vers  $1350\text{ cm}^{-1}$ ). La bande G se décompose clairement en trois pics distincts à  $1556,8$ ,  $1574$ , et  $1593,6\text{ cm}^{-1}$ .

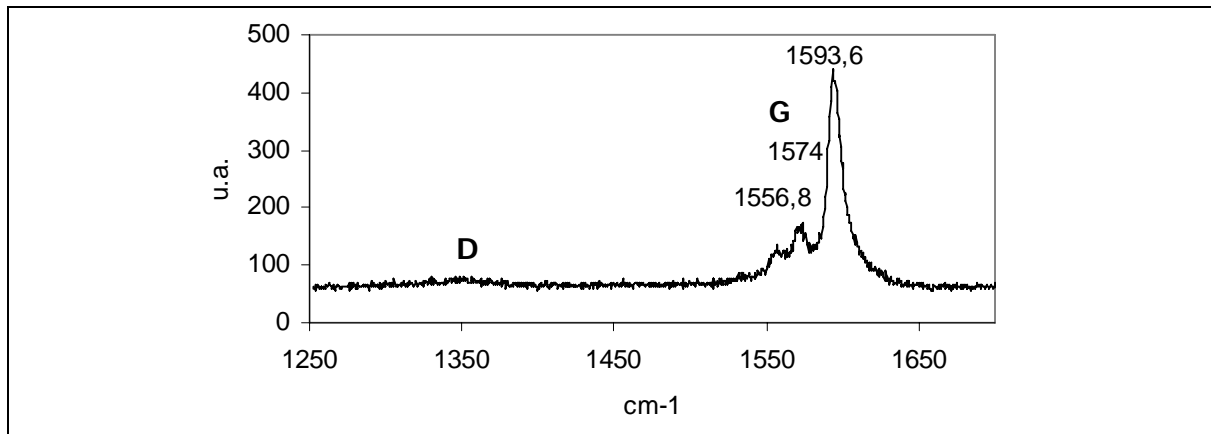


Figure IV.10 : Modes haute fréquence (bandes D et G) du spectre Raman (longueur d'onde :  $488\text{ nm}$ ) de NTC produits par CCVD ( $T_r - 850-CH_4 - 100$ ) à partir du dépôt de cobalt  $e_{Co} = 1\text{ nm}$ .

À la différence du graphite, le mode tangentiel G des NTC monoparois peut comporter théoriquement jusqu'à six composantes, dans un processus de premier ordre<sup>216</sup>. Le spectre obtenu est remarquable par le nombre de pics qui composent la bande G : la signature spécifique à 3 pics est rarement décrite dans la bibliographie ; son origine exacte demeure indéterminée. Une analyse de spectroscopie Raman plus poussée est réalisée sur cet échantillon afin d'obtenir plus d'informations sur la population de NTC présents : la gamme de longueur d'onde du laser est comprise entre  $472$  et  $632\text{ nm}$  (Tableau IV.6). Il ressort que les bandes G sont généralement constituées de 2 ou 3 pics, tandis qu'un faible pourcentage de spectres présente une structure complexe à 4 pics.

Tableau IV.6 : Caractéristiques des bandes G du spectre Raman à diverses longueurs d'onde de l'échantillon de NTC produits par CCVD ( $T_r - 850-CH_4 - 100$ ) à partir du dépôt de cobalt  $e_{Co} = 1\text{ nm}$ .

Bande G	$\lambda(\text{nm})$	472	476	488	514	632
	2 pics		21%	38%	48%	64%
3 pics		79%	59%	49%	36%	27%
4 pics		0%	3%	3%	0%	0%

Par ailleurs, la bande D est peu visible, de même que les pics RBM. Il semble que les pics RBM et la bande D apparaissent conjointement sur les spectres Raman obtenus dans notre étude. La qualité des spectres obtenus suggère que l'échantillon comporte des NTC monoparois.

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont en accord avec nos observations MEB (200 kV) réalisées en partie précédente sur le même échantillon (cf p. 168, Figure IV.9, c et d) : les NTC sont majoritaires et les défauts ou espèces carbonées secondaires (nanofibres notamment) sont rares sur l'échantillon.

Intéressons-nous à présent aux propriétés structurales des NTC produits à partir du dépôt  $e_{Co} = 1$  nm associé au procédé  $T_r - 850-CH_4 - 80$ . Comme en atteste la Figure IV.11 a, par la présence d'un pic RBM à  $192\text{ cm}^{-1}$ , la spectroscopie Raman met en évidence la présence de NTC d'un diamètre évaluée à 1,3 nm.

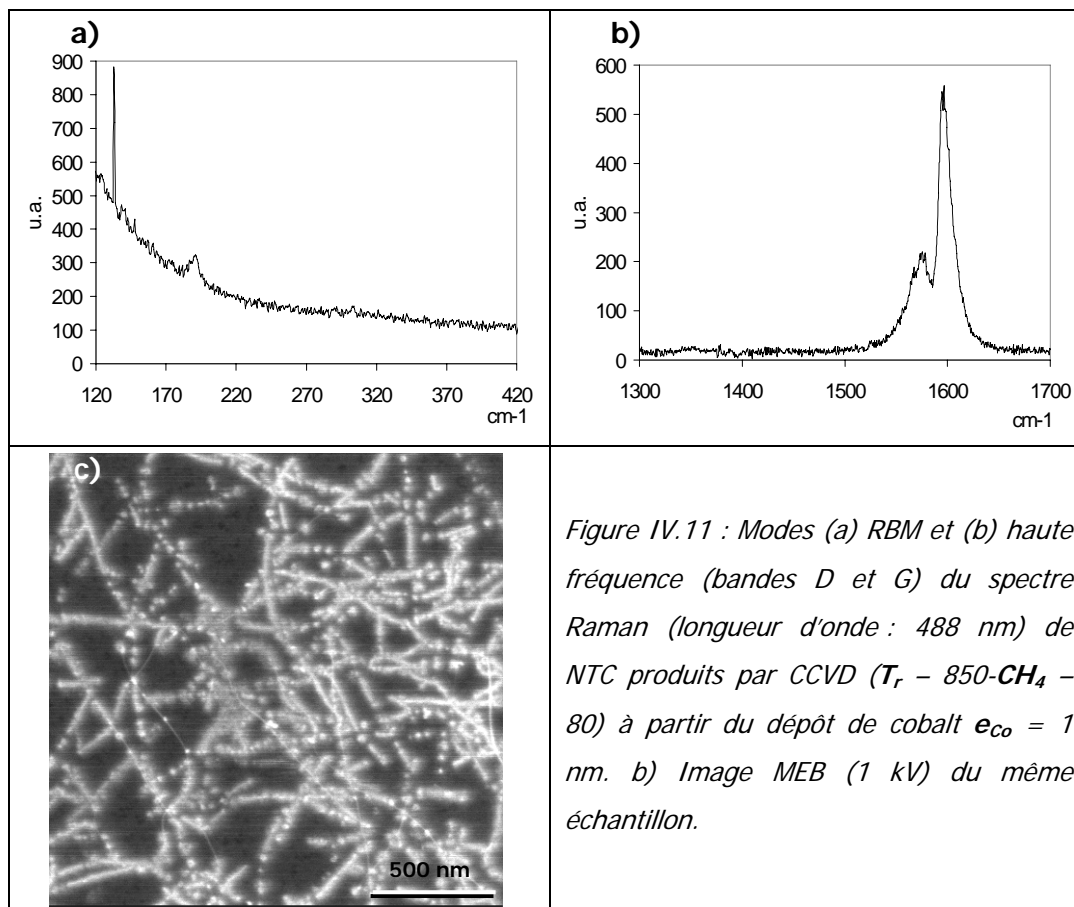


Figure IV.11 : Modes (a) RBM et (b) haute fréquence (bandes D et G) du spectre Raman (longueur d'onde : 488 nm) de NTC produits par CCVD ( $T_r - 850-CH_4 - 80$ ) à partir du dépôt de cobalt  $e_{Co} = 1$  nm. b) Image MEB (1 kV) du même échantillon.

Sur un spectre Raman représentatif (Figure IV.11 b), on note la présence de 2 pics au sein de la bande G, avec une valeur particulièrement élevée de la fréquence à  $1602\text{ cm}^{-1}$ . De

plus, la bande D est particulièrement faible, ce qui constitue un indice de bonne qualité structurale.

Le spectre Raman s'avère similaire à celui de l'échantillon ayant subi l'autre traitement de CCVD sous méthane pur : pour celui-ci, les contributions des bandes G à 2 pics pour la longueur d'onde de 488 nm représentait 48% des mesures Raman. Une étude complémentaire serait nécessaire pour estimer la distribution des différents types de bandes G multi-pics sur ce type d'échantillon et permettrait une comparaison plus approfondie.

Une estimation de la quantité de NTC est réalisée par observation MEB : la Figure IV.11 c indique une densité surfacique particulièrement élevée, de l'ordre de 2 NTC/ $\mu\text{m}^2$ . De plus, le MEB confirme la caractérisation par spectroscopie Raman, dans la mesure où la formation de NTC est sélective.

Les réactions chimiques impliquées dans la synthèse de NTC mettent en jeu des équilibres entre hydrocarbures, dihydrogène et espèces carbonées. En augmentant la teneur de dihydrogène dans le mélange  $\text{H}_2\text{-CH}_4$ , il est ainsi possible de déplacer les équilibres chimique, plus précisément d'augmenter les valeurs des températures critiques  $T_c$  qui déterminent les conditions favorables à la formation de NTC ou de nanofibres, la relation  $T_c(\text{NTC}) < T_c(\text{nanofibres})$  étant maintenue. En outre, les NTC étant des espèces carbonées plus stables que les nanofibres, notamment vis-à-vis de la décomposition sous dihydrogène : ceci implique que la présence de dihydrogène favorise la disparition préférentielle de nanofibres, comme le démontrent les travaux de Flahaut<sup>203</sup>.

Conformément à cela, nos résultats montrent que le traitement de CCVD employant une teneur de 20% en dihydrogène conduit à une augmentation de la sélectivité : contrairement au traitement sous méthane pur, la formation de nanofibres n'est pas observée (cf. p. 168). De plus, la réactivité du mélange demeure suffisante pour obtenir une population importante de NTC : ceci signifie également que l'activation des NP réduites demeure suffisamment rapide pour éviter leur coalescence.

On notera que la caractérisation Raman peut être destructive si la puissance reçue par les NTC est principalement dissipée par les NTC : par exemple, une puissance de l'ordre de 100 mW sur un faisceau de NTC sous air conduit à leur décomposition<sup>236</sup>. Or, les essais réalisés démontrent la stabilité des spectres de NTC soumis à une puissance de laser variant entre 10 et 150 mW (temps d'acquisition de 60 s) : ceci tend à prouver le bon contact entre les NTC et le substrat, celui-ci ayant pour rôle d'évacuer l'énergie thermique reçu par le

réseau dense de NTC.

## Conclusion

Nous avons testé le traitement de CCVD à 850°C sous mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (80%mol. de CH<sub>4</sub>), par comparaison avec le traitement sous méthane pur. La spectroscopie Raman suggère que la qualité des NTC produits est semblable dans les deux cas : la présence de NTC monoparois est fort probable et les défauts ou les espèces carbonées secondaires sont rares. Nous constatons ainsi que la teneur de méthane à 80% limite la présence de nanofibres. De plus, ce dernier traitement conduit à une densité surfacique de NTC particulièrement élevée (5 NTC / $\mu\text{m}^2$  environ). Il apparaît donc que le procédé à 850°C constitue un traitement de CCVD plus satisfaisant pour la synthèse de NTC sous H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (80%mol. de CH<sub>4</sub>) que sous méthane pur.

### *b) Influence de la durée de palier*

Afin d'étudier l'influence du temps de palier  $t_p$  employé dans le traitement de CCVD sous méthane à 80%, à 850°C, nous réalisons sur le dépôt de cobalt  $e_{Co} = 1$  nm des essais avec des valeurs de  $t_p$  fixées à 15, 30 et 60 min (Tableau IV.7).

*Tableau IV.7 : Traitements de CCVD appliqués sur le dépôt de cobalt  $e_{Co} = 1$  nm, avec différentes durées de palier.*

Référence	Montée	Palier		Descente
$t_p$ -15	1200°C/h, Ar 10L/h	$t_p = 15$ min	850°C, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 15L/h	600°C/h, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 15L/h
$t_p$ -30		$t_p = 30$ min		
$t_p$ -60		$t_p = 60$ min		

## Résultats

En procédant à un examen par MEB de l'échantillon soumis au traitement  $t_p$ -15, on constate qu'une durée de palier de 15 min conduit à une densité surfacique de NTC proche de  $0,9 \pm 0,2$  NTC/ $\mu\text{m}^2$  ; on estime que la longueur moyenne des NTC à 5-10  $\mu\text{m}$  (Figure IV.12 a). Le MEB (Figure IV.12 b) permet d'observer un diamètre relativement de NTC (<10 nm). On note également la présence de NP de diamètre inférieur à 10 nm sur le substrat : avec un contraste brillant au voisinage des NTC et un contraste sombre autrement (Figure IV.12 b).

La caractérisation par MET qui est présentée aux Figure IV.12 c – f a été réalisée par X. Devaux, dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Physique des Matériaux de Nancy. Cette observation a exigé un travail de préparation des échantillons long et délicat : l'aminçissement des substrats de silicium par polissage doux, de manière à observer en

transmission la surface de l'échantillon.

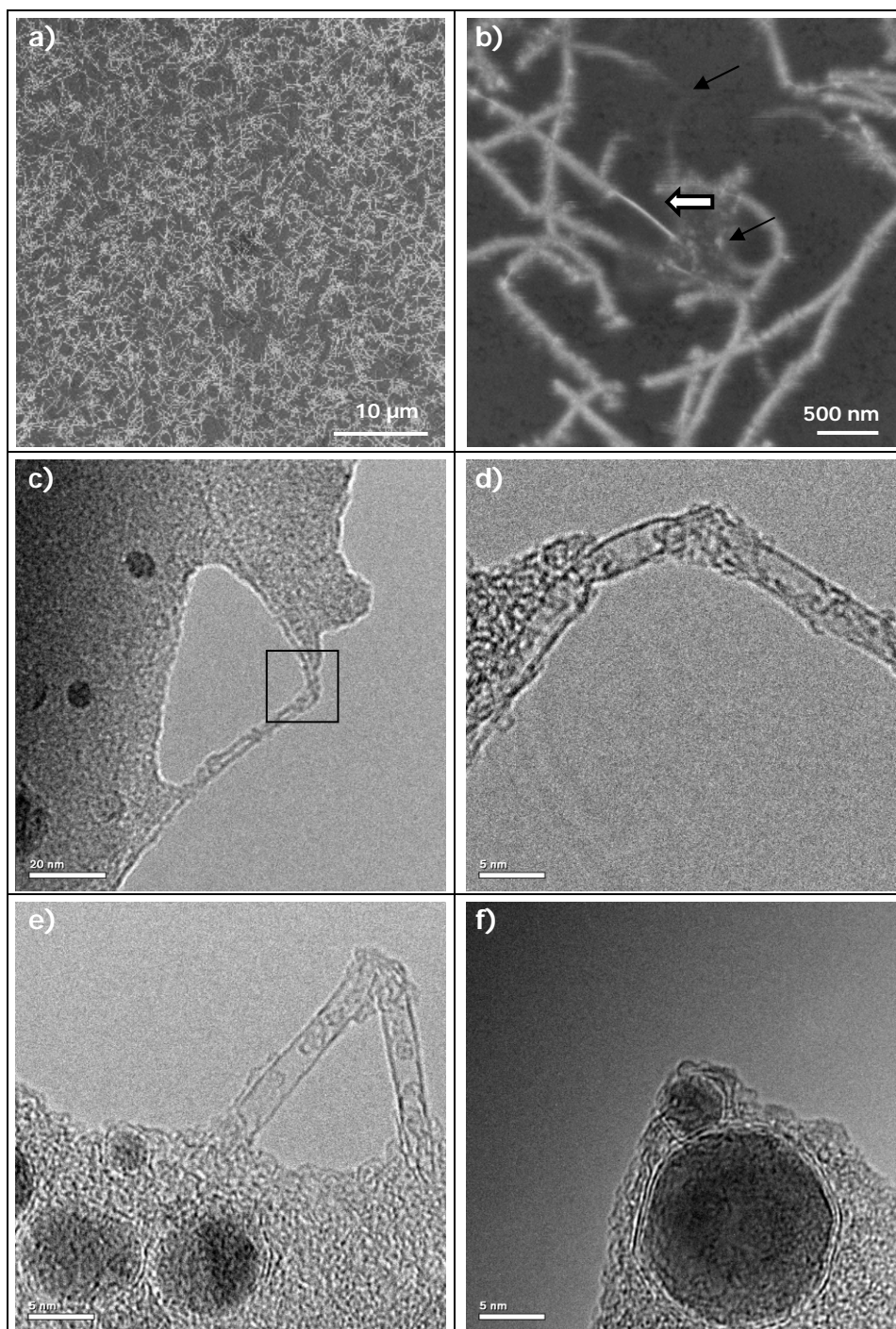


Figure IV.12 : a, b) Image de MEB (1 kV) de NTC produits à partir d'un film de cobalt d'épaisseur  $e_{Co} = 1$  nm suivant le traitement de CCVD  $t_p-15$ . Les flèches blanches indiquent des segments de NTC de diamètre fin mis en évidence ; les flèches noires repèrent des NP en contraste brillant ou clair. c – f) Images de MET du même échantillon (l'image (d) est l'agrandissement de (c)).

Les Figure IV.12 c - e présentent les NTC présents à la surface du substrat aminci ( $SiO_2$

amorphe, d'une épaisseur de quelques dizaines de nm) : ils sont principalement de type monoparoi, et de diamètre proche de 2 nm. La caractérisation MET ne permet pas de mettre en évidence la relation NP - NTC de manière certaine. Par ailleurs, il apparaît clairement sur les images MEB que ces NTC sont recouverts d'un dépôt amorphe. Ce dépôt est très probablement du carbone amorphe dans la mesure où l'opération de préparation des échantillons par amincissement ne peut pas constituer la source des tels objets<sup>237</sup>.

Sur la Figure IV.12 c, on distingue de nombreuses NP qui ne conduisent pas à la formation de NTC. Les Figure IV.12 e et f présentent ce type de NP catalytiques à plus fort grandissement : leur diamètre varie entre 3 et 15 nm. On observe sans ambiguïté que de nombreuses NP sont recouvertes d'une couche graphitique, voire deux, ainsi que de dépôt amorphe en périphérie (Figure IV.12 f). De plus, les images montrent que les NP présentes à la surface de SiO<sub>2</sub> amorphe sont parfois voisines d'une distance très courte (~1 nm).

L'échantillon soumis au traitement  $t_p-30$  a été étudié en partie précédente : la densité surfacique de NTC estimée est approximativement de l'ordre de 2 NTC/ $\mu\text{m}^2$ , pour une longueur moyenne de 5-10  $\mu\text{m}$  (Figure IV.13 a). Une observation à plus fort grandissement (Figure IV.13 b) met en évidence de NTC individuels de diamètre fin (diamètre réel < 10 nm). On distingue également à l'arrière plan des NP catalytiques, avec un contraste sombre.

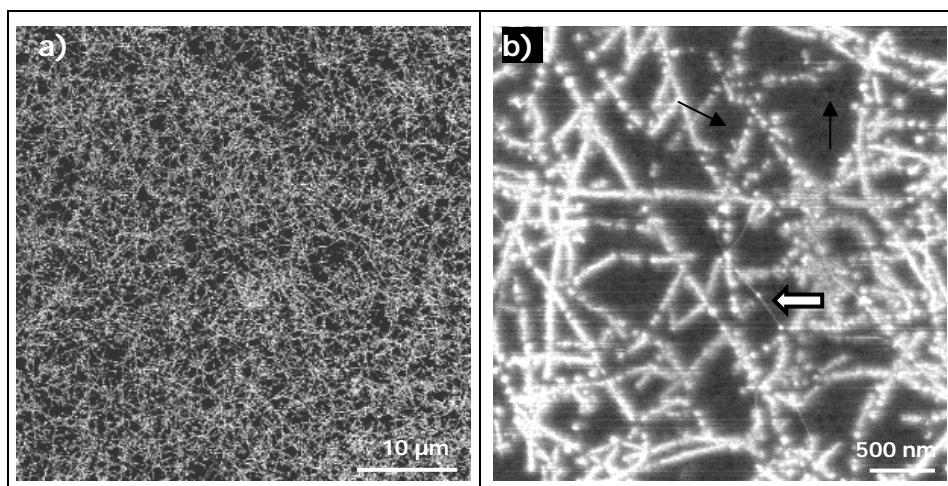


Figure IV.13 : a, b) Images MEB (1 kV) de NTC produits à partir d'un film de cobalt d'épaisseur  $e_{co} = 1 \text{ nm}$  suivant le traitement  $t_p-30$ . Les flèches blanches indiquent des segments de NTC de diamètre fin mis en évidence ; les flèches noires repèrent des NP en contraste brillant ou clair.

Pour  $t_p-60$ , le résultat est comparable à  $t_p-30$  : pour une longueur moyenne de 5-10  $\mu\text{m}$ , on estime la densité surfacique de NTC à 2 NTC/ $\mu\text{m}^2$  environ, comme l'illustre l'image

MEB présentée en Figure IV.14 a.

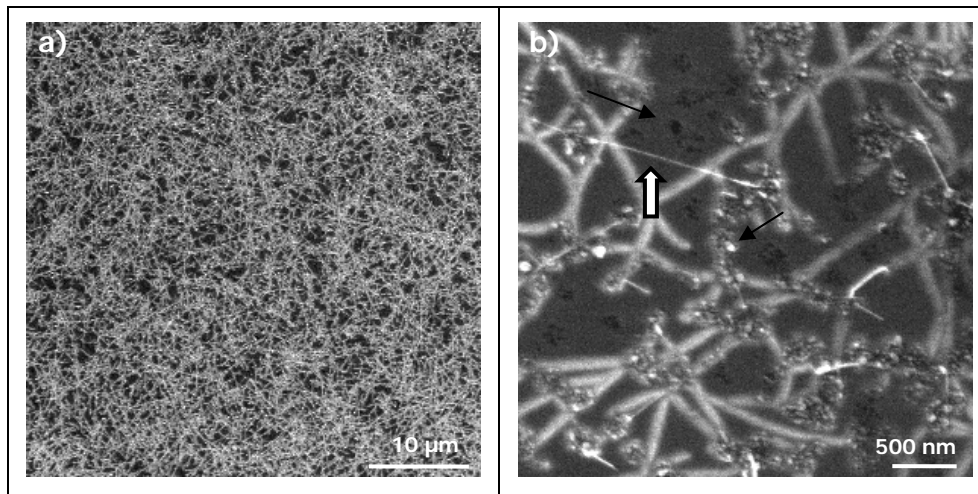


Figure IV.14 : a, b) Images MEB (1 kV) de NTC produits à partir d'un film de cobalt d'épaisseur  $e_{Co} = 1$  nm suivant le traitement  $t_p$ -60. Les flèches blanches indiquent des segments de NTC de diamètre fin mis en évidence ; les flèches noires repèrent des NP en contraste brillant ou clair.

Sur la Figure IV.14 b, il est possible de distinguer les segments de NTC avec des diamètres fins (diamètre apparent pouvant atteindre 10 nm). Les NP catalytiques apparaissent ici plus nettement au second plan, avec un contraste sombre.

### Discussion

Les faits expérimentaux permettent d'une part d'observer une tendance à l'augmentation de la densité surfacique des NTC formés de manière corrélée à l'augmentation de la durée de palier, et d'autre part d'évaluer les caractéristiques structurales des NP et des NTC formés.

Tout d'abord, par comparaison des traitements de CCVD, il apparaît donc que la densité surfacique de NTC formés tend à augmenter avec la durée de palier, dans la gamme 15 – 30 min. Après la durée de 30 minutes, la durée de palier n'a pas d'influence significative sur la densité surfacique des NTC synthétisés. En raison de la forte densité surfacique des NTC ( $\sim 1$  NTC/ $\mu\text{m}^2$ ), il est difficile de mettre en évidence l'évolution de leur longueur de manière catégorique, en fonction de la durée de palier. Si l'on interprète nos observations en termes de NP activées, le traitement de CCVD conduit à l'activation des NP en nombre croissant jusqu'à une durée de palier apparemment inférieure à 30 min, qui s'accompagne de l'augmentation de la quantité de NTC formés. Il semble que le nombre sites activés n'évolue



plus significativement au-delà de 30 min et soit limité approximativement à 5 NP/ $\mu\text{m}^2$ .

Le procédé de CCVD comporte une période transitoire de l'ordre de 10 minutes durant laquelle la pression partielle du mélange réactif augmente progressivement au détriment de l'argon. Durant cette période d'enrichissement, les NP de diamètre adéquat sont progressivement réduites, puis chargées en carbone et finalement activées pour conduire à la formation de NTC. Ceci justifie l'existence d'une durée minimale de palier pour permettre la formation de NP de Co puis des NTC.

L'observation met en évidence la présence de nombreuses NP d'un diamètre supérieur à 3 nm qui ne conduisent visiblement pas à la formation de NTC. Ces NP subissent généralement le phénomène d'encapsulation qui, dans certaines circonstances apparaît comme un obstacle à une coalescence ultérieure.

L'existence d'un diamètre seuil de l'ordre de 3 nm pour la formation de NTC semble conforme au modèle de croissance établi par l'équipe de Smalley<sup>22</sup>. Toutefois, la gamme de diamètre des NP actives pour la formation de NTC n'a pas clairement été établie dans nos expériences : dans cette mesure, il n'est pas permis de valider ou non le schéma de croissance complexe suggéré par Lieber<sup>177</sup>, selon lequel la relation entre le diamètre des NP et celui des NTC est de manière générale modulée par les conditions de CCVD.

L'étude du recuit du dépôt  $e_{\text{Co}} = 1$  nm sous argon, à 850°C, réalisée en partie IV.1.1.2 suggère que la population de NP présentes à l'étape du palier est de type bimodal et majoritairement constituée de NP dont le diamètre peut atteindre 100 nm. Seule une faible proportion de NP obtenues par recuit possède ainsi un diamètre inférieur à 20 nm.

Ainsi, si l'on se réfère exclusivement au critère défini par Smalley, qui apparaît valide dans nos conditions de synthèse, nous sommes amenés à donner l'explication suivante pour le faible nombre de NP activées pour la croissance de NTC : il semble que le processus de formation des NP limite à 5 NP/ $\mu\text{m}^2$  le nombre de NP de diamètre adéquat (typiquement < 3 nm) pour permettre la croissance de NTC de diamètre fin, notamment monoparois.

En ce qui concerne la nature des NTC produits, il apparaît que le traitement de CCVD choisi (850°C, sous un mélange  $\text{H}_2\text{-CH}_4$ , 80%mol. de  $\text{CH}_4$ , avec une montée en température sous argon) conduit à la formation de NTC monoparois à partir du dépôt de cobalt d'épaisseur nominale  $e_{\text{Co}} = 1$  nm dès une durée de réaction de 15 min. Toutefois, l'auto-décomposition du méthane, qui aboutit la formation de carbone amorphe est également amorcée au cours de ce palier. Les observations MEB mettent en évidence une population

d'espèces carbonées essentiellement constituée de NTC pour les échantillons obtenus au moyen des traitements  $t_p$ -30 et  $t_p$ -60 : que le défaut de sélectivité du traitement choisi, avec une durée de palier comprise entre 15 et 60 min, réside surtout dans la formation d'espèces carbonées secondaires de type carbone amorphe. Sur un plan macroscopique, nous devons noter que le spectre Raman de l'échantillon correspondant au traitement avec une durée de palier de 30 min ( $t_p$ -30), qui a été présenté en p. 172, atteste de la faible quantité de carbone amorphe ou de défauts structuraux au sein des NTC. Nous ne disposons pas d'informations Raman sur l'échantillon associé au traitement  $t_p$ -60. Toutefois, les observations de Flahaut<sup>203</sup>, dans le cas particulier de CCVD à 1050°C sur une poudre  $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ , suggère qu'une durée palier de réaction prolongée tend à diminuer la qualité des NTC produits, notamment par épaissement des NTC (ajout de parois supplémentaires ou pyrolyse).

### Conclusion

Le procédé de CCVD développé (850°C,  $H_2$ - $CH_4$ , 80%mol. de  $CH_4$ ) conduit à la formation d'une quantité relativement élevée de NTC ( $\sim 2$  NTC/ $\mu m^2$ ) à partir d'un dépôt de cobalt d'épaisseur nominale  $e_{Co} = 1$  nm. Il est démontré que cette densité surfacique est accessible à partir d'une durée de palier seuil située entre 15 et 30 minutes ; les raisons principales semblent résider dans l'hydrodynamique de notre montage.

Par ailleurs la valeur de la densité surfacique de NTC doit être corrélée à celles des NP présentes : en raison de la gamme de diamètre des NP formées par recuit sous argon à 850°C (diamètre < 100 nm), il apparaît que la proportion de NP actives pour la formation de NTC est globalement relativement basse ( $\sim 5/1000$ ).

En ce qui concerne la qualité structurale des NTC, la croissance de NTC monoparois à partir d'un dépôt de cobalt d'épaisseur nominale égale à 1 nm a été démontrée au moyen du traitement de CCVD choisi. Toutefois, il semble que le dépôt de carbone amorphe soit favorisé dès une durée de palier de 15 min.

Dans la mesure où la densité surfacique maximale de NTC est obtenue après un délai de palier de 30 min et où une durée de palier prolongé tend à limiter la sélectivité de réaction, nous estimons que la valeur de 30 min constitue une durée de palier optimale, pour les conditions de CCVD appliquées. Le traitement de CCVD ainsi établi constitue un compromis entre densité surfacique et qualité des NTC formés ; toutefois nous supposons que les conditions de CCVD peuvent être améliorées dans le but de diminuer la présence de carbone amorphe, au profit de la sélectivité de formation des NTC.

#### IV. 1. 2. 4. Conclusions

Notre intérêt a tout d'abord porté sur la synthèse de NTC à partir d'un dépôt de cobalt directement supporté sur le substrat SiO<sub>2</sub>/Si.

Notre étude a mis en évidence l'influence de l'épaisseur nominale du dépôt de cobalt sur la croissance de NTC :

- une épaisseur faible de cobalt est requise pour obtenir une population de NP catalytiques de taille homogène et peu élevée (< 30 nm) : la valeur  $e_{Co} = 1$  nm est donc choisie, au détriment des dépôts d'épaisseur plus importante (2 ou 5 nm).
- la densité surfacique de NP actives augmente avec l'épaisseur du dépôt de cobalt dans la gamme 0,2 – 1 nm, de sorte que le dépôt  $e_{Co} = 1$  nm convient mieux que les dépôts  $e_{Co} = 0,2$  ou 0,5 nm pour obtenir une densité surfacique de NTC de l'ordre de 2 NTC/  $\mu\text{m}^2$ .

Il est apparu que sous atmosphère de méthane pur, le traitement de CCVD favorise la formation de nanofibres à partir du dépôt d'épaisseur nominale  $e_{Co} = 1$  nm, dès une température comprise entre 850°C et 900°C, au détriment de la formation des NTC.

En conséquence, nous avons choisi de fixer la température de palier de CCVD à 850°C, c'est-à-dire près du seuil défini par la température critique, puis une étude de l'influence de la durée de palier et de la teneur en méthane a été menée afin d'augmenter la sélectivité de la formation de NTC.

D'une part, un mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> à 80%mol. de CH<sub>4</sub> à 850°C constitue une atmosphère adéquate pour limiter la formation de nanofibres et produire par CCVD des NTC de bonne qualité structurale.

D'autre part, il s'avère que la durée de palier est un paramètre important pour deux raisons : (i) une période transitoire est nécessaire pour atteindre l'équilibre au sein de l'atmosphère du réacteur ; (ii) le dépôt de carbone amorphe est un phénomène favorisé par l'augmentation de la durée de palier. Ainsi, dès 15 min de palier, la formation de NTC, notamment des NTC monoparois est observée, avec une densité inférieure à 1 NTC/ $\mu\text{m}^2$ , en présence de carbone amorphe. A partir de 30 min de palier, la densité surfacique des NTC est limitée à 2 NTC/  $\mu\text{m}^2$  environ. Le traitement optimal que nous avons déterminé comporte donc une montée sous argon et un palier d'une durée de 30 minutes, sous atmosphère H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> à 80%mol. de CH<sub>4</sub> à 850°C.

## **IV. 2. Croissance localisée sur une couche mince de cobalt structurée par lift-off**

Cette partie porte sur l'étude de la croissance de NTC sur une couche mince de cobalt mise en forme au moyen du lift-off (approche top-down).

Tout d'abord, nous étudierons les performances de la technique de nanostructuration par lift-off reposant sur la lithographie électronique.

Puis, nous nous intéresserons à la croissance de NTC à partir de réseaux de motifs catalytiques micrométriques et nanométriques, à travers trois thèmes principaux : l'influence du dimensionnement sur la synthèse de NTC ; la nature des interactions mises en jeu au cours de la croissance des NTC ; enfin l'intérêt de la méthode développée pour les applications potentielles en nanoélectronique.

Finalement, nous décrivons les premiers résultats acquis concernant la croissance de NTC à partir de film mince de cobalt à l'aide d'un four à rayonnement.

### **IV. 2. 1. Lift-off par lithographie à haute résolution**

La lithographie électronique est à l'origine des premières réalisations de structures à l'échelle nanométrique<sup>238</sup>. La lithographie à haute résolution est employée dans notre projet dans le but de produire des motifs de cobalt micrométriques et nanométriques. Avec l'équipement de lithographie utilisé, la production de structures de dimension atteignant approximativement 200 nm est un processus direct : la fabrication de celles-ci sera présentée en partie IV. 2. 2. En revanche, dans la gamme nanométrique, les caractéristiques des motifs insolés (dimension, densité de motifs) influencent sur le résultat final, de sorte qu'un travail de développement doit être réalisé pour chaque schéma de motifs particulier.

La lithographie électronique sur résine de PMMA donne accès à la fabrication de structures métalliques avec une résolution inférieure à 5 nm avec très haute densité de structures : en employant une colonne de lithographie électronique qui donne accès à une faible taille de sonde électronique (1 nm) ainsi qu'une haute énergie du faisceau primaire d'électrons (200 keV), l'équipe de Vieu<sup>239,240</sup> a démontré la possibilité de fabrication de lignes de nickel isolées larges de 3 à 5 nm ou des réseaux de plots d'or de 10 nm au pas de 30 nm.

Dans cette partie, nous présentons un exemple de réalisation de structures nanométriques. Les performances ultimes de la lithographie électronique dépendent de nombreux paramètres, parmi lesquels nous étudierons la dose appliquée et le mode de révélation.

Nous employons le protocole général décrit en Annexes I. A, en choisissant un grandissement de 20 000 : ce choix a pour but d'obtenir une résolution optimale pour un temps d'insolation global modéré. Des réseaux de plots sont fabriqués en fixant les doses ponctuelles d'insolation, notées  $D_p$ , à 5, 9, 13, 17 fC. La période de réseau est égale au pas d'insolation  $p_i$ , dont la valeur est égale à 100 ou 500 nm.

Les deux modes de révélation suivant sont employées dans le but de les comparer :

- **Révélation classique** pour la fabrication de micro- et de nanostructures : révélation effectuée dans un mélange méthyl-isobutylcétone (MIBK): isopropanol (IPA) (1:3, v:v), avec une vitesse révélation de 3 nm/s ;
- **Révélation sous ultrasons** : révélation effectuée dans de l'isopropanol sous ultrasons, avec une vitesse révélation de 10 nm/s.

Le mode de révélation sous ultrasons est en particulier utile pour la fabrication de réseaux denses de structures nanométriques, en raison du meilleur contraste offert <sup>241</sup>.

Une couche mince d'une épaisseur de 10 nm environ de Au/Pd est déposée par PECS sur le masque de PMMA (épaisseur de 120 nm), avant l'opération de lift-off dans du trichloroéthylène. L'emploi de l'alliage Au/Pd est destiné à permettre une caractérisation simple par MEB, le cobalt étant plus difficile à détecter pour les faibles épaisseurs.

## Résultats

Avec la révélation classique, il est possible de réaliser des réseaux de plots de dimension comprise entre 25 et 30 nm, de manière relativement indépendante à la dose  $D_p$ , qu'elle soit égale à 13 ou 17 fC. En revanche, il apparaît que la fabrication de réseaux de plots homogènes n'est pas permise pour les doses ponctuelles  $D_p$  égales à 5 et 9 fC. Sur les Figure IV.15 a et b, on observe un large réseau de plots de diamètre égal à  $28 \pm 4$  nm, insolés avec la dose  $D_p = 13$  fC, avec une période égale à 100 nm.

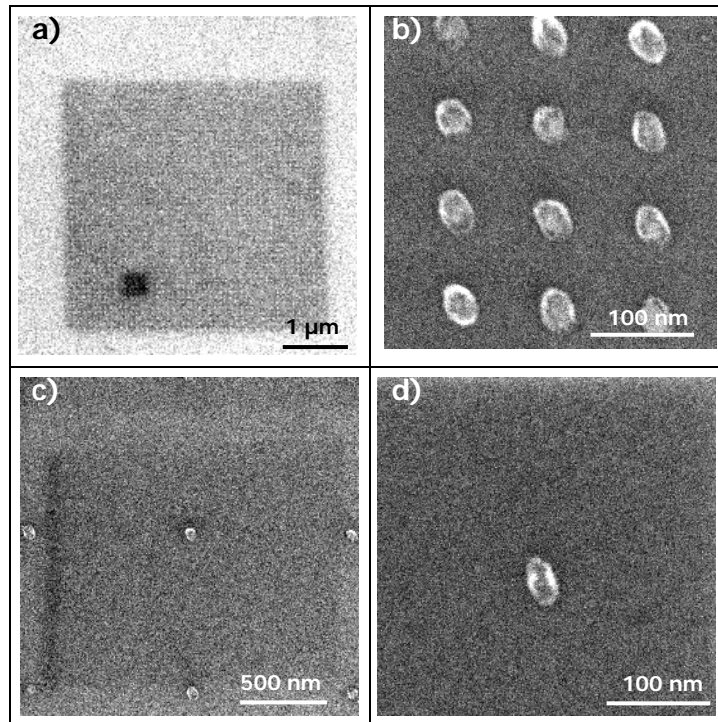


Figure IV.15 : Images MEB (200 kV). Réseaux de plots produits avec la révélation classique. a) Vue globale et b) détail de plots insolés avec les paramètres d'insolation suivants : pas  $p_i = 100 \text{ nm}$ , dose ponctuelle  $D_p = 13 \text{ fC}$ . (c, d) Plots insolés avec les paramètres d'insolation  $p_i = 500 \text{ nm}$ ,  $D_p = 17 \text{ fC}$ .

Dans le cas de la révélation sous ultrasons, on observe une nette diminution des dimensions des structures produites, à conditions d'insolation égales, comparativement au mode de révélation classique. Par exemple, sur les Figure IV.16 a et b, on observe un large réseau de plots de diamètre remarquablement faible, soit  $20 \pm 0,5 \text{ nm}$ , insolés avec la dose  $D_p = 13 \text{ fC}$  et un pas d'insolation  $p_i$  de  $100 \text{ nm}$ . De même, sur les Figure IV.16 c et d, le réseau de période  $d$  égale au pas d'insolation  $p_i$  fixé ici à  $500 \text{ nm}$  comporte des plots de  $25 \pm 1 \text{ nm}$ , insolés avec la dose  $D_p = 17 \text{ fC}$ .

Il s'avère que le diamètre des plots augmente sensiblement (de  $20$  à  $25 \text{ nm}$  environ) avec la dose dans la gamme  $13 - 17 \text{ fC}$ , et ne varie pas significativement en fonction du pas d'insolation. Pour des doses ponctuelles fixées à  $5$  ou  $9 \text{ fC}$ , la fabrication de réseaux n'est pas permise suivant ce protocole.

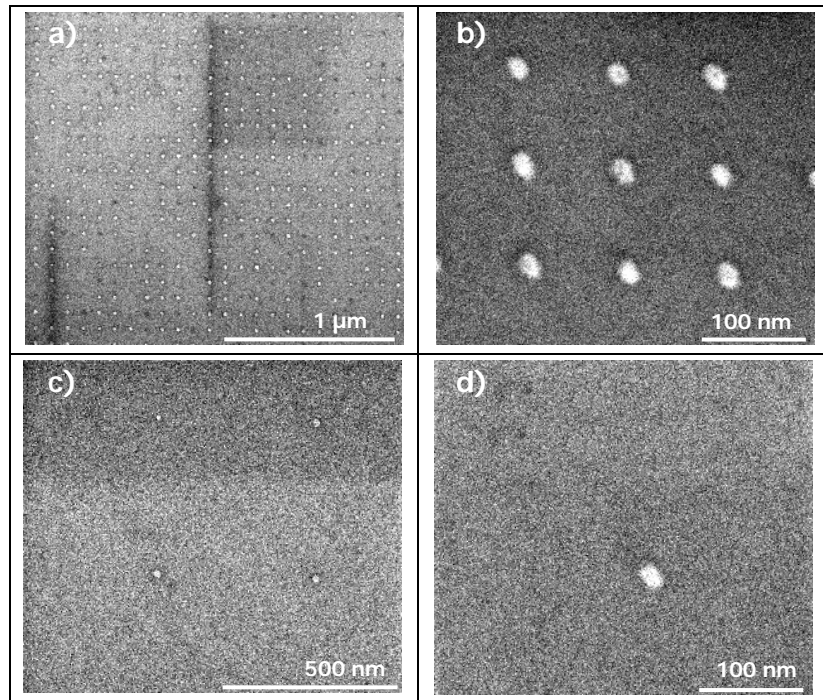


Figure IV.16 : Images MEB (200 kV). Réseaux de plots produits avec la révélation sous ultrasons. a) Vue globale et b) détail de plots insolés avec les paramètres d'insolation suivants : pas  $p_i = 100$  nm, dose ponctuelle  $D_p = 13$  fC. c, d) Plots insolés avec les paramètres d'insolation  $p_i = 500$  nm,  $D_p = 17$  fC (c, d).

### Discussion

D'après les résultats rapportés par Chen et Ahmed<sup>241</sup>, l'emploi d'ultrasons modifie sensiblement les performances de l'étape de révélation, comparativement au mode classique : l'apport d'énergie sous forme mécanique, par le biais des ultrasons, favorise la solubilisation en milieu isopropanolique des fragments de résine formés sous l'effet de l'irradiation du faisceau d'électrons, avec une sélectivité importante vis-à-vis de la taille de ces fragments. Les conséquences directes sont une sensibilité et un contraste supérieurs à ceux du protocole classique, ainsi qu'une vitesse de révélation supérieure.

Avec la révélation classique mais également avec la révélation sous ultrasons, les réseaux de plots peuvent être réalisés en choisissant une dose ponctuelle  $D_p$  supérieure ou égale à 13 fC. Nos résultats suggèrent que pour les deux protocoles la sensibilité de la résine insolée se situe entre 9 et 13 fC. Nos résultats ne permettent donc pas de mettre en évidence une sensibilité supérieure pour le protocole qui utilise les ultrasons.

En raison de l'irrégularité des bords de motifs, il n'est pas possible de déceler une tendance nette d'augmentation des dimensions de plots avec la dose appliquée, avec la révélation classique, contrairement aux observations normalement réalisées en lithographie électronique. Nous attribuons ce comportement aux bords surélevés des plots, ce qui suggère que les flancs du masque de PMMA sont relativement inclinés. En raison de la faible dimension des plots, ce type de défaut a un effet fortement néfaste sur la résolution finale du procédé.

La différence majeure entre les deux protocoles réside donc dans la résolution des motifs insolés. Ainsi, par opposition, la révélation sous ultrasons conduit à des motifs aux bords parfaitement définis et permet de mettre en évidence l'évolution attendue de l'augmentation de la largeur des motifs avec la dose, grâce à la bonne définition des structures. Or, la nature des flancs du PMMA révélé est essentiellement gouvernée par le contraste du PMMA pour le protocole de révélation donné. Ainsi, en raison du contraste relativement élevé de la révélation, le protocole sous ultrasons permet une nette diminution de la dimension latérale des structures révélées. Il s'avère que les effets de proximité n'apparaissent pas significativement pour les réseaux insolés : en effet, la période entre plots n'a pas d'influence majeure sur leurs dimensions. Par conséquent, les avantages de l'emploi d'ultrasons pour limiter les effets de proximité n'apparaissent pas dans nos expériences.

### **Conclusion**

Afin de disposer d'évaluer la résolution d'insolation accessible dans le procédé de lift-off par lithographie électronique, notre intérêt a porté sur la fabrication de plots métalliques nanométriques. Deux protocoles de révélation (classique ou avec ultrasons) ont été comparés : il apparaît que leurs sensibilités respectives sont sensiblement comparables pour la fabrication de plots, soit une dose ponctuelle comprise entre 9 et 13 fC. Le fait majeur est que l'emploi des ultrasons est indispensable pour atteindre la dimension ultime de 20 nm car la révélation classique ne permet pas de produire des plots de dimension inférieure à 25 nm.

Dans ce cadre, de manière générale, il est possible de produire des réseaux homogènes de plots de période égale à 100 ou 500 nm, et de dimension ultime égale 20-25 nm, pour une dose ponctuelle de 13 fC.

Cette étude illustre les performances de la technique de lift-off par lithographie électronique. Nous emploierons dans nos travaux cette technique pour produire les divers motifs de couche minces de cobalt, de dimension comprise entre 50  $\mu\text{m}$  et 50 nm.



## IV. 2. 2. Croissance localisée sur motifs de cobalt micrométriques ou nanométriques

La lithographie électronique donne accès à une large gamme de dimension et d'organisation de motifs de couche mince métallique. Cet outil de structuration est donc employé pour mettre en forme les couches catalytiques de cobalt à l'échelle nanométrique. Il est alors permis d'étudier la synthèse de NTC à partir des motifs catalytiques ainsi définis.

### IV. 2. 2. 1. Influence de la dimension et de la période des motifs catalytiques

Les motifs de cobalt d'épaisseur nominale  $e_{Co} = 1$  nm sont produits au moyen de la lithographie électronique (cf. Annexes F. 1).

L'épaisseur de PMMA enduite sur les substrats est fixée à 50 nm. L'insolation est destinée à produire des réseaux de carrés de cobalt, dont les dimensions, côté du carré et distance intermotif du réseau, sont notées respectivement **a** et **d**. Les valeurs des dimensions seront précisées lors de la présentation des résultats ; **a** varie entre 50 nm et 50  $\mu$ m, tandis que **d** est compris entre 500 nm et 10  $\mu$ m. Le nombre de motifs par réseaux varie entre 49 et 100, suivant les paires (**a**, **d**) : ce nombre tend à être plus faible pour les valeurs les plus élevées de **d**. La résine est révélée selon un mode de révélation classique, puis on procède au dépôt par PECS et lift-off.

La synthèse de NTC est réalisée sur les motifs de cobalt, dans les conditions de CCVD du Tableau IV.8 qui ont été testées plus haut (IV. 1. 2. 3.) : la durée de palier de 60 min favorise l'obtention d'une densité surfacique élevée de NTC.

Tableau IV.8 : description du traitement de CCVD  $t_p$ -60.

Référence	Montée	Palier	Descente
$t_p$ -60	1200°C/h, Ar 10L/h	850°C, 60 min, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 15L/h,	600°C/h, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 15L/h

La caractérisation d'un échantillon concerne deux aspects de la croissance localisée : la quantité de NTC produits par croissance sur les motifs ; les jonctions formées entre motifs voisins, par l'intermédiaire de NTC.

#### a) Croissance sur motifs catalytiques

##### Résultats

La présence de NTC est observée sélectivement sur les motifs catalytiques, pour l'ensemble des réseaux observés, comme nous allons le décrire.

Pour le réseau défini par  $a = 50 \mu\text{m}$  et  $d = 5 \mu\text{m}$ , la densité surfacique de NTC, notée  $\rho_{\text{NTC}}$ , est estimée sur tous les motifs à  $1 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$  environ (Figure IV.17, a et b) : cette valeur est de l'ordre de grandeur obtenu pour la synthèse de NTC sur un film mince  $e_{\text{Co}} = 1 \text{ nm}$  (cf. IV. 1. 2. 3.).

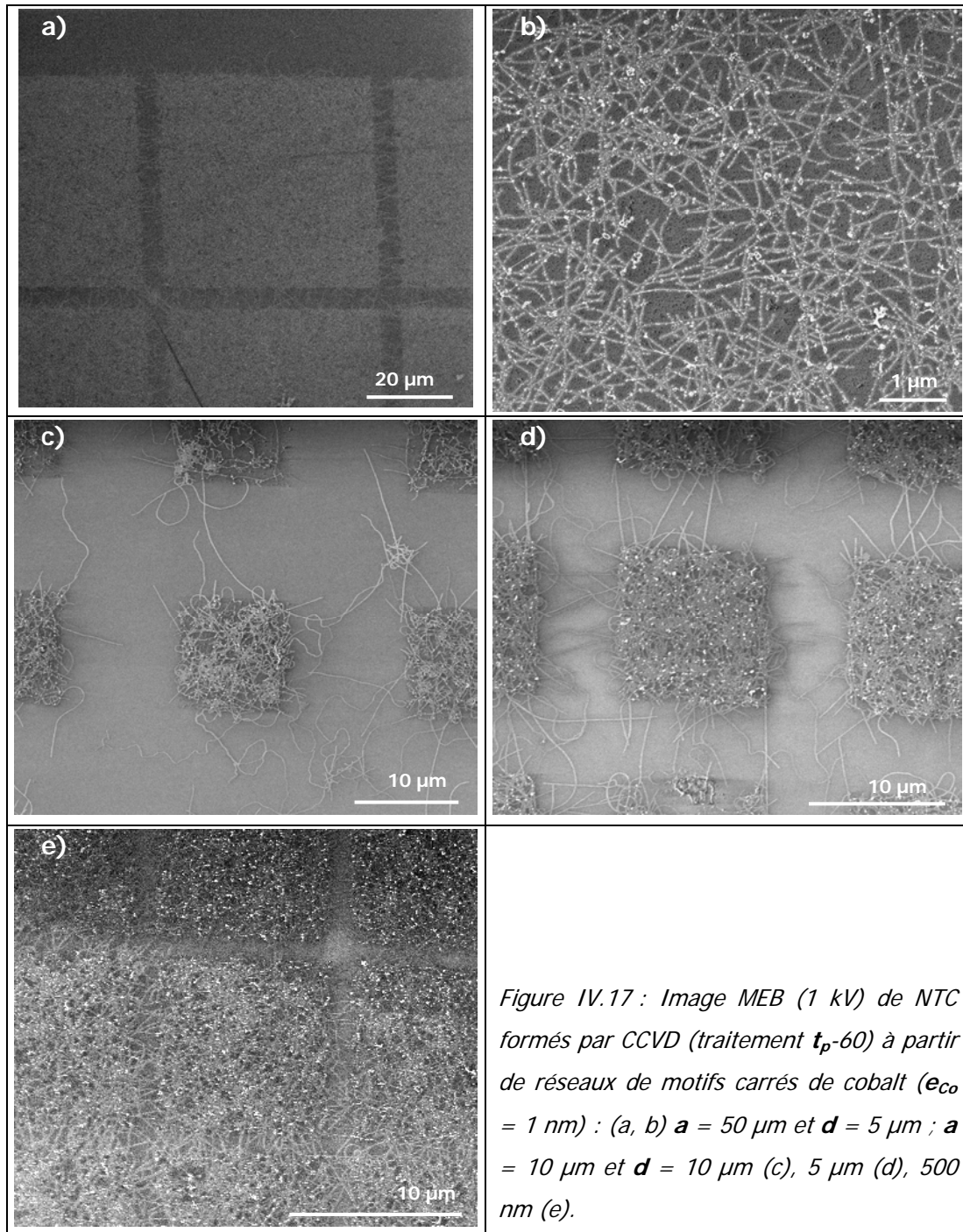


Figure IV.17 : Image MEB (1 kV) de NTC formés par CCVD (traitement  $t_p-60$ ) à partir de réseaux de motifs carrés de cobalt ( $e_{\text{Co}} = 1 \text{ nm}$ ) : (a, b)  $a = 50 \mu\text{m}$  et  $d = 5 \mu\text{m}$  ; (c, d)  $a = 10 \mu\text{m}$  et  $d = 10 \mu\text{m}$  (c),  $5 \mu\text{m}$  (d),  $500 \text{ nm}$  (e).

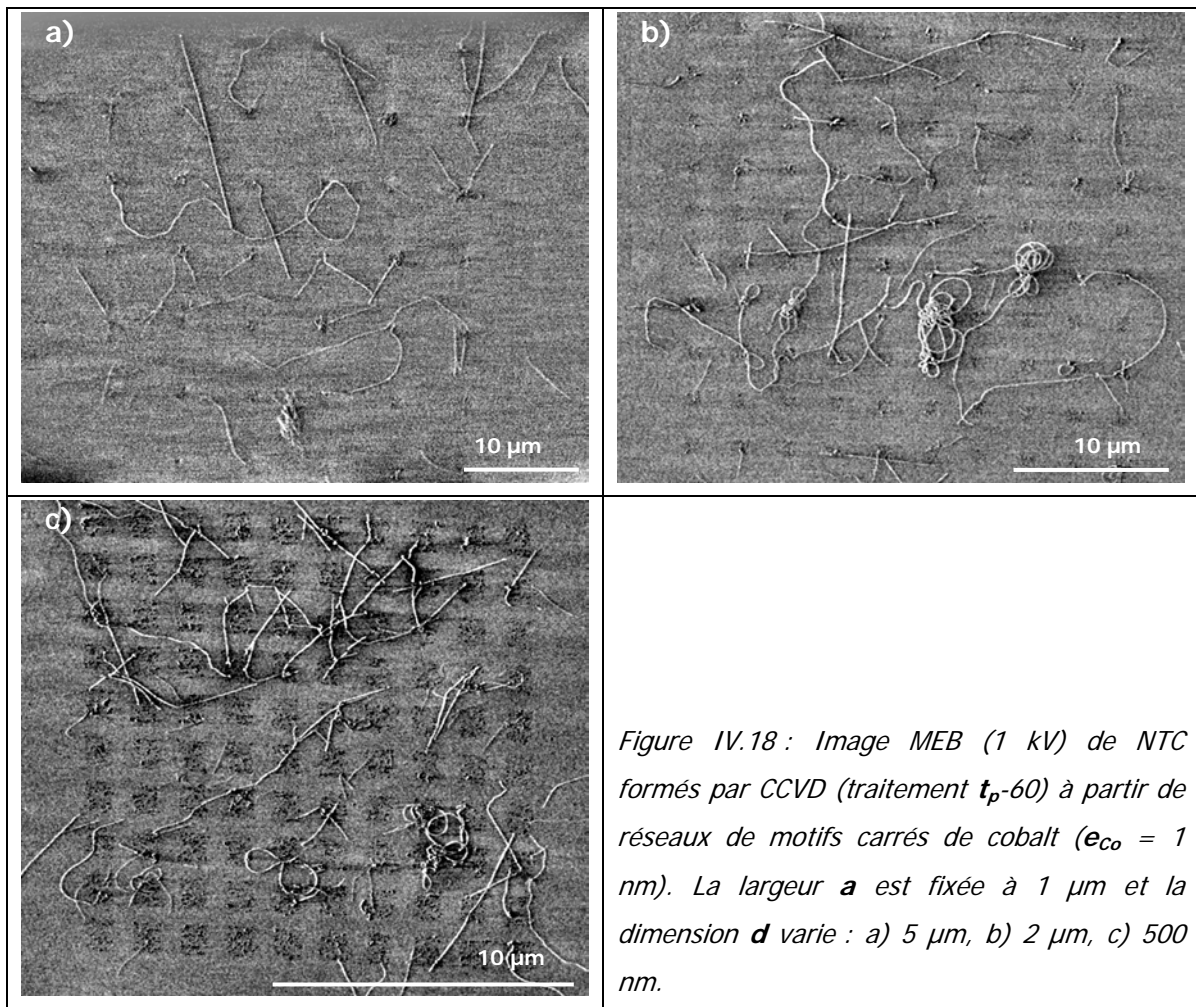
Les points blancs qui apparaissent aux côtés des NTC correspondent aux NP catalytiques, qui sont mises en évidence par l'artefact décrit en Annexe E. 1. 1.

Dans le cas des réseaux de motifs  $a = 10 \mu\text{m}$  (Figure IV.17, c - e), la densité surfacique

des NTC est comparable au cas précédent : les réseaux comportent de manière homogène des NTC en densité surfacique estimée approximativement à  $1 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$ , comme l'illustrent les Figure IV.17 c – e, quelque soit la valeur de  $d = 10, 5$  ou  $1 \mu\text{m}$ .

Par ailleurs, on peut évaluer la longueur des NTC : des segments de NTC longs de  $20 \mu\text{m}$ , formant des méandres, émergent des motifs, ce qui permet d'estimer la longueur typique à quelques dizaines de microns.

Pour les motifs de plus petite taille ( $a = 1 \mu\text{m}$ ), on constate une modification des résultats. Il s'avère que la croissance des NTC est hétérogène sur l'ensemble d'un réseau, quelle que soit la valeur de  $d$  (Figure IV.18, a - c).



Ainsi, si l'on considère le nombre de NTC issus d'un motif, celui-ci peut varier entre 0 et plus de 5, comme on peut le voir par exemple sur la Figure IV.18, b.

Ainsi, un tiers des motifs ne pas conduisent pas à la formation de NTC, tandis que d'autres sont à l'origine de la croissance de nombreux NTC qui se sont emmêlés en boucles

denses.

Sur ce type de réseau, on distingue nettement la longueur des NTC dont on peut estimer la moyenne, notée  $\langle L \rangle$ , à 10  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, la distribution en longueur est importante, allant de quelques microns à 20 microns environ. Il apparaît que les NTC se croisent à de nombreuses reprises sans former de structures de type faisceaux.

La caractérisation par microscopie à force atomique complète l'examen par MEB, en particulier pour les motifs de faible largeur ( $\mathbf{a}$  compris entre 50 nm et 1  $\mu\text{m}$ ). Les dimensions des NTC ainsi que la morphologie des motifs catalytiques peuvent ainsi être déterminées avec plus de précision.

Le réseau ( $\mathbf{a} = 1 \mu\text{m}$ ,  $\mathbf{d} = 10 \mu\text{m}$ ) conduit à la formation de NTC sur quelques-uns de ses motifs catalytiques seulement. Sur la Figure IV.19 a, les NTC sont sélectivement formés sur un motif appartenant au réseau ( $\mathbf{a} = 1 \mu\text{m}$ ,  $\mathbf{d} = 10 \mu\text{m}$ ). Le diamètre des NTC varie fortement selon l'objet observé : l'un des NTC présentés dans l'insertion possède un diamètre de 1,1 nm ; en revanche on remarque également un autre objet rectiligne, également supposé être un NTC individuel, qui est caractérisé par un diamètre de 2,9 nm (cf. le profil en Figure IV.19 b).

De manière générale, l'observation montre que les motifs catalytiques possèdent une surface hétérogène : l'épaisseur moyenne du plan de base est de 3 nm mais le relief des motifs peut atteindre en de nombreux endroits la hauteur de 70 nm. Il n'est pas possible d'attribuer ce type de relief au dépôt de cobalt exclusif, en faisant un simple bilan de matière. En conséquence, nous supposons que les reliefs observés sont essentiellement composés d'un dépôt de carbone.

Sur la Figure IV.19 c sont présentés des motifs ( $\mathbf{a} = 500 \text{ nm}$ ,  $\mathbf{d} = 2 \mu\text{m}$ ), dont seule une partie d'entre eux permet la formation de NTC. Ces NTC possèdent l'un un diamètre de 1,8 nm et l'autre un diamètre de 1,1 nm, comme l'indique la Figure IV.19 d. Les motifs de cobalt présentent une surface comparable à celle décrite précédemment : l'épaisseur est relativement constante sur la plus grande partie des motifs (de l'ordre de 3 nm) mais on constate également la présence de reliefs dont la hauteur dépasse 60 nm, que l'on attribue au dépôt de carbone.

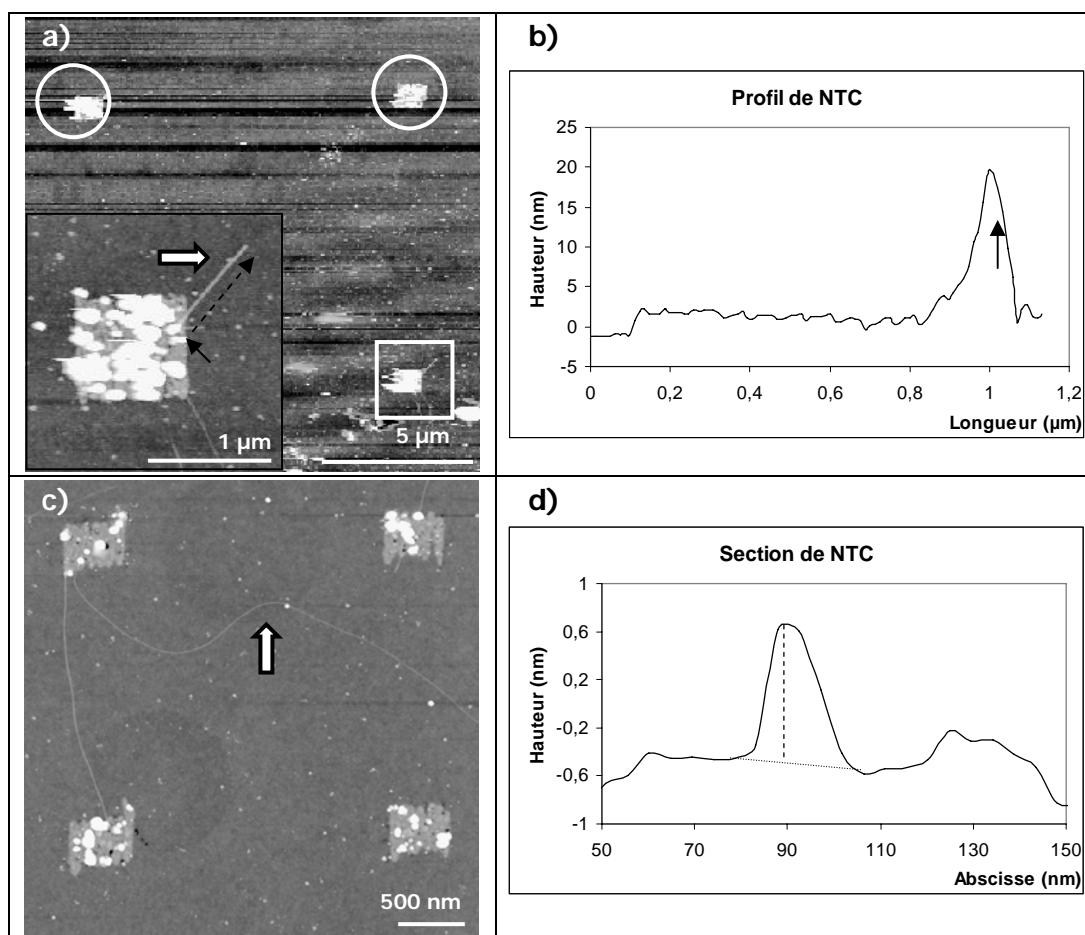


Figure IV.19 : Images AFM de NTC formés par CCVD (traitement  $t_p-60$ ) partir de motifs de cobalt ( $e_{Co} = 1 \text{ nm}$ ) : a)  $a = 1 \mu\text{m}$ ,  $d = 10 \mu\text{m}$  ; b) profil du NTC indiqué par une flèche blanche en (a) (les flèches continue et hachurée noire indiquent respectivement l'origine du NTC et le sens du profil) ; c)  $a = 500 \text{ nm}$ ,  $d = 2 \mu\text{m}$  ; d) Section du NTC NTC indiqué par une flèche blanche en (c).

En ce qui concerne le réseau ( $a = 200 \text{ nm}$ ,  $d = 10 \mu\text{m}$ ), la proportion de motifs produisant des NTC est faible, de l'ordre de 1/10, comme le suggère la Figure IV.20 a. La longueur des NTC est de l'ordre de 1-3 µm. Le NTC observé possède un diamètre de 2,8 nm environ. La Figure IV.20 b présente le profil de ce NTC selon sa longueur : il est particulièrement difficile de distinguer précisément son origine en raison de l'irrégularité des reliefs du motif. En effet, le motif catalytique, d'une épaisseur moyenne de 3 nm environ, présente des reliefs dont la hauteur atteint 10 nm environ.

L'observation met également en évidence la formation de NTC à partir du réseau ( $a = 50 \text{ nm}$ ,  $d = 10 \mu\text{m}$ ), comme l'illustre la Figure IV.20 c : la proportion de motifs promoteurs de croissance apparaît modérée ( $\sim 1/10$ ). Les NTC présents sont relativement courts (longueur  $< 2 \mu\text{m}$ ) et d'un diamètre généralement proche de 2 nm. Ces NTC présentent

chacun une forte courbure : nous devons souligner que cette déformation ne se situe pas de manière systématique au niveau site catalytique défini par lithographie électronique. Malheureusement, il demeure particulièrement difficile de distinguer les NP à l'origine des NTC en raison de la petite dimension des motifs.

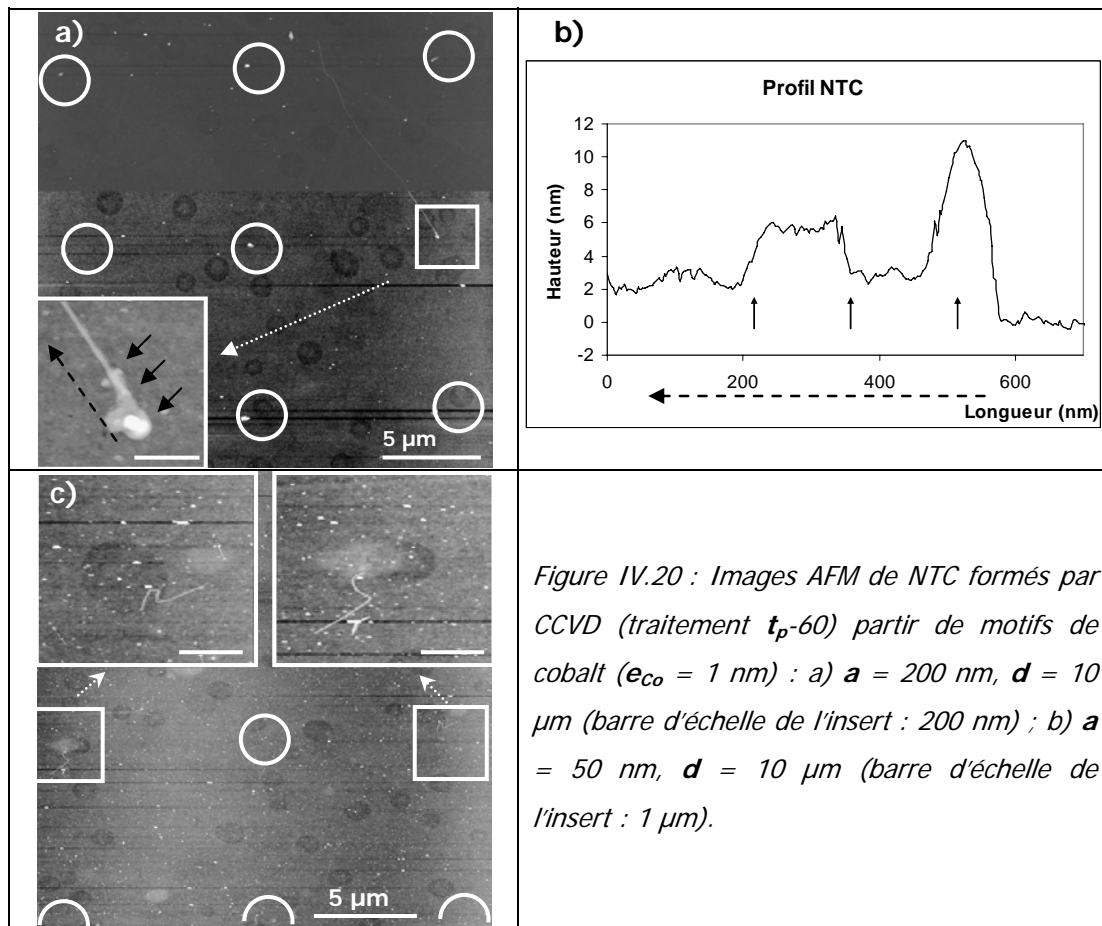


Figure IV.20 : Images AFM de NTC formés par CCVD (traitement  $t_p$ -60) partir de motifs de cobalt ( $e_{Co} = 1$  nm) : a)  $a = 200$  nm,  $d = 10$  μm (barre d'échelle de l'insert : 200 nm) ; b)  $a = 50$  nm,  $d = 10$  μm (barre d'échelle de l'insert : 1 μm).

De manière générale, la caractérisation AFM ne nous permet pas de détecter précisément les NP servant de germe à la croissance NTC.

La caractérisation AFM met en évidence la présence de petites particules à la surface du substrat en dehors des motifs, qui apparaissent nettement sur la Figure IV.19 c) ou la Figure IV.20 c) le montrent nettement. Ces particules ont une hauteur qui peut atteindre 20 nm environ. Nous n'avons pas identifié la nature de ces impuretés, cependant nous supposons qu'elles proviennent de la formation d'espèces carbonées secondaires (notamment carbone amorphe) au cours du traitement de CCVD : ceci est d'autant plus probable que l'apparition de ces espèces est favorisée par le palier de 60 min, d'après notre étude sur couche mince non structurée (cf. IV.1.2.3). Par ailleurs, il n'est pas permis d'exclure totalement la diffusion éventuelle du cobalt à la surface du substrat, à partir des motifs.

## Discussion

L'ensemble des observations MEB et AFM permet de constater que la proportion de motifs desquels émergent un ou plusieurs NTC diminue, lorsque la dimension **a** du motif diminue. Ainsi, pour  $a \geq 10 \mu\text{m}$ , les caractéristiques d'un motif catalytique sont proches de celle d'une couche mince : la densité des NTC est constante et leur répartition apparaît homogène sur l'ensemble du réseau. La répartition des NTC sur un réseau s'avère hétérogène d'un motif à l'autre pour  $a \leq 1 \mu\text{m}$ .

Les NTC présents sur l'ensemble des réseaux observés ont un diamètre variable  $\varnothing_{\text{NTC}}$  compris entre 1 et 3 nm et possèdent une longueur qui varie entre 100 nm et 10  $\mu\text{m}$ . D'après nos résultats, il ne semble pas exister de corrélation évidente entre le diamètre des NTC et les dimensions **a** et **d** qui définissent les motifs.

L'observation précise de la morphologie des motifs de couche mince  $e_{\text{Co}} = 1 \text{ nm}$  montre que leur épaisseur moyenne atteint 3 nm après CCVD. Cependant, il apparaît nettement que la CCVD conduit également à la formation d'un dépôt caractéristique sur tous les motifs catalytiques, dont la hauteur peut localement atteindre 70 nm. Nous supposons qu'il s'agit là d'espèces carbonées secondaires. En raison de la morphologie des motifs, il est délicat d'identifier par AFM les NP qui sont à l'origine de la formation ces NTC observés. De même, dans cette limite, aucune influence de la structuration sur la distribution en taille des NP formées ne peut être mise en évidence. Toutefois la présence de formes de carbone parasite suggère que le diamètre de certaines NP présentes est trop élevé pour assurer la sélectivité de la synthèse.

Nous effectuons le dénombrement des NTC formés au sein des réseaux (**a**, **d**) caractérisés par la valeur  $a \leq 10 \mu\text{m}$ . Le nombre moyen de NTC par motif est évalué pour divers réseaux (**a**, **d**). L'incertitude globale sur les mesures diffère selon les réseaux observés, car le nombre de motifs par réseau est variable. Il apparaît que, pour un type de motif donné, la grandeur  $n_{\text{NTC}}(\mathbf{a})$  ne présente pas de dépendance significative en fonction de **d**, dans la gamme comprise entre 500 nm et 10  $\mu\text{m}$ . Dans ce contexte, nous considérerons la valeur moyenne de  $n_{\text{NTC}}(\mathbf{a})$  pour la gamme de **d** étudiée, notée  $\langle n_{\text{NTC}} \rangle(\mathbf{a})$ .

Afin d'interpréter nos résultats, nous comparons leur évolution au cas hypothétique où le nombre de NTC par motif est déterminée par une valeur constante de la densité de NTC présents  $\rho_{\text{NTC}}$ , c'est-à-dire indépendante des caractéristiques géométriques des motifs. Cette valeur de  $\rho_{\text{NTC}}$  correspond alors à la quantité de NTC formés dans les mêmes conditions de CCVD à partir de la couche mince ( $e_{\text{Co}} = 1 \text{ nm}$ ) non structurée : pour la valeur de  $\rho_{\text{NTC}}$  fixée à  $1 \pm 0,5 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$ . On peut alors définir  $\langle n_{\text{NTC}} \rangle^{\text{prob}}$ , grandeur qui désigne le nombre de

NTC par motif et s'exprime ainsi :  $\langle n_{\text{NTC}} \rangle^{\text{prob}}(\mathbf{a}) = \rho_{\text{NTC}} \cdot \mathbf{a}^2$ .

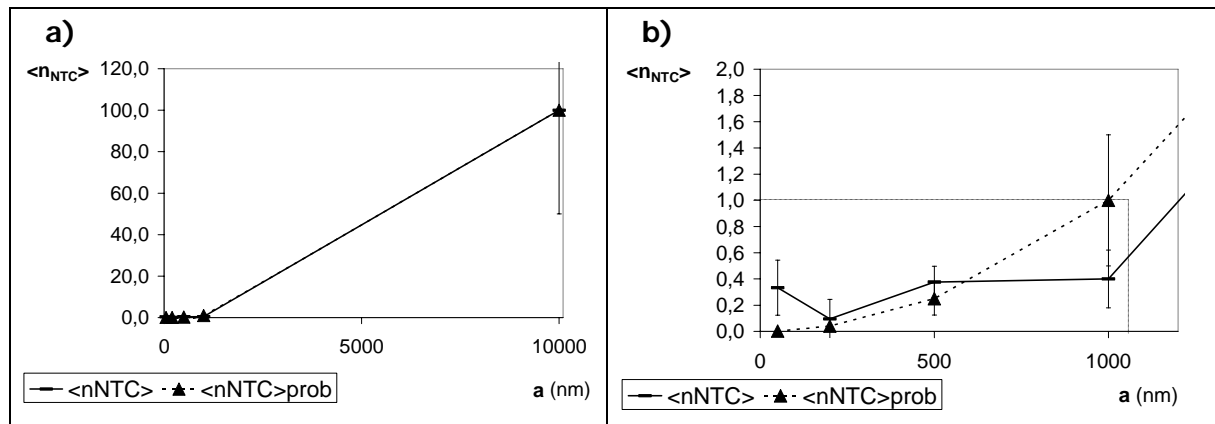


Figure IV.21 : a) Evolution de  $\langle n_{\text{NTC}} \rangle$  et de  $\langle n_{\text{NTC}} \rangle^{\text{prob}}$  moyen en fonction de  $a$  ; (b) grandissement de (a).

Les Figure IV.21 a et b décrivent l'évolution de la grandeur  $\langle n_{\text{NTC}} \rangle(\mathbf{a})$ , ainsi que celle de  $\langle n_{\text{NTC}} \rangle^{\text{prob}}(\mathbf{a})$ . La valeur de densité est de l'ordre de grandeur qui caractérise une couche mince  $e_{\text{Co}} = 1$  nm non structurée et décrit également les motifs de largeur  $a \geq 10$   $\mu\text{m}$ . Un résultat remarquable est l'évolution similaire des deux grandeurs représentées, sur la gamme étudiée. Néanmoins, il existe un écart significatif entre les valeurs expérimentales et théoriques, pour  $d = 50$  nm. Parce que cette donnée expérimentale correspond à l'observation d'un unique réseau, nous ne pouvons pas considérer ce fait comme significatif. En conséquence, nous déduisons que la croissance de NTC sur les motifs suit un comportement proche d'une croissance aléatoire : le rendement par motif correspond à une densité de NTC indépendante de la dimension  $a$  du motif, déterminée par les performances catalytiques intrinsèques du dépôt de cobalt. Déduction peut être faite que la structuration du film de cobalt n'affecte pas sensiblement les phénomènes principaux mis en jeu dans la synthèse de NTC :

- formation des NP de cobalt. Il apparaît donc que structuration de la couche mince jusqu'à la dimension de 50 nm provoque une modification de la distribution en taille de NP dont les effets sur la formation de NTC de sont pas significatifs. On peut expliquer ceci par le fait que le diamètre des NP demeure compris entre 10 et 50 nm.
- rapport entre la vitesse globale de formation de NTC et les vitesses d'approvisionnement et d'évacuation, à l'échelle locale, des espèces réactives et produites.

Dans ce cadre, on prévoit un rendement  $n_{\text{NTC}}$  égal à l'unité pour une dimension  $a$  égale à la valeur  $a_c$  comprise approximativement entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ , comme suggéré sur la Figure



IV.21 c.

Le caractère aléatoire est à l'origine de l'hétérogénéité importante des du nombre de NTC par motif lorsque  $a \leq a_c$ .

L'objectif de notre procédé vise : (1) la croissance d'un unique NTC par motif, de manière homogène au sein d'un réseau ; (2) des réseaux globalement denses. Ces deux critères impliquent une valeur de  $a$  minimale. En ce qui concerne la première condition, il s'agit de contrôler la formation d'une unique NP catalytique active par motif. D'après nos résultats, il semble impératif de développer une voie de structuration ultime par lift-off, afin de limiter la taille des NP au diamètre des NTC désiré, soit 1 nm environ. On prévoit que le mode de croissance s'écartera du type aléatoire car les NP formées sur les motifs seront alors toutes aptes à être activées. La deuxième condition énoncée apparaît donc comme un corollaire de la première : un réseau dense nécessite une dimension de motif minimale ; celle-ci s'avère égale au diamètre des NTC.

***b) Formation de jonctions à base de NTC***

**Résultats et discussion**

Dans notre étude, il apparaît de manière nette que le nombre de ces jonctions formées de NTC entre motifs devient négligeable (c'est-à-dire inférieur à 20 pour 100 paires de motifs) dès que la taille des motifs  $a$  est inférieure ou égale à 1  $\mu\text{m}$ , quelque soit la distance intermotif  $d$ . En revanche, des jonctions entre motifs premiers voisins semblent se créer spontanément entre les motifs de NTC, pour  $a \geq 10 \mu\text{m}$ .

En particulier, pour la valeur de  $a$  fixée à 10  $\mu\text{m}$ , l'observation au MEB met en évidence la dépendance du nombre de jonctions moyen par paire de motif, qui est noté  $\langle n_{\text{jonction}} \rangle$ , en fonction de la distance intermotif  $d$  du réseau :  $\langle n_{\text{jonction}} \rangle$  augmente lorsque  $d$  diminue, et atteint une valeur proche de l'unité pour une valeur de  $d$  proche de 5  $\mu\text{m}$ , soit la moitié de la longueur moyenne des NTC, comme l'illustre le Tableau IV.9 (p. 195).

Dans les conditions de formation de NTC, il s'avère donc que la formation de jonctions requiert :

1. une taille de motifs  $a$  strictement supérieure à 1  $\mu\text{m}$  ;
2. une distance intermotif  $d$  de l'ordre de la longueur moyenne des NTC,  $\langle L \rangle$  : en particulier  $\langle n_{\text{jonction}} \rangle = 1$  pour  $d = \langle L \rangle / 2$ .

Tableau IV.9 : Evolution du nombre de jonctions de NTC  $\langle n_{\text{jonction}} \rangle$  formées entre motifs premiers voisins en fonction de  $d$ , pour  $a = 10 \mu\text{m}$ .

Distance intermotif $d$ ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de jonctions par paire motif $\langle n_{\text{jonction}} \rangle$
10	0,3
5	1,0
1	10,2

D'après nos observations, le processus de formation de jonctions par NTC entre motifs, il s'avère que ce processus dépend donc étroitement de la dimension des réseaux de motifs. En effet, on observe, pour la gamme de distance  $d$  étudiée, que le nombre de jonctions formées  $\langle n_{\text{jonction}} \rangle$  est important pour les motifs de dimension  $a = 10 \mu\text{m}$ , mais demeure négligeable pour  $a = 1 \mu\text{m}$ . Le nombre de jonctions augmente donc lorsque  $a$  augmente entre 1 et  $10 \mu\text{m}$ . Deux paramètres doivent être considérés dans la formation de jonctions par de NTC de longueur moyenne des NTC  $\langle L \rangle \approx 10 \mu\text{m}$  :

- d'une part, la probabilité qu'un NTC émerge d'un motif tend à diminuer lorsque la dimension  $a$  du motif augmente, non seulement pour une simple raison géométrique (le rapport  $\langle L \rangle / a$  diminue) mais également à cause de l'enchevêtrement des NTC.
- d'autre part, le nombre de NTC présents sur un motif  $n_{\text{NTC}}$  augmente selon  $a^2$ .

Nous en déduisons donc que le paramètre déterminant pour la probabilité de formation de jonctions est plutôt la quantité de NTC produits par motifs, c'est-à-dire  $n_{\text{NTC}}$ . Ce résultat signifie que lorsque  $a$  augmente, l'émergence des NTC hors des motifs est plus favorisée que leur enchevêtrement, bien que l'enchevêtrement soit un phénomène qui augmente également avec  $n_{\text{NTC}}$  ( $\propto a^2$ ). Ces NTC émergeant des motifs peuvent alors potentiellement intervenir dans la formation de jonctions.

En outre, la grandeur  $n_{\text{NTC}}$  doit aussi être considérée comme indicateur du nombre de NTC voisins. Or, on doit considérer que la formation de liaisons de type van der Waals entre NTC joue un rôle important dans la fixation des extrémités libres des NTC émergeant au niveau des motifs voisins : autrement dit, plus  $a$  augmente, plus il y a des probabilités que les segments de NTC émergeant se fixent aux motifs de NTC voisins.

D'après les faits expérimentaux, on note également que la probabilité de former des jonctions semble augmenter lorsque la distance intermotif  $d$  diminue. Ceci peut être expliqué par un simple argument de géométrie : plus la distance  $d$  est inférieure à la longueur moyenne des NTC qui émergent des motifs, plus la formation de jonctions est favorisée.

### ***c) Conclusions***

L'étude réalisée sur la croissance localisée dans des conditions données de CCVD met en évidence l'existence d'une croissance aléatoire sur les motifs catalytiques. Ainsi, la quantité de NTC produite par motifs de dépôt de cobalt d'épaisseur nominale égale à 1 nm est indépendante de la structuration de la couche mince de cobalt. Expérimentalement, on déduit que les motifs d'une largeur  $a$  égale à 1 - 2  $\mu\text{m}$  sont aptes à produire chacun *en moyenne* un NTC unique. Cependant, seule une faible fraction de NP formées, de diamètre variable, donnent naissance à des NTC, dans les conditions de CCVD choisies. Le traitement de CCVD devra être optimisé de manière à augmenter le rendement des NP et contrôler ainsi précisément le rendement de NTC par motif. Dans ce cadre, la croissance localisée contrôlée exige la nanostructuration de motif jusqu'à l'échelle de la NP.

La réalisation de jonctions n'est possible que pour une distance de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  en moyenne, ce qui correspond à la longueur moyenne de NTC. Il apparaît relativement aisé de réaliser des connexions multiples à partir de motifs de taille supérieure ou égale à 10  $\mu\text{m}$  de côté mais la jonction par un NTC unique (impliquant des motifs de plus petite taille) demeure non contrôlée.

### **IV. 2. 2. 2. Organisation de NTC**

Nous considérerons dans cette partie les interactions existant entre les NTC et leur environnement au cours de leur croissance, et leurs effets sur le processus d'organisation des NTC. Les forces mises en jeu sont principalement les interactions de courte portée (NTC-NTC, NTC-substrat), en présence des fluctuations thermiques : nous présentons en Annexes I les modèles théoriques proposés pour décrire les phénomènes impliqués dans notre étude.

La stratégie pour mettre évidence les effets des interactions consistera tout d'abord à étudier des faibles populations de NTC, à l'état individuel, et susceptibles d'interagir entre eux. Ensuite, notre intérêt portera sur des populations de NTC suspendus, produits grâce au choix adéquat de l'architecture du substrat.

#### ***a) Croissance localisée de NTC individuels***

Le but consiste ici à produire par croissance localisée des NTC en nombre réduit à proximité les uns des autres, afin d'obtenir des objets individuels et de mettre en évidence les phénomènes fondamentaux qui sont impliqués dans la formation de NTC sur un substrat. En conséquence, la structuration du catalyseur vise à produire des domaines de dimension caractéristique nanométrique.

La structuration du dépôt de cobalt  $e_{\text{Co}} = 1$  nm est effectuée par lithographie

électronique, suivant le protocole précédemment exposé. Les motifs fabriqués sont des paires de lignes de longueur  $L$  égale à 5 ou 10  $\mu\text{m}$ , de largeur  $I$  fixée à 100 ou 500 nm et de période  $d$  égale à 100 nm, 500 nm, ou 4  $\mu\text{m}$ .

Les substrats préparés sont soumis au traitement de CCVD  $t_p - 30$  suivant, qui correspond aux conditions optimales déterminées en partie IV.1.2.2 :

Tableau IV.10 : description du traitement de CCVD  $t_p-30$ .

Référence	Montée	Palier	Descente
$t_p - 30$	1200°C/h, Ar 10L/h	850°C, 30 min, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 15L/h,	600°C/h, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 15L/h

## Résultats

Sur les paires de lignes ( $L = 5 \mu\text{m}$ ,  $I = 500 \text{ nm}$ ), avec une période de 4 ou 10  $\mu\text{m}$  (Figure IV.22, a et b), on peut noter la présence de NTC majoritairement rectilignes, dont la longueur peut dépasser 5  $\mu\text{m}$ . Le nombre de NTC par motif oscille entre 6 et 10 environ, ce qui correspond à une densité de l'ordre de 2 - 4 NTC/ $\mu\text{m}^2$ , comparable au résultat obtenu sur couche mince (IV. 1. 2. 2). Les éventuels contacts entre NTC sont essentiellement ponctuels : on considère donc que les NTC sont relativement individuels. Les NTCs sont orientés suivant des directions indépendantes de l'axe du motif catalytique, comme l'illustre bien la Figure IV.22 a.

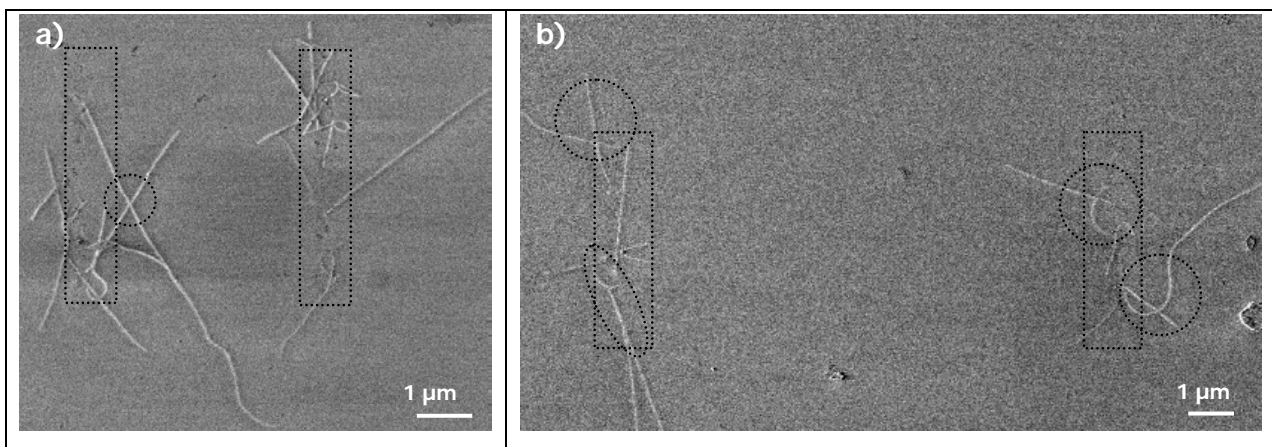


Figure IV.22 : Images MEB (1 kV) de NTC formés par CCVD (traitement  $t_p-30$ ) à partir de motifs (indiqués par les rectangles) de cobalt ( $e_{Co} = 1 \text{ nm}$ ) : a)  $I = 500 \text{ nm}$ ,  $d = 4 \mu\text{m}$  ; b)  $I = 500 \text{ nm}$ ,  $d = 10 \mu\text{m}$ . Les ellipses et les cercles désignent respectivement les segments de faisceaux et les croisements ponctuels.

Sur la Figure IV.22 b, les cas observés sont globalement comparables aux précédents.

Toutefois, on relève également la présence d'un court segment de faisceau, d'une longueur de 1  $\mu\text{m}$ , formé à partir de deux NTC ayant des origines voisines (distance estimée inférieure à 50 nm). La formation de segments de faisceau sur une partie limitée de la longueur des NTC a également été observée sur d'autres motifs, à de rares occasions (résultat non montré).

Sur la paire de lignes ( $L = 10 \mu\text{m}$ ,  $I = 100 \text{ nm}$ ,  $d = 500 \text{ nm}$ ) présentée en Figure IV.23 a, la croissance de NTC est possible avec hétérogénéité d'un motif à l'autre. La densité de NTC évaluée sur les motifs oscille ici entre 4 et 14 NTC/ $\mu\text{m}^2$ , ce qui constitue une gamme de valeur sensiblement supérieure au cas précédent. On note la présence de NTC majoritairement curvilignes, de longueur comprise entre moins de 2  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  environ. Les zones de contact entre NTC sont ici aussi essentiellement ponctuelles : les NTC sont donc considérés comme relativement individuels. L'orientation adoptée par des NTC s'avère généralement aléatoire ; on notera toutefois l'alignement d'un NTC selon l'axe d'une ligne de cobalt (exemple en Figure IV.23 a, flèche en pointillés). Il faut également remarquer que deux NTC rectilignes d'origines voisines (distance inférieure à 100 nm) croissent dans des directions indépendantes (indiqués par des flèches en Figure IV.23 a). Peu de NTC sont rectilignes ; en effet, de nombreux NTC forment des courbures à proximité immédiate leur origine, qui sont essentiellement situées dans le plan du substrat. Toutefois, sur la Figure IV.23 b, on observe une configuration différent pour un NTC isolé : le mode d'imagerie à basse tension met sans ambiguïté en évidence, par le rétrécissement du diamètre apparent du NTC, une courbure hors du plan du substrat.

Sur les autres motifs voisins identiques, la croissance aléatoire se caractérise par un rendement singulièrement hétérogène sur les motifs présentés en Figure IV.23 c, de sorte que certains NTC (longueur comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ ) apparaissent uniques et isolés. L'agrandissement présenté en Figure IV.23 d sur le NTC long de 10  $\mu\text{m}$  met en évidence l'origine de l'objet. Le mode d'imagerie MEB met en évidence, par la variation du diamètre apparent du NTC, une courbure du NTC dans le plan vertical qui est amorcée dès la base. De plus, on note une courbure à 90° sur une partie du NTC en contact avec le substrat : ceci peut-être dû à la présence de défauts (au sein du NTC ou du substrat), ou à la déformation du NTC.

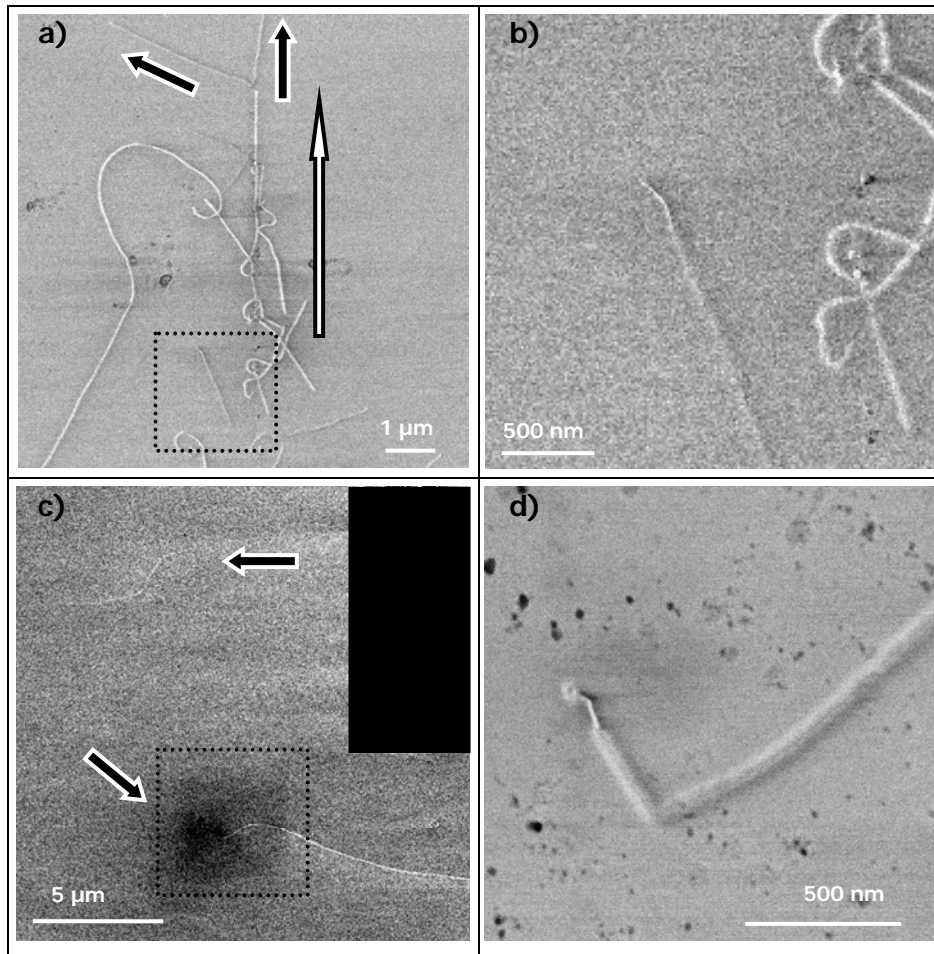


Figure IV.23 : Images MEB (1 kV) de NTC formés par CCVD (traitement  $t_p$ -30) à partir de motifs de cobalt ( $e_{Co} = 1$  nm) : a) motifs ( $l = 100$  nm,  $d = 100$  nm) ; b) agrandissement de la zone encadrée en pointillés en (a). L'orientation de la ligne est indiquée par une flèche blanche, les flèches noires indique des NTC rectilignes. c) Motifs ( $l = 100$  nm,  $d = 100$  nm) sur lesquels les NTC apparaissent isolés (indiqués par des flèches noires) ; d) agrandissement de la zone encadrée en pointillés en (c).

## Discussion

Les NTC formés à partir des lignes catalytiques présentent des caractéristiques semblables : rectilignes ou non, leur longueur peut atteindre 10  $\mu$ m. De plus, l'enchevêtrement des NTC est faible de sorte qu'ils sont majoritairement individuels, voire isolés. De plus, les faits expérimentaux réunis apportent des informations sur le schéma de croissance de NTC à la surface du substrat  $SiO_2/Si$ , qui est directement liée à leur organisation finale.

*Schéma de croissance*

Tout d'abord, on doit noter la configuration de nombreux NTC qui sont fortement courbés principalement à proximité immédiate de leur origine (Figure IV.24 a). Ce cas doit être comparé au modèle « hook-root » proposé par Radu *et al.*<sup>185</sup>. Selon ces auteurs, les NTC croissent hors de portée du substrat dans un premier temps. A une certaine étape de leur croissance, les NTC sont amenés au contact de la surface du substrat, en subissant une déformation (courbure) près de leur origine ; cette configuration est stabilisée par les fortes interactions existant entre le NTC et le substrat. De plus, les extrémités des NTC sont éventuellement orientées sous l'action d'une force déterminée (champ électrique ou flux de gaz).

Un schéma de croissance hors du plan du substrat est également suggéré par l'observation de NTC dont l'axe à leur origine est contenu dans un plan quasi-perpendiculaire à celui de la surface du substrat (Figure IV.24 b). Ainsi, les NTC présentent une région courbée au voisinage de leur origine qui n'est pas en contact avec le substrat ; le contact du NTC - substrat n'est réalisé qu'à partir d'une certaine distance de l'origine du NTC. Ce fait expérimental est conforme aux observations de l'équipe de Dai<sup>178</sup> : pour expliquer les différents angles défini par l'axe du NTC à son origine et le plan du substrat, les auteurs suggèrent que les configurations NP - substrat varient d'un cas à l'autre, à cause notamment de la rugosité de surface du substrat.

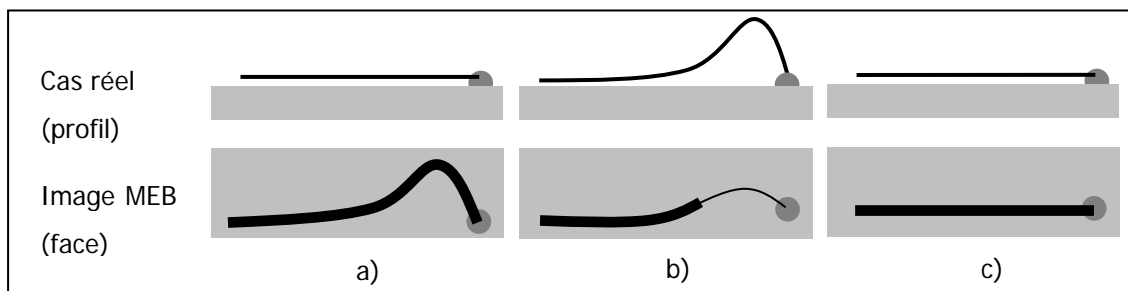


Figure IV.24 : Schémas des diverses configurations des NTC à la surface du substrat et des observations réalisées par MEB : a) NTC avec une courbure à son origine située dans le plan du substrat ; b) NTC hors du plan du substrat, avec une courbure à son origine ; c) NTC rectiligne dans le plan du substrat. Les NTC apparaissent clairs sur un substrat sombre en imagerie MEB.

Toutefois, la présence de courbures hors-plan n'est pas systématiquement observée, en particulier dans le cas de NTC visiblement rectilignes (Figure IV.24 c). On peut supposer que ces configurations sont susceptibles d'échapper à la caractérisation si leur extension spatiale est inférieure à la distance de résolution définie pour les conditions d'observation des NTC

(50 nm environ) : en effet, certaines observations montrent que les courbures sont peu étendues spatialement. Néanmoins, nous ne pouvons donc pas écarter la possibilité d'une croissance de NTC en contact avec le substrat dès le début de sa croissance, conformément aux observations de Dai<sup>178</sup> ou de Liu<sup>175</sup>. Cette situation s'avère hautement probable, en raison de l'ordre de grandeur élevée des interactions de van der Waals entre le NTC et le substrat. Il faut alors souligner que la croissance d'un NTC en contact avec le substrat peut contribuer à diminuer sa vitesse de croissance, d'après les travaux de l'équipe de Liu<sup>175</sup>. Nos résultats ne permettent pas d'utiliser cet argument dans la mesure où il ne semble pas exister de corrélation entre la croissance des NTC au contact du substrat (absence apparente de boucle à l'origine) et leur longueur.

D'après nos remarques, nous pouvons donc proposer deux schémas de croissance pour interpréter nos observations : d'une part le schéma de croissance de NTC au contact du substrat et d'autre part le schéma de croissance « libre » des NTC sur substrat. Ce dernier schéma peut être divisé en deux étapes :

1. dans les premiers stades de la croissance, le NTC s'allonge suivant un axe hors du plan du substrat avec mouvement vibratoire à cause des fluctuations thermiques ;
2. pour une certaine longueur atteinte et une configuration favorable du NTC, le NTC tend à entrer en contact avec le substrat, dès que les interactions de courte portée prédominent vis-à-vis de la déformation du NTC. La croissance se poursuit éventuellement sa croissance au contact du substrat.

Ce modèle implique un ancrage fixe des NTC aux NP, apte à imposer une direction à l'axe des NTC à leur origine.

#### *Organisation des NTC*

Le schéma de croissance des NTC apparaît complexe, avec deux chemins possibles : la croissance avec ou sans contact avec le substrat.

Dans le cas de la croissance au contact du substrat, la mobilité des NTC est limitée en raison de la forte adhésion au substrat. La rencontre de plusieurs NTC, et la formation subséquente de faisceaux, apparaissent donc comme des phénomènes peu probables.

En revanche, dans le cadre d'une croissance « libre », le mouvement vibratoire des NTC paraît favorable à la rencontre des NTC. Les interactions de courte portée échangées entre NTC ainsi que la gêne stérique constituent alors les facteurs d'enchevêtrement ou de formation de faisceaux. Toutefois, d'après nos observations, il semble que dans ces conditions la formation de faisceaux soit peu favorisée également. Pour les densités de NTC



étudiées, les contacts qui sont observés sont essentiellement de type ponctuel (énergie d'interaction de l'ordre de quelques eV, cf. Annexes I. 2) et les structures observées de type faisceau s'étendent sur de faibles longueurs de NTC.

Bien que la densité surfacique de NTC soit de l'ordre de  $1 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$ , la nanostructuration a pour effet de conduire à une densité effective plus faible à l'échelle locale. Compte tenu de cette densité effective relativement faible, nous pouvons en déduire deux explications possibles pour expliquer l'organisation des NTC : la faible mobilité des NTC ou les configurations défavorables sur un plan énergétique.

Ainsi, d'une part, il est possible que la probabilité de rencontre des NTC au cours de leur mouvement vibratoire respectif soit faible pour la densité donnée : soit (i) le mouvement vibratoire des NTC, avant l'adhésion au substrat, est de faible amplitude  $\sigma$  car elle concerne des segments de NTC courts ( $\sigma < 200 \text{ nm}$  pour une longueur de  $1 \mu\text{m}$ ), aux premiers stades de la croissance ; soit (ii) la croissance non-simultanée des NTC, qui correspond à des étapes de mobilité (absence de contact avec le substrat) réalisées à des instants différents pour les NTC.

D'autre part, la formation de faisceaux est susceptible d'être défavorisée malgré la forte énergie d'interaction mise en jeu entre les NTC au sein de faisceaux ( $\sim 1 \text{ eV/nm}$ ) car l'énergie de barrière mise en jeu n'est pas franchie. Nos observations démontrent à ce sujet qu'il existe des facteurs à l'origine de la rupture de structure de type faisceau : la cause la plus probable est la présence de défauts, intrinsèques aux NTC ou dus aux imperfections de la surface du substrat ; ces défauts associeraient alors à la formation de faisceaux un coût énergétique (principalement de déformation) trop élevé.

On prévoit ainsi que la formation de faisceaux est d'autant plus favorisée que la densité de NTC est élevée : les NTC ont alors de moins fortes probabilités de rencontrer la surface du substrat plutôt que les NTC voisins. Ceci est conforme aux travaux de Iijima<sup>172</sup>, qui démontrent qu'une très forte densité de NTC promeut une structure verticale de type « forêt », au sein de laquelle les liaisons de van der Waals entre NTC prédominent.

### **Conclusion**

La croissance localisée sur des lignes de cobalt ( $e_{\text{Co}} = 1 \text{ nm}$ ) de largeur fixée à 100 ou 500 nm conduit principalement à des NTC individuels, d'une longueur qui peut atteindre  $10 \mu\text{m}$ .

D'après nos observations, nous mettons en évidence l'existence d'un schéma de croissance dite « libre » selon lequel les NTC croissent hors du plan du substrat dans une première étape de leur formation, puis entrent finalement en contact avec le substrat. Ce

schéma se caractérise par la présence d'une région courbée au sein des NTC, au voisinage de leur origine, qui peut se situer dans un plan parallèle ou non au plan du substrat. Toutefois, les faits expérimentaux suggèrent également un schéma de croissance avec contact du NTC sur le substrat.

Pour les systèmes de NTC étudiés, la densité surfacique de NTC est modérée par la nanostructuration. Il apparaît alors que les interactions de courte portée entre NTC ne constituent pas des facteurs déterminants au cours de la croissance des NTC, en ce qui concerne leur organisation. En effet, il apparaît que les NTC forment rarement des structures de type faisceaux : la formation de liaisons entre NTC semble limitée à des contacts ponctuels. En conséquence, l'interaction avec le substrat apparaît comme le facteur prédominant. Dans ce cadre, aucune direction de croissance privilégiée n'est ainsi adoptée par les NTC.

### ***b) Croissance de NTC suspendus***

Dans cette partie, nous tentons de nous affranchir de l'influence du substrat afin d'étudier plus finement l'interaction entre NTC. L'étude consiste ainsi à réaliser la synthèse de NTC suspendus

Dans ce but, nous employons les substrats fabriqués par M. Sagnes<sup>242</sup>. Un substrat consiste en une plaquette de silicium recouverte d'une bicouche  $\text{Si}_3\text{N}_4(50\text{nm})/\text{SiO}_2(50\text{nm})$  déposée par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Ce substrat comporte une zone circulaire amincie (ou membrane) d'un diamètre de 40  $\mu\text{m}$  et de 100 nm d'épaisseur, qui a été réalisée par gravure ionique réactive avec le procédé Bosch<sup>242</sup> : la structure bicouche  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (50 nm)/ $\text{SiO}_2$  (50 nm) est essentielle pour assurer sa planéité (déformation maximale inférieure à 100 nm). Dans notre étude, des ouvertures sont pratiquées au sein de la membrane bicouche  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (50 nm)/ $\text{SiO}_2$  (50 nm), afin de produire des NTC suspendus.

La nature du substrat qui supporte le matériau catalytique est un paramètre important dans la croissance des NTC : les propriétés physiques de même que la réactivité du substrat peuvent modifier l'activité du catalyseur (en particulier l'inhibition du catalyseur de cobalt par formation de siliciures  $\text{CoSi}_x$ <sup>243</sup>). En conséquence, nous présenterons tout d'abord les travaux visant à vérifier la compatibilité d'un substrat du type  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  avec le dépôt de cobalt, dans la perspective de la croissance de NTC. Ensuite, seront décrits les résultats de croissance de NTC suspendus.

Afin d'étudier l'influence du substrat sur la formation et la structure des NTC, on pratique une membrane bicouche percée accidentellement : l'ouverture possède un diamètre

de 20  $\mu\text{m}$  environ qui est a priori supérieure à la longueur moyenne des NTC produits ; on prévoit donc que les NTC produits tendront à être suspendus avec une extrémité fixe.

Dans le but de produire des NTC suspendus fixés aux deux extrémités, nous avons également réalisé des ouvertures de dimensions contrôlées au sein des membranes. L'usinage des membranes a ainsi été réalisé par gravure selon la technique de lithographie par faisceau d'ion focalisé (FIB), dans le cadre d'une collaboration avec G. Benassayag, du laboratoire du Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales. Des réseaux 3x3 d'ouvertures de dimension  $a = 1 \mu\text{m}$  et de période  $p = 10 \mu\text{m}$ , ou  $a = 400 \text{ nm}$  et  $p = 3 \mu\text{m}$  sont ainsi disposées au sein des membranes.

Le dépôt de cobalt d'épaisseur  $e_{\text{Co}} = 1 \text{ nm}$  est réalisé par PECS sur la totalité de la surface des substrats  $\text{Si}_3\text{N}_4(50\text{nm})/\text{SiO}_2(50\text{nm})/\text{Si}$ . Le traitement de CCVD  $t_p-30$  (Tableau IV.11) est finalement appliqué aux échantillons préparés.

Tableau IV.11 : description du traitement de CCVD  $t_p-30$ .

Référence	Montée	Palier	Descente
$t_p-30$	1200°C/h, Ar 10L/h	850°C, 30 min, $\text{H}_2\text{-CH}_4$ (80%mol. $\text{CH}_4$ ), 15L/h	600°C/h, $\text{H}_2\text{-CH}_4$ (80%mol. $\text{CH}_4$ ), 15L/h

#### *Influence du substrat*

#### **Résultats**

La caractérisation MEB met en évidence la densité surfacique élevée de NTC formés sur le substrat  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , de l'ordre de 2 NTC/ $\mu\text{m}^2$ , pour une longueur moyenne de l'ordre de 10 – 20  $\mu\text{m}$  (Figure IV.25 a) : cette valeur est comparable, voire supérieure à celle qui est produite par un traitement de CCVD identique sur un échantillon standard  $\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si}$ . L'image MEB à basse résolution (Figure IV.25 b) montre l'ouverture réalisée au sein de la membrane : on déduit la présence de NTC grâce au contraste blanc caractéristique, par recoupement avec d'autres observations MEB haute résolution.

Par ailleurs, la microscopie électronique à transmission permet de caractériser les NTC qui sont suspendus au bord de l'ouverture de la membrane : parmi les NTC enchevêtrés présentés en Figure IV.25 c, on constate la présence de faisceaux, mise en évidence par un embranchement en Y. Sur la Figure IV.25 d, on note la présence de NTC isolés avec un diamètre de l'ordre de 3 nm et à faible nombre de parois (de type monoparoi ou biparoi). Les NP observées possèdent un diamètre compris entre 5 et 20 nm ; certaines NP, notamment celle d'un diamètre de 10 - 15 nm qui est présentée en Figure IV.25 d, sont entourées d'une coque graphitique à leur surface. Les NTC formés possèdent un diamètre strictement

inférieur à celui NP observées toutefois les résultats de l'étude par MET ne nous permettent pas d'établir de manière catégorique la relation entre NTC et NP.

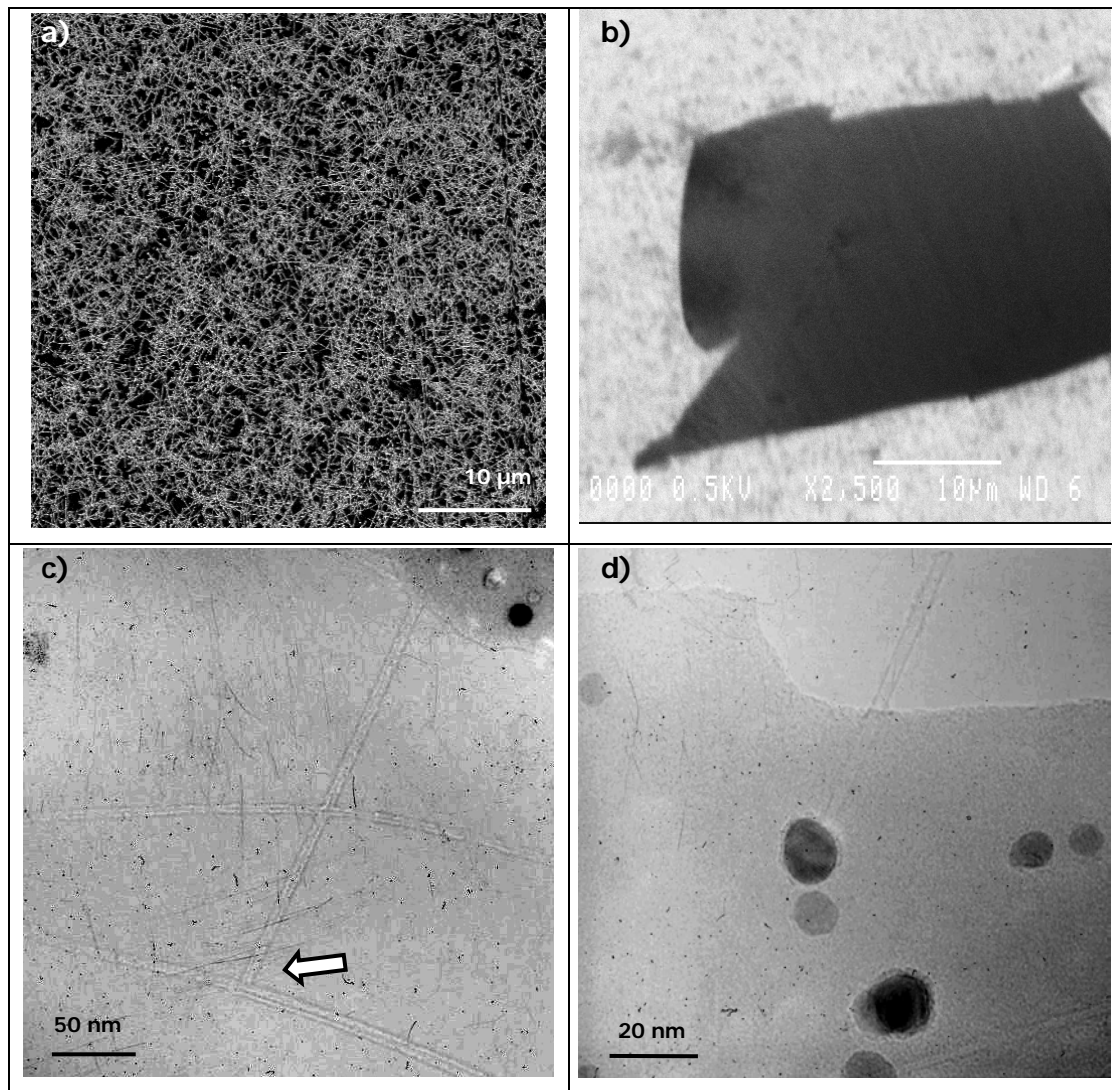


Figure IV.25 : NTC produits par CCVD ( $t_p=30$ ) à partir du dépôt de cobalt  $e_{Co} = 1$  nm sur substrat  $Si_3N_4/SiO_2/Si$  : images MEB de (a) zone non amincie ou (b) sur membrane percée (le contraste clair visible en sur l'image MEB basse résolution est dû à la présence de NTC). Images MET de NTC sur membrane percée : c) NTC dont faisceaux (embranchement en Y indiqué par une flèche) ; d) NTC monophaïes et NP catalytiques.

## Discussion

Nos observations montrent donc tout d'abord que le matériau  $Si_3N_4$  est stable dans nos conditions de CCVD : ceci se traduit essentiellement par le fait que la membrane bicouche conserve ses propriétés mécaniques caractéristiques, notamment sa planéité. Il s'avère également que le matériau  $Si_3N_4$  est compatible avec le cobalt au regard de l'activité

catalytique de ce dernier : ainsi les propriétés physiques (énergie de surface) tant que chimiques (absence de désactivation du catalyseur) du substrat permettent la formation de NP de cobalt qui sont aptes à favoriser la formation de NTC de faible diamètre. Les NP observées à la surface de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  après le traitement de CCVD présentent des caractéristiques comparables à celles qui sont formées à la surface de  $\text{SiO}_2$  : la gamme de diamètre des NP observées est comprise entre 5 et 20 nm ; l'encapsulation des NP est également mise en évidence. Il serait intéressant d'approfondir la question en réalisant une étude du mécanisme de formation des NP à partir de la couche mince de cobalt, en particulier de mettre en évidence ou non la réactivité du dépôt de cobalt avec le substrat selon le mode observé dans le cas du substrat  $\text{SiO}_2$ . Et, finalement, il est impératif de poursuivre l'étude microscopique afin d'élucider le schéma de croissance des NTC.

#### *Formation de NTC sur membranes percées*

### Résultats

La microscopie électronique à balayage met en évidence les caractéristiques de l'échantillon correspondant au réseau d'ouvertures ( $\mathbf{a} = 1 \mu\text{m}$  ;  $\mathbf{p} = 10 \mu\text{m}$ ) (Figure IV.26 a).

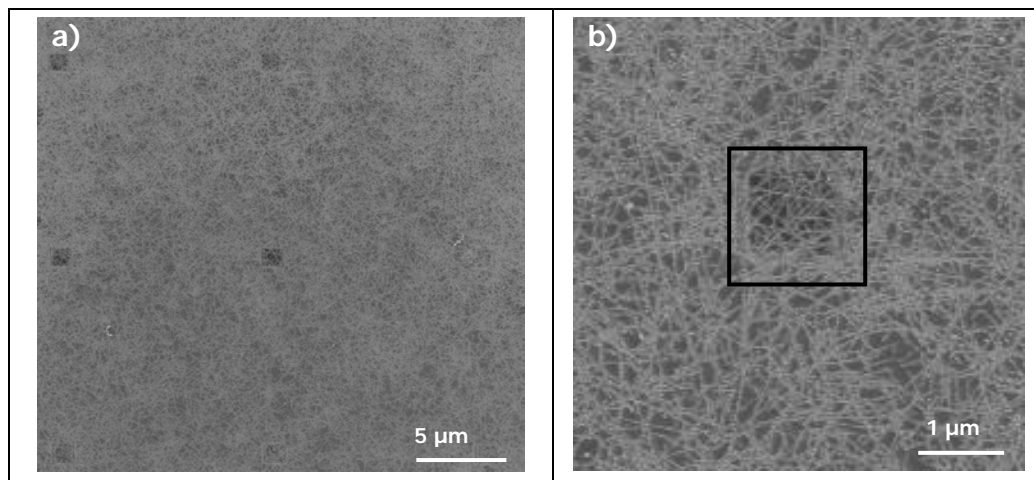


Figure IV.26 : Images MEB (1kV) de NTC formés par CCVD (traitement de  $t_p - 30$ ) à partir du dépôt de cobalt en couche mince  $e_{Co} = 1 \text{ nm}$  sur des membranes  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  percées en réseaux ( $\mathbf{a} = 1 \mu\text{m}$ ,  $\mathbf{p} = 10 \mu\text{m}$ ) : (a) vue globale ; (b) NTC suspendus sur une ouverture. (indiquée par carré).

Les NTC, d'une longueur moyenne estimée à  $10 \mu\text{m}$  sont visiblement enchevêtrés. La densité surfacique est évaluée à  $2\text{-}3 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$ . Les zones perforées de la membrane ne modifient pas sensiblement la densité surfacique locale : on observe ainsi de nombreux suspendus sur une aire de  $1 \mu\text{m}^2$  (Figure IV.26 b).

Dans le cas du réseau ( $a = 400 \text{ nm}$  ;  $p = 3 \text{ }\mu\text{m}$ ), la densité surfacique évaluée est comparable au cas précédent (Figure IV.27, a et b), de l'ordre de  $1 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$ . Le faible nombre de NTC suspendus permet d'étudier dans le détail leur organisation.

Sur la Figure IV.27 c, on observe des NTC, d'un diamètre fin (inférieur à  $5 \text{ nm}$ ), individuels ou en faisceaux, suspendus sur les ouvertures. On peut observer un faisceau d'un diamètre de  $10 \text{ nm}$  environ qui se forme au sein même d'une ouverture : il semble que les trois branches qui aboutissent à la formation de ce faisceau soient deux NTC et un faisceau déjà formé. Le rayon de courbure moyen d'un segment NTC (longueur  $\sim 300 \text{ nm}$ ) suggéré par les arcs de cercle est estimé à  $400 \text{ nm}$  environ ; un autre segment plus court ( $\sim 100 \text{ nm}$ ) se caractérise par un rayon de courbure moyen de  $100 \text{ nm}$ .

Les Figure IV.27 d et e mettent en évidence la formation de faisceaux à deux ou trois branches distinctes en bord d'ouverture : l'angle formé par les branches (NTC individuel ou faisceau préformé) est proche de  $90^\circ$ , ce qui correspond à de fortes déformations locales des NTC.

Il est également observé que des NTC (diamètre mesuré inférieur à  $5 \text{ nm}$ ) croisent d'autres NTC ou des faisceaux, dans un volume réduit de l'espace, sans appariement. En Figure IV.27 d, les NTC forment entre eux des angles de  $60^\circ$ , tandis qu'en Figure IV.27 e, le croisement entre des faisceaux et un NTC est réalisé à angle droit.

En Figure IV.27 f, peu de NTC sont dans la configuration suspendue : seuls quelques-uns sont distinctement visibles au niveaux angles de l'ouverture.

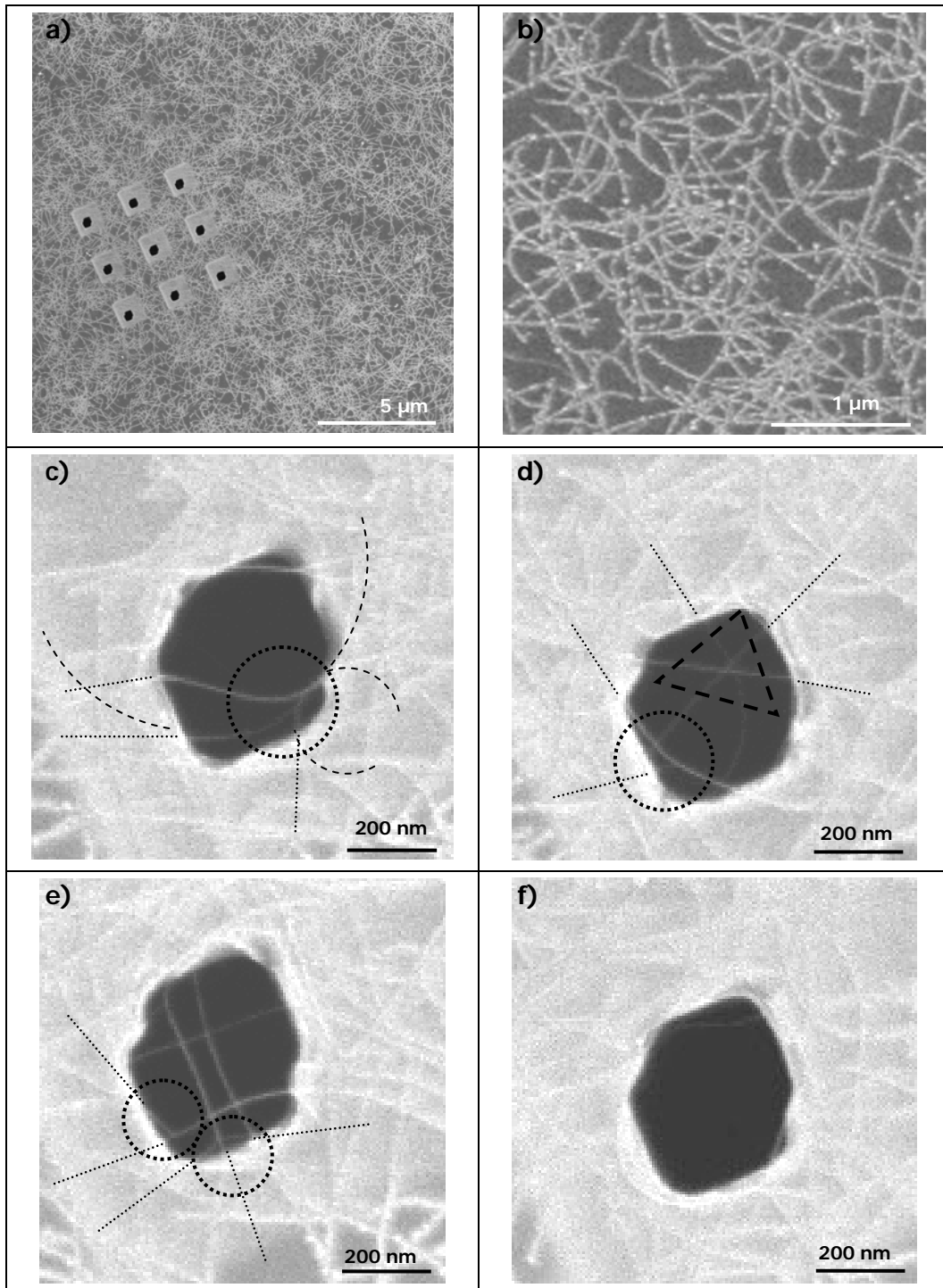


Figure IV.27 : Images MEB (1 kV) de NTC produits par CCVD (traitement de  $t_p - 30$ ) à partir du dépôt  $e_{Co} = 1$  nm, sur le substrat  $Si_3N_4/SiO_2$  à membranes percées : a) Vue globale ; b) NTC à la surface du substrat  $Si_3N_4/SiO_2$  ; c - e) NTC au sein du réseau d'ouvertures dans ( $a = 400$  nm,  $p = 3$   $\mu$ m). Explication des symboles : lignes pointillées = axe des NTC émergeant ; arcs de cercle hachurés = indication de la courbure d'un NTC ; cercles pointillés = faisceau ; triangles discontinus = intersection sans formation de faisceau.

## Discussion

Les faits expérimentaux permettent de traiter deux points : la répartition des NTC suspendus et leur organisation au sein des ouvertures.

### *Répartition des NTC*

De manière générale, les observations mettent en évidence la présence de nombreux NTC suspendus au niveau des ouvertures réalisées sur les membranes. La densité surfacique locale de NTC n'est donc pas sensiblement modifiée par l'absence de substrat : nous supposons que ceci est dû à la faible dimension de l'ouverture vis-à-vis de la densité surfacique de NTC d'une part, et de la longueur moyenne de NTC d'autre part. Il semble donc que malgré la forte énergie d'adhésion impliquée, la majorité des segments NTC n'adhèrent pas aux bords des ouvertures : ces segments parviennent ainsi à échapper à l'influence du substrat. Nous attribuons principalement ce fait au module d'Young élevé des NTC : ainsi la flexion à fort rayon de courbure (nécessaire pour l'adhésion aux bords) est particulièrement défavorisée, ce qui s'oppose à l'adhésion des NTC aux bords des ouvertures.

### *Organisation des NTC - formation de faisceaux*

Intéressons-nous à présent à l'organisation des NTC suspendus, en particulier à la formation de faisceaux, qui sera étudiée dans le cas des ouvertures de dimension  $a = 400$  nm.

On notera tout d'abord que les NTC échappent à l'interaction du substrat pour adopter la configuration suspendue, en dépit de la valeur de l'énergie d'adhésion NTC-substrat (1 eV/nm, cf. Annexes I. 2) et de la grande surface accessible du substrat. Nous devons supposer que ce fait est dû à la rigidité mécanique remarquable des NTC qui s'oppose aux déformations requises pour adhérer au substrat.

La formation de faisceaux au niveau même des ouvertures est un phénomène qui se produit très probablement au cours de la croissance. En effet, en raison de l'énergie d'adhésion élevée d'un NTC sur le substrat, nous estimons que la mobilité des segments de NTC est limitée à la surface du substrat : il est donc peut probable que les NTC se réorganisent après leur croissance, une fois au contact du substrat. Le schéma proposé pour la formation des faisceaux observés est donc le suivant : durant leur croissance, les NTC émergent du bord de l'ouverture en des points distincts, se rencontrent et s'apparient à l'état



suspendu (formation de faisceau), puis joignent finalement un bord d'ouverture en un point commun.

Les points d'émergence des NTC avant formation de faisceau peuvent être éloignés d'une distance qui atteint 200 nm sur les figures présentées (cf. Figure IV.27 c, par exemple). En l'absence de substrat, les NTC sont principalement soumis aux interactions de courte portée, de type van der Waals existant entre eux. Notons que l'énergie d'interaction internanotube de type de van der Waals est significative (comparativement à l'énergie thermique  $k_B.T \sim 100$  meV) pour une distance de séparation entre NTC typiquement inférieure à 30 nm, si l'on considère une longueur de segment de 100 nm environ et des diamètres de NTC  $\varnothing_{\text{NTC}} = 2$  nm (cf. Annexes I.2). Pour expliquer la formation des faisceaux observés en général, il est nécessaire d'invoquer un autre facteur à prendre en compte.

Considérons le mouvement de vibration des segments de NTC suspendus en cours de croissance : leur extrémité libre se fixe à un bord de l'ouverture lorsque la longueur du NTC est approximativement égale à la dimension  $a = 400$  nm. On supposera que le diamètre  $\varnothing_{\text{NTC}}$  des NTC est de l'ordre de 2 nm conformément à nos observations MET (cf. p. 205). L'amplitude de vibration des NTC augmente de 4 à 30 nm, lorsque la longueur de segment augmente de 100 à 400 nm, dans le cadre du modèle du levier à une extrémité libre (cf. Annexes I. 1). Ainsi, au cours de la croissance, l'amplitude de vibration augmente tandis que la croissance se déroule et, dans la configuration favorable, les NTC tendent à se rapprocher et à s'apparier.

Comparativement à la portée des interactions de van der Waals estimée ci-dessus ( $\sim 30$  nm), la contribution du mouvement vibratoire de chaque NTC s'avère importante pour la formation de faisceaux, avec une portée pouvant atteindre 60 nm pour deux NTC en vis-à-vis, dans certains cas. Le modèle que nous proposons est donc apte à justifier la formation de faisceau pour une distance de séparation de l'ordre de 100 nm.

Pour justifier la formation de faisceaux à partir de NTC séparés d'une distance entre points d'émergence supérieure à 100 nm, il faut invoquer les deux possibilités suivantes :

- les orientations respectives des NTC suspendus qui soient favorables à leur croisement spontané ;
- la présence de défauts au sein des NTC qui orientent finalement les NTC dans des configurations favorables.

L'énergie requise pour la déformation des NTC peut constituer un obstacle à la formation de faisceaux. Le calcul exact de cette énergie est non trivial car il présuppose de connaître la déformation des NTC à l'échelle nanométrique. On peut tenter d'estimer l'énergie de déformation élastique, qui est mise en jeu, en faisant l'hypothèse que le rayon de courbure est constant sur les NTC.

Ainsi, pour le segment *NTC1* de la Figure IV.27 c, de longueur égale à 300 nm, de rayon de courbure moyen estimée à 400 nm, on évalue cette énergie à 25 eV, pour NTC de diamètre égal à 2 nm. Dans ce cas-ci, l'énergie de liaisons de van der Waals entre des NTC (cf. Annexes I. 3), notée  $E_{\text{NTC-NTC}}$ , compense largement  $E_{\text{el}}$  :  $E_{\text{NTC-NTC}} \approx - 50$  eV pour un longueur de segment de faisceau estimée à 60 nm.

En revanche, pour le segment *NTC2* repéré sur la Figure IV.27c, on estime à 100 nm le rayon de courbure pour une longueur de segment de 200 nm environ : l'énergie de déformation élastique est alors supérieure à 200 eV. Dans ce cas, la valeur du rayon de courbure est proche du rayon de courbure critique  $r_c$  qui désigne le seuil pour une déformation élastique non-linéaire<sup>32</sup> :  $r_c = \varnothing_{\text{NTC}}^2/0,155$ , soit  $r_c = 25$  nm pour  $\varnothing_{\text{NTC}} = 2$  nm. Ainsi, le modèle ne s'accorde pas avec les faits expérimentaux : l'hypothèse d'un rayon de courbure uniforme tend donc à être invalidée. Dans ce cadre, il est envisageable que les énergies mises en jeu dans la formation de faisceaux entraîne la déformation non-linéaire sur un segment étroit de NTC (typiquement quelques dizaines de nm).

Notons que les faits expérimentaux montrent également qu'il est possible que les NTC se croisent sans former de faisceaux, dans des configurations pourtant favorables. La raison peut résider dans une valeur élevée de la barrière d'énergie (déformation du NTC défavorable, notamment). Toutefois, le schéma de croissance complexe des NTC peut expliquer ces configurations. En effet, dans le cadre d'une croissance « libre », il existe une probabilité que certains NTC entrent en contact avec le substrat, au terme de leur mouvement vibratoire, en fixant quasi-simultanément ses deux extrémités aux bords de l'ouverture : l'amplitude de vibration d'un segment de NTC fixé à ses deux extrémités étant limitée<sup>244</sup> (par ex. : < 3 nm pour une longueur de segment de 400 nm, pour  $\varnothing_{\text{NTC}} = 2$  nm), l'appariement avec d'autres NTC est alors moins favorisé.

L'étude de la production de NTC suspendus a été poursuivie en tentant de fabriquer par lithographie électronique des motifs de cobalt au bord d'ouvertures membranaires plus larges (5 et 10  $\mu\text{m}$ ), dans la perspective de la croissance localisée proprement dite. Le but ultime était d'évaluer précisément l'influence des distances de séparation entre segments de NTC

suspendus sur la formation de faisceaux. En raison de la fragilité des membranes, l'étape de lift-off est réalisée sans usage d'ultrasons. Dans ces conditions, la dissolution du masque de PMMA est incomplète : il semble qu'une partie du masque soit peu soluble dans le solvant, probablement à cause du traitement subi au cours du dépôt par pulvérisation ionique (bombardement par des atomes de cobalt et éventuellement par des ions argon). Ainsi, une partie du masque tend à se redéposer en film mince sur le substrat. Une étude a été engagée afin d'assister le départ de ce film sous l'effet d'un flux léger de solvant. Malheureusement, au stade de nos travaux, la fabrication de structures de cobalt aux bords d'ouvertures pratiquées dans une membrane demeure un problème technologique.

### ***c) Conclusions***

En utilisant le traitement de CCVD développé pour la croissance sur substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (montée sous argon, palier à  $850^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2\text{-CH}_4$ , 80%mol. de  $\text{CH}_4$ ), nous avons montré que le substrat de type  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  constitue également un support adéquat pour les NP catalytiques formées à partir d'un dépôt de cobalt d'une épaisseur nominale de 1 nm. Nous ne nous sommes pas penchés sur le mécanisme exact de formation des NP de cobalt qui conduit à la production de NTC de manière identique au système  $\text{Co}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Toutefois, d'après les observations sur une membrane  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  percée, il apparaît clairement que le support de type  $\text{Si}_3\text{N}_4$  peut être employé pour la croissance de NTC de carbone d'un diamètre inférieur ou égal à 2 nm, probablement monoparois ou biparois.

La synthèse de NTC a également été réalisée sur une membrane  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  usinée par FIB afin d'y pratiquer des réseaux d'ouvertures larges de 400 nm ou 1  $\mu\text{m}$ . Nous avons ainsi démontré que la croissance de NTC suspendus est possible sur ces ouvertures. Il s'avère donc que les NTC sont aptes à échapper à l'attraction du substrat.

Pour les dimensions d'ouvertures impliquées, la densité surfacique de NTC suspendus n'est pas sensiblement modifiée. De plus, les NTC suspendus tendent à former des faisceaux en cours de croissance, bien que leurs points d'émergence respectifs soient séparés d'une distance qui peut atteindre 200 nm. Pour une distance de séparation allant jusqu'à 100 nm, il est possible d'attribuer en partie la formation de faisceaux aux interactions de van der Waals mais également au mouvement vibratoire des NTC dû aux fluctuations thermiques. L'appariement de NTC pour des distances de séparation supérieures semble dû à la variété des configurations de NTC. Il est difficile d'estimer les énergies de déformations élastiques de NTC impliquées dans les processus observés, toutefois les résultats suggèrent que la formation de faisceaux est apte à provoquer des déformations non-linéaires au sein des NTC.

### IV. 2. 3. Intégration de NTC isolés

L'objectif principal est ici la localisation de NTC individuels en des sites spécifiques, dans la perspective d'intégration au sein de circuits de nanoélectronique.

Ce projet précis exige de développer l'*accessibilité* des NTC émergeant des motifs catalytiques. L'accessibilité repose essentiellement sur trois paramètres : la longueur et le nombre de segments de NTC émergeant des motifs, ainsi que leur longueur exploitable pour l'application. Dans la mesure où les NTC sont connectés après la croissance localisée, l'orientation des NTC vis-à-vis de l'architecture globale ne représente pas dans notre contexte un paramètre essentiel.

Les travaux décrits porteront tout d'abord sur l'optimisation de l'accessibilité des NTC, par le choix de la géométrie des motifs catalytiques. Puis nous présenterons les essais réalisés pour localiser les NTC vis-à-vis de microélectrodes métalliques, dans la perspective de fabriquer un dispositif de nanoélectronique. Enfin, nous emploierons le mode de caractérisation des NTC par EFM, qui permet d'évaluer leur nature isolée ou non, dans la perspective de nanoélectronique.

#### IV. 2. 3. 1. Localisation et accessibilité de NTC individuels

Les substrats employés sont des plaquettes de silicium oxydé  $\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si}$  dotées de motifs d'alignement, dont la fabrication a été réalisée par M. Sagnes<sup>242</sup>. Il est ainsi possible d'ajuster la position de motifs catalytiques au voisinage de microélectrodes métalliques 5 nm Ti + 20 nm Au fabriquées par photolithographie UV. Un protocole d'alignement sur les repères Au/Ti est appliqué afin de réaliser l'insolation en des positions précises sur les substrats (cf. Annexes F.1).

Deux types de motifs catalytiques ( $e_{\text{Co}} = 1 \text{ nm}$ ) sont fabriqués par lithographie électronique, en utilisant le protocole avec alignement décrit en partie IV. 2. 2. 2. b) :

- des paires de triangles isocèles, de base  $\mathbf{b} = 5 \mu\text{m}$  ; d'angle au sommet  $\theta = 30^\circ$  ; de période  $\mathbf{d} = 5$  et  $10 \mu\text{m}$ . Dans ce cas, on notera que l'augmentation du rapport périmètre/aire est de l'ordre de 50%, par comparaison à un carré.
- des paires de triangles isocèles rectangles de base  $\mathbf{b} = 3$  ou  $5 \mu\text{m}$  (augmentation du rapport périmètre/aire égale à 20%)° ; de période  $\mathbf{d} = 10 \mu\text{m}$ .

Le traitement de CCVD  $t_p$ -30 est choisi pour synthétiser les NTC.

Tableau IV.12 : description du traitement de CCVD  $t_p$ -30.

Référence	Montée	Palier	Descente
$t_p$ - 30	1200°C/h, Ar 10L/h	850°C, , 30 min, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 15L/h	600°C/h, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 15L/h

## Résultats

La notation [ $L_s$ ,  $n_s$ ] désignent la longueur maximale des segments de NTC émergent d'un motif, et le nombre de segments possédant cette longueur  $L_s$ . De plus, nous proposons de définir la longueur exploitable des segments de NTC, dans la perspective d'une application en nanoélectronique : cette grandeur, notée  $L_{ex}$ , désigne la longueur de segment sans intersection avec d'autres NTC, à partir de l'extrémité libre du NTC considéré. On considère que plus le rapport  $L_{ex}/L_s$  est élevé plus le caractère *isolé* d'un NTC est important.

Les motifs triangulaires [ $b= 5 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 30^\circ$ ] produisent des NTC avec une densité  $\rho_{NTC}$  de l'ordre de 1 NTC/ $\mu\text{m}^2$  (Figure IV.28). En revanche, on devine au sein des motifs un net enchevêtrement des NTC, en nombre estimé à 50 environ. Ces NTC sont orientés aléatoirement vis-à-vis des motifs.

Sur la Figure IV.28 a, il apparaît que les segments de NTC relativement longs émergent des côtés des motifs. Les deux motifs se caractérisent par les couples [ $L_s$ ,  $n_s$ ] suivants : [12  $\mu\text{m}$ , 1] et [5  $\mu\text{m}$ , 2].

La longueur exploitable varie d'un motif à l'autre, en raison de l'enchevêtrement. Dans un cas (Figure IV.28 a, motif de gauche) on a égalité :  $L_{ex} = L_s=12 \mu\text{m}$  ; en revanche, dans l'autre cas, on constate que la grandeur  $L_{ex}$  (3  $\mu\text{m}$ ) sur un NTC peut être sensiblement inférieure à  $L_s$  (5  $\mu\text{m}$ ).

Les motifs présentés en Figure IV.28 b se caractérisent par les grandeurs [ $L_s$ ,  $n_s$ ] : [6  $\mu\text{m}$ , 1] et [9  $\mu\text{m}$ , 2]. Sur les deux motifs, la longueur exploitable  $L_{ex}$  est sensiblement égale à  $L_s$ . De plus, on observe nettement que le motif présenté à droite sur l'image que les segments de NTC émergent préférentiellement du sommet le plus aigu du triangle, contrairement aux autres motifs semblables qui ont été décrits.

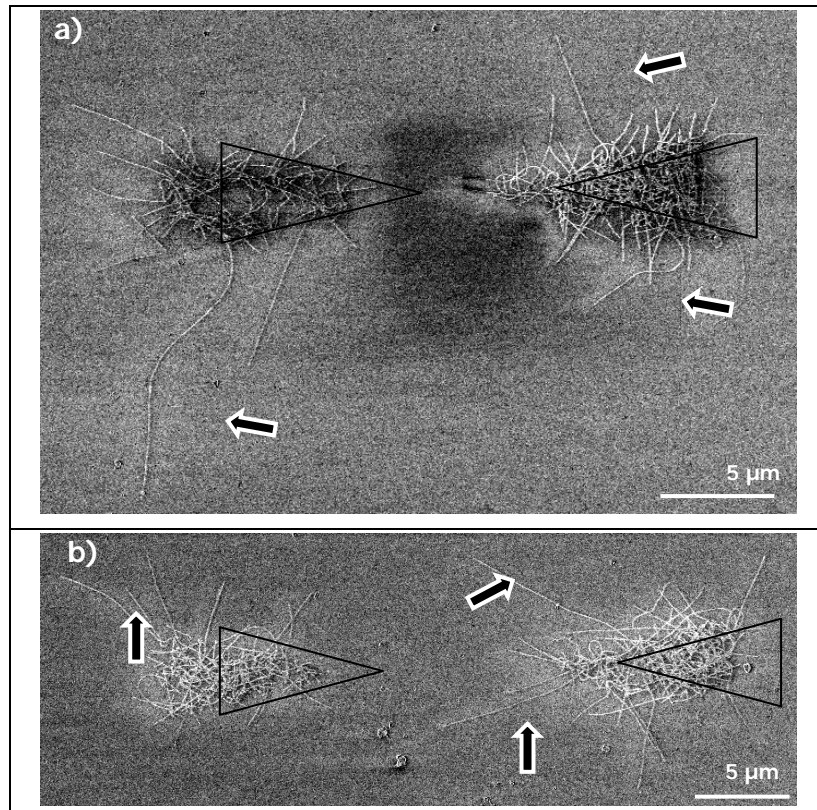


Figure IV.28 : a, b) Images MEB (1 kV) de NTC produits par CCVD (traitement  $t_p - 30$ ) à partir de motifs triangulaires [ $b = 5 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 30^\circ \mu\text{m}$ ]. Les flèches indiquent les segments de NTC de longueur maximale  $L_s$ .

La croissance localisée de NTC a également été effectuée au voisinage de microélectrodes (Figure IV.29 a). Il ressort globalement que les NTC émergent des motifs en adoptent globalement une orientation aléatoire par rapport aux motifs en forme de triangles rectangles.

Les motifs [ $b = 5 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 90^\circ$ ] produisent une vingtaine de NTC environ, ce qui correspond à une densité  $\rho_{\text{NTC}}$  de 2 NTC/ $\mu\text{m}^2$  environ (Figure IV.29 b). On observe que l'enchevêtrement des NTC est important au sein des motifs et également au dehors. Les motifs donnent naissance à des segments de NTC qui émergent avec une longueur qui peut atteindre  $8 \mu\text{m}$  : le couple [ $L_s$ ,  $n_s$ ] est ainsi égal à [ $8 \mu\text{m}$ , 1] ou [ $5 \mu\text{m}$ , 2]. Toutefois, les segments de NTC émergeant tendent à croiser d'autres NTC. En conséquence, la longueur exploitable  $L_{\text{ex}}$  est ainsi significativement inférieure à  $L_s$ , sur les deux motifs : on constate notamment sur le motif du haut de la Figure IV.29 b que  $L_{\text{ex}}$  est de l'ordre de  $0,5 \mu\text{m}$ , à cause des croisements successifs des NTC entre eux tandis que  $L_s$  s'élève à  $8 \mu\text{m}$  ; sur l'autre motif,  $L_{\text{ex}}$  ( $3 \mu\text{m}$ ) est à peine supérieure à la moitié de  $L_s$  ( $5 \mu\text{m}$ ).

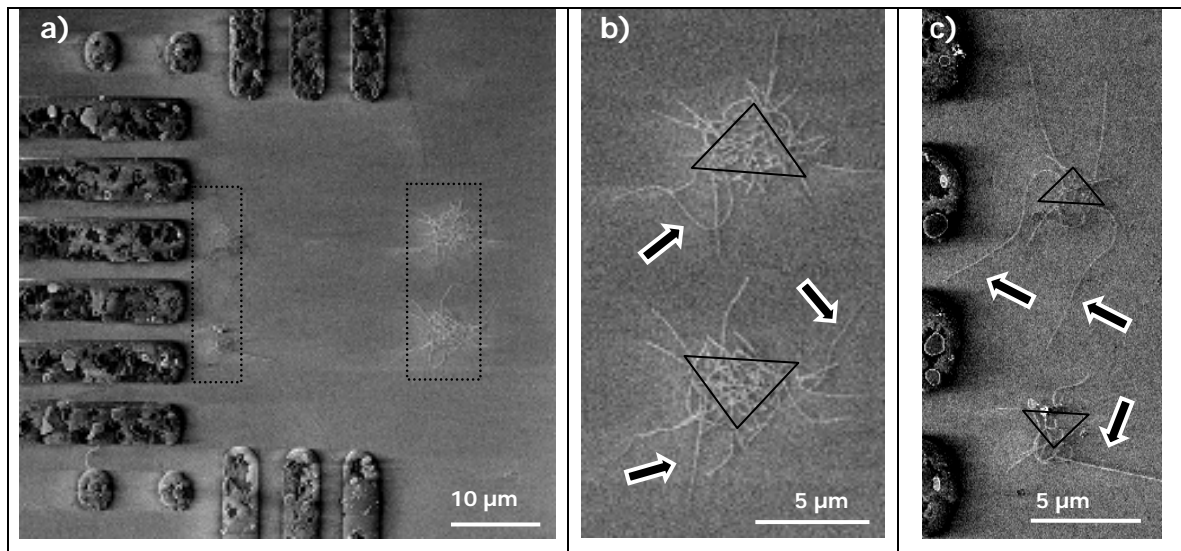


Figure IV.29 : Images MEB (1 kV) de NTC produits par CCVD (traitement  $t_p - 30$ ) à partir de motifs triangulaires à proximité de microélectrodes : a) Vue globale (les rectangles représentent les zones présentées à plus fort grossissement en (b) et (c)). b) motifs avec base  $b = 5 \mu\text{m}$  ; c) motifs avec base  $b = 3 \mu\text{m}$ . Les flèches indiquent les segments de NTC de longueur maximale  $L_s$ .

Sur les motifs triangulaires [ $b = 3 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 90^\circ$ ], le nombre de NTC par motif  $n_{\text{NTC}}$  est proche de la dizaine, ce qui fixe également la densité  $\rho_{\text{NTC}}$  à approximativement 2 NTC/ $\mu\text{m}^2$  (Figure IV.29 c). Les segments NTC émergent nettement des motifs avec une longueur proche de 10  $\mu\text{m}$ . Toutefois, les caractéristiques d'un motif varient beaucoup d'un motif à un autre : le couple [ $L_s$ ,  $n_s$ ] est égal à [5  $\mu\text{m}$ , 1] ou [9  $\mu\text{m}$ , 2]. Cependant, il s'avère que la longueur effective  $L_{\text{ex}}$  est proche de  $L_s$ , pour les motifs observés.

Finalement, on constate que les électrodes Au/Ti sont hors d'usage pour le transport électrique, en raison de leur fragmentation en larges particules, contrairement aux travaux de l'équipe de Tsui<sup>162</sup> portant sur la croissance localisée sur des motifs catalytiques Ni(1 nm)/Al(6 nm) par CCVD à 800°C sous mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>. Il est envisageable de résoudre ce problème, soit en augmentant l'épaisseur des électrodes (typiquement Au(300 nm)/Ti(10 nm), telles que le rapporte Tsui), soit en réalisant la fabrication des microélectrodes (photolithographie) et des nanoélectrodes (lithographie électronique) après la CCVD, en les alignant sur les NTC formés.

## Discussion

Quelle que soit la dimension du motif triangulaire observé, il apparaît que les segments de NTC émergents se caractérisent par une longueur  $L_s$  qui ne dépasse pas 12  $\mu\text{m}$  : ce résultat apparaît cohérent car cette valeur correspond approximativement à la longueur

maximale des NTC synthétisés ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) estimée au cours de l'étude décrite en partie IV.2.2.

De plus, la longueur maximale des segments de NTC,  $L_S$ , semble indépendante de la dimension des motifs. Toutefois, il faut noter que la grandeur  $n_S$  est comprise entre 1 et 2 : l'émergence de segments de NTC de longueur  $L_S$  apparaît donc sélective. Enfin, on constate que la longueur exploitable,  $L_{ex}$ , tend à être égale à  $L_S$  de manière privilégiée pour les petits motifs : les segments de NTC tendent ainsi à être isolés.

Le choix d'une géométrie triangulaire des motifs s'explique par le besoin d'optimiser l'accessibilité des NTC : il s'agit principalement de limiter l'enchevêtrement des segments de NTC émergeant des motifs, pour un nombre donné de NTC. Or, pour un NTC quelconque, la probabilité d'enchevêtrement, voire de formation de faisceaux, dépend du nombre de NTC voisins. En conséquence, pour une taille de motif donnée, le risque d'enchevêtrement d'un NTC diminue aux bords d'un motif, en particulier aux sommets des motifs, en considérant également que l'orientation des NTC au cours de leur croissance apparaît comme un phénomène essentiellement aléatoire. Par le choix de motifs triangulaires, dont la caractéristique est de posséder un rapport périmètre/aire important, comparativement à un carré d'aire équivalente, il apparaît envisageable de limiter l'enchevêtrement des NTC, en particulier aux angles les plus aigus.

Nos observations des motifs triangulaires [ $b = 5 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 30^\circ$ ] montrent en particulier que les sommets aigus sont susceptibles de favoriser l'émergence des NTC, toutefois cette influence n'est pas fréquemment mise en évidence. Nous attribuons le faible effet de la géométrie à l'existence de nombreuses interactions entre NTC, essentiellement de courte portée, avant qu'ils n'adhèrent à la surface du substrat. En effet, si la croissance des NTC conduisait rapidement à leur adhésion au substrat, leur orientation serait aléatoire, indépendante des NTC voisins. Par conséquent, la probabilité pour qu'un NTC émerge isolé d'un sommet aigu du triangle serait significative.

Par conséquent, il semble que le schéma de croissance hors du plan du substrat, introduit plus haut (cf. IV. 2. 2. 2), favorise l'orientation des NTC vers le coeur du motif. En raison de la densité de NTC étudiée ( $\sim 1 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$ ), les interactions de courte portée sont particulièrement favorisées dans le cadre de la croissance hors du plan. Il donc hors de question d'envisager de nombreux NTC isolés à partir d'une population de NTC trop importante.



En raison du schéma de croissance des NTC, la diminution de la dimension caractéristique du motif  $\langle b \rangle$  apparaît comme la solution privilégiée (i) pour limiter l'enchevêtrement des NTC (par la diminution de la population de NTC) mais aussi (ii) pour favoriser l'émergence hors du motif des NTC de longueur moyenne  $\langle L \rangle$ , dès que  $\langle L \rangle < \langle b \rangle$  (on estime la longueur  $L$  maximale à  $\sim 10 \mu\text{m}$ ). On retrouve là les arguments employés pour expliquer la formation de jonction (IV.1 .2 .2. i). Ici, nous justifions pourquoi les plus petits motifs observés tendent à favoriser l'émergence de segments isolés ( $L_s = L_{ex}$ ).

Sur les motifs de type triangles rectangles, pour des aires modérées de catalyseur (4 ou  $12 \mu\text{m}^2$ , pour une base  $b$  égale à 3 ou 5  $\mu\text{m}$  respectivement), l'enchevêtrement des NTC est limité. Comparativement à la densité surfacique de NTC (soit  $1 \mu\text{m}^2$  par NTC environ), la distinction entre bords et sommets est moins pertinente. Par conséquent, la caractéristique essentielle de la géométrie triangulaire semble résider dans son aptitude à favoriser l'émergence des NTC par les bords du motif.

Toutefois, il n'en demeure pas moins que  $n_s$  demeure faible pour les motifs observés. Ce fait est notamment attribué à la grande variabilité de la longueur des NTC synthétisés par CCVD : par exemple, à partir d'un même motif, on peut observer des longueurs de NTC variant entre 3 et 9  $\mu\text{m}$ .

### Conclusion

Par croissance localisée, nous avons tenté de réaliser des motifs de NTC caractérisés par des segments émergeant longs et nombreux, de manière à pouvoir exploiter les propriétés de longs segments individuels.

En ce qui concerne l'émergence des NTC, il ressort que le choix de motif triangulaire présente l'avantage de posséder un rapport périmètre/aire élevé plutôt que des angles aigus aux sommets. En effet, en raison de la densité locale de NTC (correspondant à  $\sim 50$  NTC pour une aire de  $45 \mu\text{m}^2$ ), le niveau d'enchevêtrement des NTC constitue un obstacle à l'émergence des NTC isolés, de manière générale, et en particulier au niveau des sommets. L'émergence de NTC relativement isolés est donc essentiellement permise par les bords des motifs.

Ces caractéristiques de l'émergence des NTC est principalement attribuée au schéma de croissance des NTC. En effet, en raison de la croissance hors du plan du substrat, l'orientation des NTC est fortement susceptible d'être influencée par les NTC voisins.

Pour des dimensions faibles de motifs (correspondant à une aire de 4 ou  $12 \mu\text{m}^2$ ), la notion de bord prédomine et la faible population de NTC permet l'émergence de segments de NTC isolés, d'une longueur proche de 10  $\mu\text{m}$ . Nous tenterons dans la partie qui suit d'envisager le contrôle de la formation de NTC isolés.

### IV. 2. 3. 2. Caractérisation EFM de NTC isolés

L'intégration des NTC dans un dispositif nanoélectronique requiert de nombreux critères parmi lesquels le caractère isolé des NTC, afin de bénéficier des propriétés de conduction d'un objet unique. Un échantillon du type décrit en partie précédente est caractérisé par les microscopies à force atomique et à force électrostatique (EFM) couplées. Ce mode de caractérisation constitue un moyen peu invasif, pour évaluer les dimensions et les propriétés électriques des NTC produits.

#### Résultats et discussion

Les motifs de dimension  $b = 5 \mu\text{m}$  qui sont présentés en Figure IV.30 a se caractérisent par une densité surfacique modérée :  $\rho_{\text{NTC}} \approx 0,5 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$ . L'observation AFM indique que le diamètre des NTC observés est compris entre 0,6 et 1,5 nm (Figure IV.30 b). Pour la dimension de motif considérée, la longueur d'un segment de NTC est sensiblement égale à la longueur même du NTC.

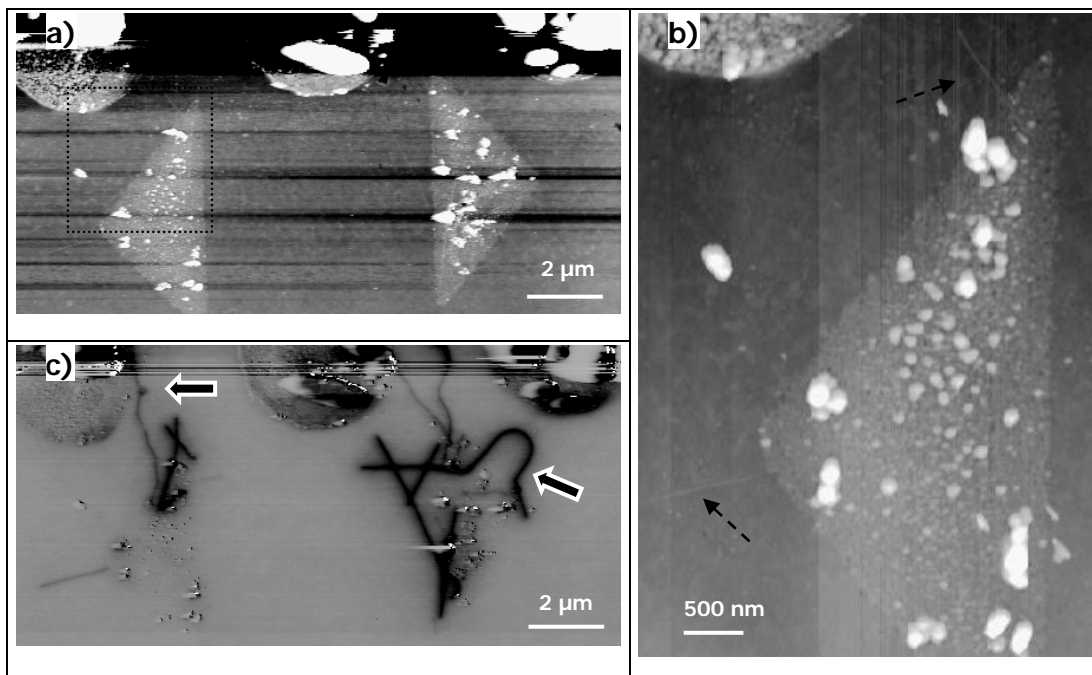


Figure IV.30 : Images AFM (mode topographie) et EFM ( $V_{\text{EFM}} = + 4 \text{ V}$ ) de NTC produits par CCVD (traitement  $t_p - 30$ ) à partir de motifs alignés à proximité d'électrodes métalliques. a) Vue globale en mode AFM des motifs triangulaires de base  $b = 5 \mu\text{m}$  ; b) agrandissement de la zone encadrée en (a) avec des flèches hachurées pour indiquer les NTC. c) Vue globale en mode EFM des motifs observés en (a). Les flèches indiquent les segments de NTC de longueur maximale  $L_s$ .

Par EFM, il est possible de mettre en évidence, par la différence de contraste, la présence de corps à la surface du substrat isolant (couche SiO<sub>2</sub> thermique), en fonction de leur comportement électrique corps. On notera que, dans nos conditions d'observation, la technique de caractérisation n'est pas apte à distinguer entre NTC métalliques et semiconducteurs<sup>245</sup>. La charge électrique générée par la polarisation imposée (+4 V) est uniformément distribuée au sein des NTC : le contraste est homogène sur les NTC observés, conformément aux travaux de Paillet *et al.*<sup>245</sup>. La sonde de l'EFM est sensible à la capacité de la zone sondée (sonde - échantillon). Le contraste d'un NTC augmente donc d'autant plus qu'il appartient à un large réseau de NTC connectés entre eux : le transport de porteurs de charge est alors permis à travers un réseau conducteur plus étendu. On prévoit donc que plus le réseau de NTC connectés entre eux sera large, plus les objets y appartenant seront observés avec un contraste important, dans des conditions d'observation données.

Sur l'image EFM présentée en Figure IV.30 c, la croissance de NTC, dont la longueur moyenne est égale à 3 - 4 μm, apparaît essentiellement localisée aux bords du motif. On constate l'intersection entre eux de certains NTC. De plus, en raison de leur orientation aléatoire, les NTC parviennent à rejoindre l'électrode voisine.

On distingue deux configurations pour les NTC :

- des groupes de NTC connectés, comportant 3 ou 5 membres, qui apparaissent avec un fort contraste ;
- des NTC relativement isolés qui présentent un faible contraste. Il est notable que certains de ces NTC sont proches d'autres NTC (< 200 nm) mais se révèlent non connectés électriquement.

Selon le motif, le couple [**L<sub>s</sub>**, **n<sub>s</sub>**] est égal à [4 μm, 1] ou [7 μm, 1]. On note une grande variabilité des résultats en ce qui concerne la longueur exploitable **L<sub>ex</sub>** : sur l'un des motifs (à gauche sur la Figure IV.30 c), **L<sub>ex</sub>** = **L<sub>s</sub>** = 4 μm, tandis que sur l'autre motif, **L<sub>ex</sub>** est égale à moins de 1 μm en raison de l'enchevêtrement du segment concerné (**L<sub>s</sub>** = 7 μm).

En ce qui concerne le motif de base **b** = 3 μm présenté en Figure IV.31 a, le diamètre des NTC formés est compris entre 1,4 et 2,2 nm.

Une vue globale en mode EFM (Figure IV.31 b) permet d'observer le même motif : la longueur des NTC varie entre 1,5 et 8 μm et on constate également que les NTC tendent à présenter de fortes courbures. Les origines des NTC sont également situées aux bords des motifs : les NTC apparaissent ainsi isolés les uns des autres, ce qui explique le faible

contraste des NTC observés, comparable de l'un à l'autre. Par conséquent, la longueur d'un segment de NTC est égale à la longueur même du NTC. Le motif considéré se caractérise donc par le couple  $[L_s, n_s] = [8 \mu\text{m}, 1]$ , avec  $L_{ex} = L_s$ .

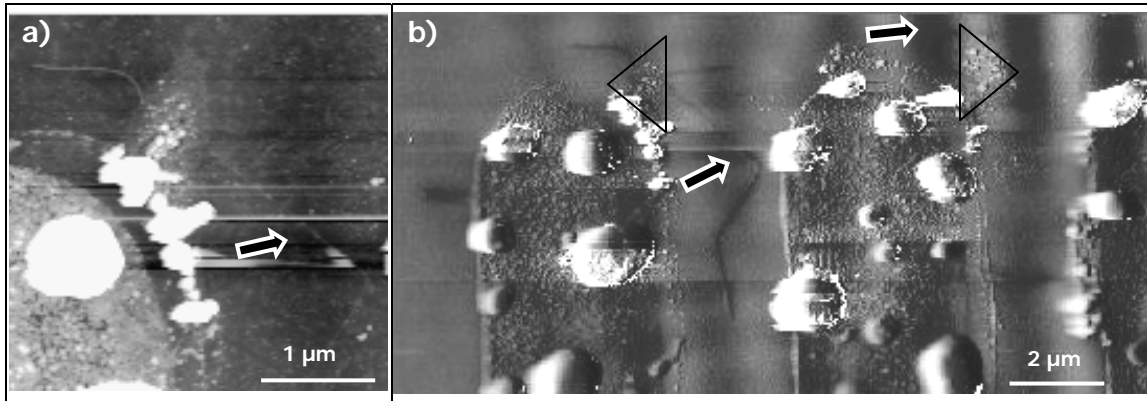


Figure IV.31 : Images de NTC produits par CCVD (traitement  $t_p - 30$ ) à partir de motifs alignés à proximité d'électrodes métalliques. a) Détail d'un motif triangulaire de base  $b = 3 \mu\text{m}$  en mode AFM (topographie). b) Vue globale en mode EFM ( $V_{EFM} = + 4 \text{ V}$ ). Les flèches indiquent les segments de NTC de longueur maximale  $L_s$ .

Sur le deuxième motif figurant sur l'image EFM on distingue un NTC curviligne isolé, d'une longueur de  $2 \mu\text{m}$  environ, et dont le diamètre est égal à  $1,5 \text{ nm}$ . Parce que le NTC est unique sur le motif, la grandeur  $L_{ex}$  est égale à la longueur  $L$  du NTC.

Notre étude démontre que la localisation de NTC *isolés* au sein d'un dispositif de nanoélectronique est possible. Or, le caractère isolé des NTC est une condition nécessaire pour exploiter les propriétés de transport spécifiques à un NTC.

Ce résultat exige des motifs catalytiques de petite dimension [ $b = 3 \mu\text{m}$ ] car les motifs plus larges [ $b = 5 \mu\text{m}$ ] favorisent l'enchevêtrement des NTC, en raison du nombre plus important de NTC : ceci est conforme aux résultats de l'étude décrite en partie précédente (IV. 2. 3. 1). Ainsi, le choix des dimensions permet de déterminer la longueur exploitable  $L_{ex}$  qui est égale à la longueur même des NTC isolés.

Toutefois notre procédé de croissance localisée de NTC isolés présente de limites. Nos observations soulignent la problématique de la variabilité des résultats de croissance localisée à partir de motifs de forme triangulaire de petite dimension. En effet, en raison de la nature aléatoire de la croissance localisée, il existe un risque de n'obtenir aucun NTC sur certains motifs alors que le rendement moyen ( $\sim 1 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$ ) demeure satisfaisant.

De plus, indépendamment de la dimension du motif, on constate que les NTC présentent une longueur non contrôlée et également parfois de fortes courbures le long de leur paroi, qui sont susceptibles de modifier les propriétés de transport des NTC, qu'il s'agisse de défauts intrinsèques ou de déformations élastique<sup>37,246</sup>.

### **Conclusion**

Le procédé de croissance localisée de NTC à partir de motifs triangulaires permet de produire des NTC isolés au voisinage de microélectrodes. L'intégration est alors envisageable dans la mesure où les caractéristiques des NTC sont déterminées après la croissance localisée. Toutefois, la faible dimension des motifs (typiquement 3  $\mu\text{m}$ ), indispensable pour produire des NTC isolés par croissance localisée, est source d'une variabilité importante des résultats, en ce qui concerne le nombre de NTC produits par motif. En conséquence, il s'avère impératif d'étudier les conditions de CCVD afin d'augmenter le rendement de la synthèse de NTC à partir de motifs catalytiques de taille proche du micron.

## **IV. 2. 4. Conclusions**

La lithographie électronique à haute résolution est mise à profit pour réaliser des motifs catalytiques avec une résolution qui peut atteindre 20 nm.

Notre étude a porté sur la croissance localisée de NTC par CCVD (850°C, sous mélange  $\text{H}_2\text{-CH}_4$ , 80%mol. de  $\text{CH}_4$ , avec montée sous argon) à partir de motifs carrés de couche mince de cobalt ( $e_{\text{Co}} = 1 \text{ nm}$ ) fabriqués sur un substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Nos résultats peuvent être interprétés en considérant que la croissance localisée est essentiellement aléatoire, pour une taille de motifs comprise entre 50  $\mu\text{m}$  et 200 nm, voire 50 nm. Dans les conditions de synthèse données, nous estimons qu'il est possible de produire en moyenne un NTC par motif, pour un motif d'aire égale à 1  $\mu\text{m}^2$  environ. Dans ce cadre, nous prévoyons que la dimension ultime accessible par lithographie électronique (20 nm) sera profitable à la croissance localisée si la quantité de NTC produits est accrue, par le développement du traitement de CCVD.

L'étude de la formation de jonctions de NTC met en évidence la nécessité d'un grand nombre de NTC par motif (typiquement accessible sur des motifs de 10  $\mu\text{m}$  de côté) pour connecter de façon certaine des motifs adjacents. De plus, on montre que la distance entre motifs doit être égale à une fraction (typiquement la moitié) de la longueur moyenne des NTC pour que le nombre de jonctions par motif soit appréciable.

Nous avons mené une étude de la croissance de NTC individuels : les observations suggèrent l'existence d'un mode de croissance dite libre, au cours de laquelle le NTC croît

tout d'abord hors du plan du substrat puis vient finalement au contact de la surface du substrat. Par ailleurs, il semble que la nature des interactions NTC-NTC ne favorise pas la formation de faisceaux, au cours de la croissance des NTC synthétisés sur un substrat SiO<sub>2</sub>/Si.

Nous avons montré qu'un substrat du type Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si constitue un support compatible pour la couche mince catalytique de cobalt : par CCVD (850°C, sous mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, 80%mol. de CH<sub>4</sub>, avec montée sous argon), il est ainsi possible de produire des NTC, d'un diamètre de 2 nm, monoparois ou biparois.

L'étude de la croissance de NTC sur des membranes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> percées donne des pistes permettant d'évaluer l'importance des interactions NTC-NTC, en l'absence de substrat. L'appariement de NTC suspendus (formation de faisceaux) en cours de croissance est mis en évidence au sein d'ouvertures de 400 nm qui ont été pratiquées par FIB dans une membrane. En raison des distances de séparation entre NTC impliquées, nos observations suggèrent dans certains cas que la formation de faisceaux est due non seulement aux interactions de courte portée (~ 30 nm) mais également au mouvement de vibration des segments de NTC (typiquement 30 nm). Toutefois, nos résultats suggèrent également que le modèle que nous avons développé est incomplet, pour expliquer les cas observés.

Les performances du procédé de croissance localisée sont employées pour les applications d'intégration en nanoélectronique. A cette fin, nous avons choisi une forme triangulaire de motif : l'avantage principal de cette forme géométrique réside dans le rapport périmètre/aire élevé, qui tend théoriquement à limiter l'enchevêtrement des NTC formés. Toutefois, il semble que la croissance hors plan du substrat soumette fortement l'orientation des NTC aux interactions avec leurs voisins.

La formation de NTC isolés, d'une longueur proche de 10 µm, ne s'avère ainsi envisageable qu'à partir de motifs catalytiques triangulaires de faible dimension (aire typiquement comprise entre 4 et 12 µm<sup>2</sup>). Dans ce cadre, le procédé établi permet de localiser la formation NTC isolés au voisinage de microélectrodes, ce qui constitue une étape nécessaire pour envisager des applications exploitant les propriétés spécifiques à un NTC. Toutefois, il est impératif d'améliorer notre procédé de croissance localisée pour envisager l'intégration fiable de NTC isolés : le verrou actuel semble résider dans les performances du traitement de CCVD.

### IV. 3. Four à rayonnement

Le four à rayonnement, présenté en première partie du chapitre II, est ici employé afin de développer un procédé permettant la croissance de NTC sur substrat, avec des rampes de chauffe et de refroidissement rapides, et des temps de palier courts.

#### IV. 3. 1. Formation des nanoparticules de cobalt

Tout d'abord, notre intérêt porte sur l'évolution de la morphologie du dépôt de cobalt dans le four à rayonnement, comparativement au four à résistance. Dans ce but, un recuit à 850°C sous atmosphère d'argon est effectué sur une couche mince  $e_{Co} = 1$  nm déposée sur SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si :

Tableau IV.13 : description du traitement de recuit sous argon.

Montée	Palier	Descente
1200°C/min, Ar, 3L/h	850°C, 5 min, Ar, 3L/h	1200°C/h, Ar, 3L/h

#### Résultats et discussion

Le dépôt de cobalt  $e_{Co} = 1$  nm recuit à 850°C est caractérisé par microscopie électronique à 200 kV. On note la présence de NP, dont la plupart possèdent un diamètre de 15 nm environ (Figure IV.32 a). Néanmoins, la distribution en taille de cette population de NP n'est pas homogène : on remarque la présence de quelques nanoparticules d'un diamètre proche de 50 nm (Figure IV.32 b).

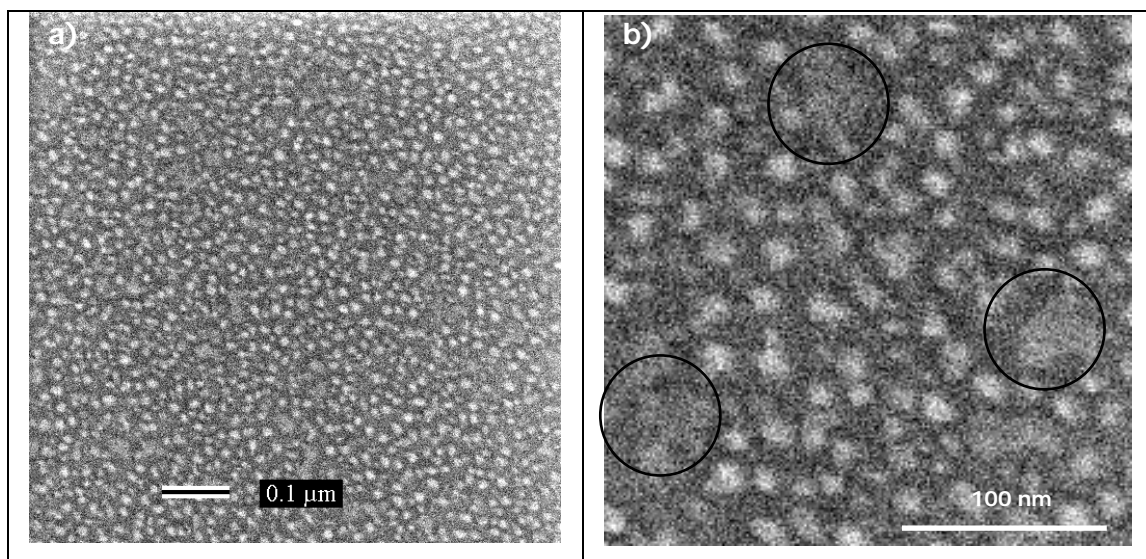


Figure IV.32 : (a, b) Images MEB (200 kV) d'un dépôt  $e_{Co} = 1$  nm recuit à 850°C sous argon dans le four à rayonnement.

Les observations réalisées peuvent être interprétées à la lumière des expériences de recuit sous atmosphère inerte à 850°C effectuées dans un four à résistance (cf. IV. 1.1.2). Sur un substrat du type SiO<sub>2</sub>/Si, le dépôt de cobalt non réduit évolue selon un mode de croissance normale (caractérisé par une distribution en taille monomodale) jusqu'à une température comprise entre 600 et 850°C, puis adopte au-delà un mode de croissance anormale (caractérisé par une distribution en taille bimodale).

En conséquence, en ce qui concerne le recuit dans le four à rayonnement, il semble que la population de NP formées soit majoritairement issue du mode de croissance normale, qui se caractérise par un diamètre homogène typique de 15 nm. Toutefois, une fraction relativement faible de NP, de diamètre plus élevé (~ 50 nm), a entamé le processus de croissance anormale, après une durée de 5 min de traitement, qui aboutit à une distribution en taille de NP bimodale.

Il faut remarquer que la taille maximale des NP de cobalt non réduit est nettement inférieure à la taille de l'ordre de 100 nm, qui est atteinte après un traitement de recuit à 850°C dans un four à résistance. Nous attribuons ce fait à un facteur cinétique, en raison de la courte durée du recuit. Si l'on considère que le diamètre des NP observées correspond aux premiers stades de la croissance anormale, on peut approximativement estimer une vitesse de croissance de l'ordre de 10 nm/min dans les conditions de recuit. Ceci s'avère compatible avec la cinétique de la réaction entre CoO et SiO<sub>2</sub>, mise en jeu dans la croissance anormale, qui s'avère élevée d'après la bibliographie<sup>224</sup>.

Nos résultats ne nous permettent pas d'estimer la vitesse de formation des nanoparticules « normales » : en effet d'après l'étude de la partie IV.1.1.2. , le diamètre de 15 nm correspond à une la taille finale des NP formées à partir d'une couche mince de cobalt d'épaisseur nominale égale à 1 nm, par recuit à 850°C sous argon. On doit donc considérer la durée de 5 min comme supérieure au temps nécessaire pour la réorganisation du dépôt selon un mode de croissance normale.

### **Bilan**

Le montage impliquant le four à rayonnement permet de reproduire les phénomènes observés dans le procédé classique de CCVD avec le four à résistance. Ainsi, la croissance anormale du dépôt de cobalt  $e_{Co} = 1$  nm est identifié comme postérieur au processus de croissance normale, et se caractérise par des vitesses de croissance de NP de l'ordre de 1-10 nm/min à 850°C. Dans ce cadre, la montée en température rapide permet d'envisager le contrôle cinétique de la distribution en taille des NP.



Une étude complémentaire avec différentes températures et durées de recuit serait utile pour déterminer les caractéristiques de la cinétique des phénomènes mises en jeu dans le recuit sous argon.

### IV. 3. 2. Synthèse des NTC sur film mince de cobalt

Le procédé de synthèse de NTC développé sur le four à rayonnement est testé sur le four à rayonnement, à la différence que les vitesses de chauffe et de refroidissement fixées à 1000°C/min sont ici significativement plus élevées. On doit noter que le débit de gaz choisi (10 l/h) correspond à des conditions hydrodynamiques sont comparables à celles du procédé classique sur un four à résistance (nombre de Reynolds proche de l'unité).

Le traitement de CCVD suivant est ainsi appliqué à une couche mince  $e_{Co} = 1$  nm déposée sur le substrat SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si :

Tableau IV.14 : description du traitement de CCVD  $t_p$ -30-CH<sub>4</sub>-80.

Référence	Montée	Palier	Descente
$t_p$ -30-CH <sub>4</sub> -80	1000°C/min, Ar, 3L/h	850°C, 30 min, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 10L/h	1000°C/h, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 10L/h

### Résultats

La caractérisation par MEB à 1 kV ne permet pas de mettre en évidence la présence de NTC sur l'échantillon.

Un examen est donc réalisé par MEB à 200 kV, afin de caractériser le dépôt de cobalt après CCVD. L'échantillon produit se caractérise par une population de nanoparticules de taille homogène (Figure IV.33), égale à 15 nm environ. Toutefois, on note également la présence d'espèces carbonées secondaires, de type nanofibre principalement, et de taille typiquement inférieure à 100 nm.

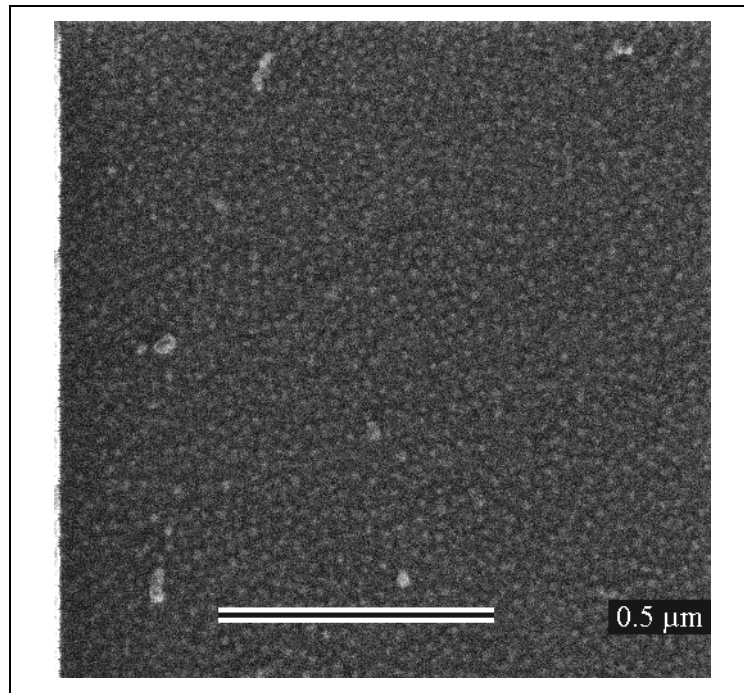


Figure IV.33 : Image MEB (200 kV) d'un dépôt de cobalt  $e_{Co} = 1 \text{ nm}$  après CCVD suivant le traitement  $t_p\text{-}30\text{-CH}_4\text{-}80$ .

### Discussion

L'échec de la synthèse de NTC est surprenant dans la mesure où les essais de croissance sur poudre de solution solide d'oxyde réalisés en partie II.3.4 indiquent que les conditions thermodynamiques semblent réunies pour favoriser la formation de NTC. Par comparaison avec le four à résistance, la simple transposition des conditions de palier pour la synthèse dans le four à rayonnement de NTC à partir du dépôt de cobalt ne suffit pas. Nous discuterons ici, la spécificité du four à rayonnement dans le procédé de synthèse de NTC, ainsi, que les caractéristiques morphologiques du dépôt catalytique post-CCVD.

#### *Nanotubes de carbone*

Une première explication plausible pour l'absence de NTC après le traitement de CVD, peut résider dans la nature du mode de chauffage qui repose sur un transfert d'énergie par rayonnement. En effet, en raison de ses propriétés de réflexion et d'absorption optiques caractéristiques, un substrat de silicium oxydé adopte un comportement différent d'une poudre d'oxyde, dans le processus de chauffage. Ainsi, la température mesurée par le thermocouple du four constitue une indication robuste de la température du porte-échantillon mais ne peut être considérée comme une mesure directe de la température de l'échantillon, sans mesure complémentaire. Il s'avère donc nécessaire de poursuivre le

développement du four à rayonnement pour l'adapter au traitement de CVD de substrat de silicium oxydé.

Toutefois, il semble aussi important de considérer les conditions de transfert de masse, comparativement au four à résistance. Ainsi, le mélange  $H_2-CH_4$  remplit l'enceinte du réacteur après une période transitoire de l'ordre de 1 min, c'est-à-dire beaucoup plus courte que celle estimée pour le four à résistance. L'enrichissement de l'atmosphère en mélange  $H_2-CH_4$  correspond à une augmentation croissance de sa réactivité ; les NP sont ainsi progressivement (1) réduites puis (2) chargées en carbone.

Nous considérons que le déroulement quasi-simultanée de la réduction des NP et l'incorporation de carbone limite la coalescence des NP et favorise donc la formation de NTC de petit diamètre. Toutefois, la croissance de NTC repose sur un rapport optimal entre la vitesse d'apport en réactif et la vitesse de diffusion du carbone au sein de la NP catalytique. Ainsi, pour une vitesse d'apport en réactif trop élevée, la formation de NTC multiparois ou d'espèces carbonées secondaires (nanofibres ou carbone amorphe, notamment) est favorisée<sup>23,24</sup>. Par conséquent, nous devons envisager qu'il est possible que la réactivité de l'atmosphère du réacteur soit augmentée à vitesse trop importante pour permettre la croissance de NTC. Ce scénario est en partie validé par la présence de nanofibres.

#### *Nanoparticules catalytiques*

Il est remarquable de constater que la population de NP formées à partir du dépôt  $e_{Co} = 1$  nm possède au terme du traitement de CVD une distribution en diamètre de type monomodal, centrée autour de 15 nm environ. Cette distribution est semblable à celle qui est obtenu au terme du recuit (cf. Figure IV.32, p. 224), à la différence que l'on n'observe pas une population de NP coexistante, caractérisée par un diamètre moyen de l'ordre de 50 nm. Il semble donc que la population de NP n'ait pas amorcé sa croissance selon un mode anormal au cours du traitement  $t_p-30-CH_4-80$ . Par comparaison, les résultats acquis sur four à résistance suggèrent que le traitement de CVD conduit à la formation de NP de diamètre plus larges (~30 nm) à partir du dépôt  $e_{Co} = 1$  nm (cf. p. 153).

Il est possible d'expliquer ce phénomène en considérant l'origine probable de la croissance anormale : la réaction entre le cobalt non réduit, sous la forme  $CoO$ , et  $SiO_2$ . En raison de la dynamique de chauffage et d'introduction des gaz, il est certain que la réduction des NP se déroule à vitesse beaucoup plus grande que dans le four à résistance. Nous pouvons ainsi supposer que l'avancement de la réaction des NP avec le substrat est beaucoup plus faible dans le four à rayonnement. En conséquence, les vitesses élevées de

transfert de chaleur et de masse (gaz réactif) semble être à l'origine de l'inhibition de la croissance anormale des NP.

### **IV. 3. 3. Conclusions**

Le procédé de CCVD développé sur le four à rayonnement permet d'observer la formation de NP de cobalt à partir d'une couche mince d'épaisseur nominale  $e_{Co} = 1$  nm, par recuit sous argon à 850 °C, après un temps court de traitement (5min) la distribution en taille est principalement monomodale (15 nm). Ce résultat est de bon augure pour envisager la formation de NTC dans le four à rayonnement, dans la mesure où le contrôle cinétique des dimensions des NP est envisageable.

Toutefois, pour la synthèse de NTC, le choix de paramètres de palier identiques à ceux employés pour le procédé avec four à résistance n'a pas permis la formation de NTC à partir du dépôt de cobalt. En revanche, on constate que le diamètre des NP formées est singulièrement homogène (centrée autour de 15 nm), conformément à l'étude du recuit sous argon à 850°C.

Au stade de nos travaux, l'origine de l'inefficacité de notre procédé pour la synthèse de NTC sur couche mince de cobalt demeure indéterminée. Toutefois, dans la mesure où les conditions choisies pour le palier du traitement sont favorables à la formation de NTC à partir d'une solution solide d'oxyde, nous supposons que les progrès du procédé nécessiteront l'étude du transfert de chaleur et de masse (gaz réactifs) au sein du montage de CVD.

## IV. 4. Conclusions et perspectives

Nous avons étudié la croissance localisée de NTC à partir d'une couche mince de cobalt déposée par voie physique (pulvérisation ionique).

Notre étude a tout d'abord porté sur le recuit des dépôts de cobalt. Une étude microstructurale comparative du recuit sous atmosphère inerte (argon) ou réductrice ( $H_2$ ) sur un dépôt de cobalt (épaisseur nominale égale à 1 ou 2 nm) a permis de mettre en évidence un mode de croissance anormale des NP de cobalt en milieu non réducteur. Par comparaison, le recuit sous dihydrogène conduit à la formation de NP de cobalt réduit d'un diamètre moyen de l'ordre de 10 nm.

Les faits expérimentaux suggèrent que le dépôt de cobalt non réduit est susceptible de réagir avec la surface du substrat ( $SiO_2$ ), de sorte que la population de NP est de taille hétérogène. Toutefois, le recuit sous atmosphère inerte présente l'avantage de conduire à la formation des NP catalytiques proprement dites (cobalt métallique) au moment du palier de CCVD. Dans cette mesure, nous avons étudié la croissance de NTC, en employant un traitement fondé sur une montée sous atmosphère inerte.

Nous avons démontré que l'épaisseur nominale optimale du dépôt de cobalt pour la synthèse d'une population dense de NTC est de l'ordre de 1 nm. Au-delà la population de NP est particulièrement hétérogène, en raison du phénomène de croissance anormale durant la montée. En-deçà, la densité surfacique de NP actives diminue, au détriment de la formation de NTC.

Les résultats expérimentaux permettent d'estimer que la gamme de température de palier comprise entre 800 et 850°C convient pour la synthèse de NTC.

Une étude paramétrique a abouti au choix d'un traitement avec un palier à 850°C (avec une montée sous argon), sous mélange  $H_2-CH_4$  (80%mol. de  $CH_4$ ), pour synthétiser les NTC tout en limitant la formation d'espèces carbonées secondaires.

Les études de caractérisation démontrent que le traitement de synthèse conduit à la formation de NTC monoparois, dès une durée de palier de 15 min. Nous avons de plus montré que la densité surfacique de NTC formés évolue selon la durée de palier : ainsi une durée de 30 min est nécessaire pour obtenir une densité surfacique maximale de NTC (2 NTC/ $\mu m^2$  environ), qui n'évolue pas significativement pour une durée de 60 min.

L'ensemble des expériences réalisées sur l'influence des paramètres de CCVD conduit donc au choix du traitement suivant, qui permet d'obtenir un film de NTC à densité surfacique de l'ordre de 2 NTC/ $\mu\text{m}^2$  :

<i>Montée</i>	<i>Palier</i>	<i>Descente</i>
1200°C/h, Ar 10L/h	850°C, 30 min, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 15L/h	600°C/h, H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (80%mol. CH <sub>4</sub> ), 15L/h

La croissance localisée de NTC a été envisagée au moyen de la lithographie électronique à haute résolution (résolution ultime de 20 nm).

Nos résultats tendent à démontrer que la synthèse de NTC sur réseaux de motifs de cobalt est essentiellement aléatoire, pour des motifs catalytiques de taille comprise entre 50 nm et 50  $\mu\text{m}$  : la structuration du catalyseur semble ne pas avoir d'effet sur la densité surfacique moyenne de NTC formés. Dans ce cadre, nous prévoyons qu'il est possible d'obtenir en moyenne un NTC par motif pour une dimension de l'ordre de 1 - 2  $\mu\text{m}$ .

En ce qui concerne la formation de jonctions de NTC entre motifs, il apparaît qu'un nombre important de NTC par motif est nécessaire pour obtenir un nombre notable de jonctions entre motifs voisins : dans nos conditions de CCVD, des motifs de 10  $\mu\text{m}$  sont donc nécessaires pour obtenir une moyenne de 1 jonction par paire de motif. Ce point nous a amené à nous interroger sur les interactions qui dictent l'organisation des NTC en cours de croissance.

L'étude de la croissance localisée sur motifs nanométriques permet l'observation de NTC individuels en densité surfacique modérée, voire relativement isolés. Les faits expérimentaux autorisent à émettre l'hypothèse d'un schéma de croissance libre qui divise la croissance d'un NTC en deux étapes : (1) une croissance hors du plan du substrat avec un mouvement vibratoire ; (2) une fin de croissance du NTC en contact avec le substrat. Toutefois, nos observations suggèrent également une croissance des NTC en contact avec le substrat. Un fait remarquable est la présence rare de faisceaux : celle-ci apparaît donc peu favorisée au cours de la croissance de NTC sur substrat.

Nous avons expérimentalement démontré que le traitement validé pour le substrat SiO<sub>2</sub>/Si convient également pour la croissance de NTC monoparois ou biparois (densité surfacique de 2 NTC/ $\mu\text{m}^2$  environ) sur un substrat Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, à partir d'une couche mince de cobalt d'épaisseur nominale fixée à 1 nm.

La croissance de NTC suspendus a également été réalisée sur des ouvertures pratiquées au sein de membranes  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ . La répartition des NTC n'est pas modifiée au niveau des ouvertures. Ainsi, les NTC subissent peu l'attraction du substrat qui tend à s'opposer à la croissance de NTC suspendus. En revanche, on met en évidence la formation de faisceaux au cours de la croissance des NTC. On constate que l'appariement de NTC est possible pour des distances de séparation entre objets de l'ordre de 200 nm. La formation est donc attribuée aux interactions de courte portée et au mouvement vibratoire des NTC dû aux fluctuations thermiques, en fonction des orientations respectives des NTC. Nos résultats suggèrent que les phénomènes qui président à la formation de faisceaux permettent de surmonter les énergies de déformations élastiques de NTC relativement élevées, dans la mesure où les déformations non-linéaires semblent présentes au sein des NTC.

Une étude plus approfondie de croissance localisée aux bords des ouvertures devrait permettre de dégager les contributions respectives des différents processus mis en jeu dans l'appariement de NTC.

Dans la perspective de l'intégration de NTC par croissance localisée, nous proposons une géométrie particulière des motifs catalytiques, afin de limiter l'enchevêtrement des NTC au sein des motifs. Ainsi, l'intérêt d'une forme triangulaire a été étudié pour favoriser l'émergence des NTC par les bords de motifs, ou par les sommets. L'enchevêtrement est un phénomène à prendre en compte au sein d'une population de NTC importante (quelques dizaines d'entités, avec une densité de l'ordre de  $1 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$ ) : en conséquence, l'émergence des NTC par des sommets en particulier est peu favorisée. Ainsi, le seul moyen de contrôle apporté par le choix de la géométrie des motifs concerne le rapport périmètre/aire, qui doit être élevé. La forme triangulaire constitue la géométrie la mieux adaptée à notre problématique. Nos résultats montrent qu'une petite dimension de motif est nécessaire pour l'émergence de longs segments de NTC isolés : ainsi, des motifs dont l'aire est fixée à  $5 \mu\text{m}^2$  environ peut conduire à la production de NTC d'une longueur pouvant atteindre  $10 \mu\text{m}$ . Toutefois, le contrôle du nombre et de la longueur des NTC émergeant des motifs fait défaut à notre procédé.

Dans les limites de notre procédé, il est possible d'envisager l'intégration de NTC. La difficulté majeure consiste à limiter l'intersection entre NTC présents sur un motif, afin de bénéficier d'une longueur de segment de NTC effective maximale pour une application en nanoélectronique notamment. A ce stade de nos travaux (croissance avec orientation aléatoire des NTC), l'intégration des NTC impose un examen de l'échantillon post-synthèse pour contrôler le résultat et envisager une stratégie d'intégration.

Le développement d'un procédé de croissance rapide sur four à rayonnement a été étudié. La dynamique de chauffe du four à rayonnement permet d'étudier le recuit du dépôt de cobalt sur des échelles de temps relativement courtes. Le dépôt d'épaisseur nominale égale à 1 nm conduit principalement à des NP de cobalt oxydé (CoO) d'un diamètre moyen de 15 nm après un palier de 5 min à 850°C, sous atmosphère inerte. Ainsi, la montée rapide permet de limiter l'évolution de la population de NP vers une distribution bimodale, probablement provoquée par la réaction de CoO avec la surface SiO<sub>2</sub> du substrat.

Le choix du traitement de CCVD déterminé au préalable sur le four à résistance ne s'avère pas concluant dans le cas du four à rayonnement. Au terme d'une brève étude de l'influence des paramètres expérimentaux, nous ne sommes pas parvenus à promouvoir la formation de NTC. Cet échec de la synthèse dans des conditions validées par ailleurs avec une poudre de solution d'oxyde invite à étudier les phénomènes dynamiques de transport de matière et de chaleur mis en jeu dans le cas de la croissance de NTC sur substrat.

Le principe de croissance localisée d'une part et l'emploi d'un four à chauffage rapide d'autre part, constituent deux voies d'accès à la compréhension des schémas de formation des NP catalytiques et de croissance des NTC (mécanisme, cinétique, interactions exercées sur les NTC). De nombreuses questions restent à élucider pour améliorer la croissance localisée de NTC isolés, orientés et en nombre contrôlé sur des motifs catalytiques. Si l'on admet que les résultats de la croissance localisée (nombre et longueur des NTC, notamment) sont déterminés par les propriétés intrinsèques de la couche mince non structurée de cobalt, il apparaît évident que les conditions opératoires de CCVD doivent être optimisées. Toutefois, un effort centré sur la structuration du dépôt de cobalt doit être envisagé pour le contrôle du rendement et de la nature des NTC (nombre de parois essentiellement).



## Conclusion générale et perspectives

L'objectif de la thèse a été de développer des stratégies de croissance localisée de nanotubes de carbone par CCVD sur substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , à l'échelle micrométrique ou nanométrique. Les travaux réalisés se sont ainsi axés sur : la croissance de NTC individuels ainsi que leur localisation vis-à-vis de structures données. Le principe du mode de croissance localisée étudié repose sur le procédé de synthèse de NTC par CCVD sous méthane, en présence d'une phase catalytique à base de cobalt. Plusieurs voies ont été étudiées, principalement en fonction de la nature de la phase catalytique et du mode de structuration employée pour la mettre en forme.

La première partie de nos travaux a porté sur la synthèse de NTC à partir de NP formées in situ sur support oxyde, à partir d'une solution solide d'oxyde ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ) structurée par tamponnage.

La préparation de solution solide d'oxyde  $\text{Mg}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$  par voie sol-gel convient à l'élaboration de couches minces, au moyen des modes de dépôt par trempage-retrait ou enduction par centrifugation, mais également à la structuration par tamponnage : cette technique permet la production de motifs micrométriques de  $\text{Mg}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ , ayant une largeur comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ .

La croissance de NTC par CCVD à 850°C et 1000°C (montée sous atmosphère inerte et palier sous mélange  $\text{H}_2\text{-CH}_4$  ou  $\text{CH}_4$ ) a été mise en évidence sur les couches minces. En outre, nos résultats démontrent que la croissance localisée de NTC (individuels ou en petits faisceaux) est possible sur des motifs de  $\text{Mg}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$  larges de 50 - 100  $\mu\text{m}$  mis en forme par tamponnage. Toutefois, les essais réalisés mettent en évidence l'influence des dimensions des motifs sur la formation de NTC : le substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  semble être à l'origine du phénomène de coalescence des grains d'oxyde, voire de leur croissance anormale pour les couches minces d'épaisseur inférieure à 100 nm environ. Or, ces phénomènes sont défavorables à la croissance de NTC. Ainsi, dans le cadre du procédé de CCVD dans un four à résistance, nous n'avons observé de croissance de NTC que sur les motifs d'une largeur de l'ordre de 10 - 100  $\mu\text{m}$  et d'une épaisseur de 200 nm environ. Au terme de notre étude, il apparaît que l'épaisseur idéale des couches d'oxyde fait l'objet d'un compromis : celle-ci doit être suffisamment élevée pour favoriser une évolution normale des grains d'oxyde, mais également inférieure à une épaisseur critique d'oxyde égale à 100 nm environ, pour limiter l'apparition de fissures.

Finalement, nous avons observé pour la première fois la croissance de NTC par CCVD sur poudre  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  au moyen d'un four à rayonnement, à  $850^{\circ}C$  (montée sous atmosphère inerte et palier de 15 min sous mélange  $H_2-CH_4$ , 20 :80). Ce résultat permet d'envisager de nouveaux axes d'étude pour réaliser la croissance localisée de NTC sur des motifs de solution solide d'oxyde, en particulier en ce qui concerne les dimensions ultimes permettant la formation de NTC.

La seconde partie de nos travaux a concerné la croissance de NTC à partir de NP de cobalt, préformées par voie chimique et stabilisées par un polymère polyvinylpyrrolidone (PVP), qui ont été déposées directement sur le substrat  $SiO_2/Si$  en films minces non structurés ou sous la forme de motifs par tamponnage.

L'étude des NP de cobalt (diamètre fixé à 1,7 nm) a tout d'abord porté sur la préparation de films de NP (enduction par centrifugation) sur des substrats  $SiO_2/Si$  : les NP peuvent ainsi être distribuées en unités relativement isolées ou au sein de quelques couches empilées, selon les conditions de dépôt teneur en NP de la suspension de départ.

L'intérêt des NP Co/PVP réside dans leur aptitude à conduire à la formation de NTC, au cours du traitement de CCVD (montée sous Ar,  $850^{\circ}C$ ,  $H_2-CH_4$ , 30 min). Par ailleurs, il est remarquable que la présence de polymère au sein du film de NP n'influence pas la quantité de NTC produits. Nos travaux ont mis en évidence le fait que la densité peut être contrôlée dans la gamme  $1.10^{-3} - 4$  NTC/ $\mu m^2$  par la densité de NP déposées à la surface du substrat (évolution semblable des densités) mais également en diluant le mélange réactif ( $H_2-CH_4$ ) dans l'argon. La longueur des NTC peut atteindre 10  $\mu m$  et leur diamètre est compris entre 0,9 et 1,6 nm, en bon accord avec le diamètre initial des NP : ce dernier fait suggère la stabilité en diamètre de certaines NP sur substrat  $SiO_2/Si$  dans nos conditions de CCVD.

Les essais de structuration par tamponnage permettent de produire des motifs de NP de Co/PVP sur substrat  $SiO_2/Si$  : leur largeur peut atteindre 2  $\mu m$  ; leur épaisseur demeure inférieure à 10 nm, quelle que soit le protocole de tamponnage employé.

Nous avons validé le principe de croissance localisée de NTC (non isolés) sur des motifs micrométriques (8  $\mu m$ ) de Co/PVP tamponnés. Néanmoins, les dépôts structurés réalisés par tamponnage ne donnent pas accès à des densités hétérogènes d'un motif à un autre (0,5 – 2 NTC/ $\mu m^2$ ). En particulier, nos observations suggèrent que les motifs catalytiques de dimension trop faible ne sont pas aptes à produire des NTC en quantité notable.

Nos résultats soulignent donc la problématique du transfert de l'encre Co/PVP : à ce stade du développement, l'objectif du procédé de tamponnage consiste à assurer le dépôt

homogène au sein des motifs d'une quantité suffisante de NP Co/PVP afin de permettre la croissance optimale de NTC.

Enfin, l'objectif de nos travaux a été d'étudier la croissance de NTC à partir d'une couche mince métallique de cobalt déposée par pulvérisation ionique, ce qui a permis d'employer un mode de structuration par lithographie électronique à haute résolution.

En ce qui concerne l'étude de l'activité catalytique d'une couche mince de cobalt, nous avons tout d'abord procédé à une étude microstructurale de dépôts (épaisseur nominale égale à 1 ou 2 nm) ayant subi un recuit sous atmosphère inerte (argon) ou réductrice ( $H_2$ ). Les résultats expérimentaux suggèrent que le dépôt de cobalt recuit sous atmosphère inerte n'est pas réduit : les NP, de composition probable  $CoO$ , semblent en effet réagir avec la surface du substrat ( $SiO_2$ ), contrairement au cas du recuit sous atmosphère réductrice. La conséquence de cette réaction chimique sous atmosphère inerte est un mode de croissance anormale des NP du dépôt, avec une taille hétérogène variant entre 10 et 100 nm environ, après recuit à  $850^\circ C$ . Par comparaison, le recuit sous atmosphère réductrice favorise une croissance normale de NP de diamètre de l'ordre de 10 - 15 nm.

La synthèse de NTC a été étudiée, en employant un traitement de CCVD avec une montée sous atmosphère inerte : la formation des NP catalytiques de cobalt métallique s'effectue ainsi au moment du palier de CCVD. Il s'avère que le dépôt de cobalt convient pour la synthèse d'une population dense de NTC ( $\sim 5 \text{ NTC}/\mu m^2$ ) : l'épaisseur optimale du dépôt de cobalt est estimée à 1 nm. En effet, dans la gamme 0,2 - 5 nm, l'épaisseur de 1 nm semble d'une part limiter le phénomène de croissance anormale, favorisé pour les plus fortes épaisseurs, et d'autre part conduire à une densité élevée de NP, celle-ci tendant à diminuer pour les épaisseurs plus faibles. Une étude paramétrique a abouti au choix d'un traitement avec un palier à  $850^\circ C$  (avec une montée sous argon), sous mélange  $H_2 - CH_4$  (20 :80), pour synthétiser les NTC tout en limitant la formation d'espèces carbonées secondaires : dès une durée de palier de 15 min la formation de NTC monoparois est observée mais un délai minimal de 30 min est nécessaire pour obtenir une densité stable de NTC (5  $\text{NTC}/\mu m^2$  environ).

L'étude de la croissance localisée sur couche mince de cobalt structurée a reposé sur l'emploi de la lithographie électronique à haute résolution (résolution accessible de 20 nm). Nos résultats suggèrent que la synthèse de NTC sur réseaux de motifs de cobalt est aléatoire, pour des motifs de largeur comprise entre 50 nm et  $50 \mu m$ . Il s'avère toutefois possible d'obtenir en moyenne un NTC par motif pour une dimension de motif de l'ordre de 1

à 2  $\mu\text{m}$ , dans nos conditions de CCVD. En outre, il apparaît que la formation de jonctions de NTC entre motifs exige un nombre important de NTC par motif ( $\sim 100$ ) pour obtenir un nombre notable de jonctions spontanées entre motifs voisins adjacents.

En étudiant la croissance localisée de NTC relativement isolés sur motifs nanométriques, nous avons proposé un schéma de croissance dans le but d'expliquer l'organisation des NTC après croissance. La croissance se diviserait ainsi en deux étapes : (1) une croissance hors du plan du substrat avec un mouvement vibratoire ; (2) une fin de croissance du NTC en contact avec le substrat.

Nous avons montré que le traitement de CCVD établi pour le substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  permet également d'obtenir un film dense de NTC, à partir d'un dépôt de cobalt d'une épaisseur de 1 nm, sur un substrat de type  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Les expériences de croissance de NTC sur des ouvertures de 400 nm démontre que les NTC peuvent échapper à l'interaction du substrat, afin d'adopter la configuration suspendue. Pour les échelles étudiées, le processus d'appariement observé entre NTC (formation de faisceaux) semble impliquer non seulement les interactions de courte portée mais également le mouvement vibratoire des NTC au cours de leur croissance ; toutefois, ce modèle simple ne rend pas compte de toutes les observations et nécessite d'être développé.

Dans la perspective de l'intégration de NTC par croissance localisée, dans des dispositifs nanoélectroniques notamment, nous proposons une géométrie triangulaire des motifs catalytiques, qui favorise l'émergence des NTC hors des motifs. Nos résultats montrent qu'une petite dimension (correspondant à une aire de  $\sim 5 \mu\text{m}^2$ ) de motif favorise l'émergence de longs segments de NTC isolés. Toutefois, le contrôle du nombre et de la longueur exploitable des segments de NTC émergeant des motifs fait défaut à notre procédé. Au terme de nos travaux, la localisation des NTC est contrôlée toutefois leur accessibilité et leur orientation demeurent aléatoires. En conséquence, l'intégration des NTC impose un examen préalable des NTC produits par croissance localisée.

Le développement d'un procédé de croissance de NTC par CCVD sur four à rayonnement a été étudié. La dynamique de chauffe du four à rayonnement permet de limiter la croissance anormale du dépôt de cobalt sous un recuit à  $850^\circ\text{C}$ , sous atmosphère inerte, sur des échelles de temps relativement courtes (de l'ordre de 5 min). En revanche, l'étude de la synthèse de NTC à partir du dépôt de cobalt s'est avérée infructueuse : l'origine de cet échec provient probablement des transferts de chaleur et/ou de masse (gaz réactifs) mis en jeu dans le montage de CVD.

Notre étude en trois volets souligne trois aspects de la croissance localisée :

- i. L'usage de NP préformées (Co/PVP) non pré-réduites constitue un intérêt dans la mesure où les matériaux catalytiques en couches minces ( $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  ou cobalt métallique) sont soumis à une évolution microstructurale au cours du traitement de CCVD qui peut être défavorable à la formation de NTC. Nos travaux ne permettent pas de mettre en évidence l'influence de la structuration à l'échelle micrométrique voire nanométrique, sur l'évolution structurale des catalyseurs déposés en couches minces. Toutefois, le contrôle de la nature des NTC (diamètre et nombre de parois) n'a pas fait l'objet de notre étude : ce critère essentiel devra être considéré dans l'évaluation globale des avantages propres aux catalyseurs étudiés.
- ii. L'étude exploratoire du tamponnage a permis d'envisager la structuration jusqu'à de l'échelle de 1  $\mu m$  environ des matériaux catalytiques. Néanmoins, nos résultats indiquent des axes à développer pour adapter ce mode de structuration simple aux critères imposés, selon nous, pour la croissance localisée : une résolution sub-micrométrique en dimension latérale de motifs, le contrôle de la répartition de la pression à l'étape du transfert, et enfin une reproductibilité satisfaisante dans la fabrication des motifs. Dans ce cadre, la maturité de la lithographie électronique demeure l'outil privilégié pour la mise en forme du catalyseur (couche mince de cobalt), jusqu'à une échelle ultime, ainsi que sa localisation relative sur un substrat.
- iii. Enfin, la croissance localisée peut conduire à la formation de NTC isolé, par le choix adéquat des conditions de CCVD ou des dimensions des motifs catalytiques : cette dernière voie est à privilégier, dans la mesure où l'idéal demeure néanmoins de limiter la quantité de catalyseur déposé sur un substrat donné. En conséquence, il apparaît utile d'optimiser le traitement de CCVD afin de maximiser le rendement du catalyseur. Dans ce contexte, la compréhension des schémas de formation des NP catalytiques et de croissance des NTC est essentielle : dans cette perspective, de nouveaux procédés tels que le chauffage rapide dans un four à rayonnement présentent un intérêt certain.

---

## ANNEXES

---

<b>A. Procédé de CCVD</b> .....	<b>239</b>
<b>B. Traitement des substrats</b> .....	<b>239</b>
B. 1. Nettoyage standard .....	240
B. 2. Nettoyage RT2 .....	240
B. 3. Plasma O <sub>2</sub> .....	240
B. 4. Fonctionnalisation de surface .....	240
B. 4. 1. Greffage d'octadécyltrichlorosilane (OTS) .....	240
B. 4. 2. Greffage d'aminopropyltriméthoxysilane (APTES) .....	240
<b>C. Dépôt de couches minces</b> .....	<b>241</b>
C. 1. Dépôt par pulvérisation ionique .....	241
C. 2. Voie sol-gel .....	241
C. 3. Trempage-retrait .....	242
C. 4. Enduction par centrifugation .....	243
<b>D. Technologie silicium</b> .....	<b>244</b>
D. 1. Gravure sèche par plasma .....	244
D. 2. FIB .....	244
<b>E. Caractérisation</b> .....	<b>244</b>
E. 1. Microscopie optique .....	244
E. 2. Microscopie électronique .....	245
E. 2. 1. MEB .....	245
E. 2. 2. MET .....	246
E. 3. AFM .....	246
E. 4. Profilomètre de surface .....	247
E. 5. Spectroscopie Raman .....	247
E. 6. Mesure de mouillabilité (angle de contact) .....	248
<b>F. Nanostructuration</b> .....	<b>249</b>
F. 1. Lithographie électronique à haute résolution dans une résine organique .....	249
F. 1. 1. Principe .....	249
F. 1. 2. Equipement .....	250
F. 2. Lithographie douce : tamponnage .....	252
F. 2. 1. Principe .....	252
F. 2. 2. Propriétés du timbre .....	253
F. 2. 3. Préparation d'un timbre en PDMS .....	256
<b>G. Traitement d'images numériques</b> .....	<b>257</b>
G. 1. Dénombrement de NP .....	257
G. 2. Dénombrement de NTC .....	258
<b>H. Phénomènes de mouillage</b> .....	<b>260</b>

H. 1. Mouillage .....	260
H. 2. Fracture au sein du film de NP Co/PVP.....	260
<b>I. Modèles théoriques.....</b>	<b>261</b>
I. 1. Mouvement stochastique .....	261
I. 2. Interactions de courte portée.....	262
I. 3. Energie de déformation élastique .....	262

---

## A. Procédé de CCVD

Les expériences de CCVD sont réalisées sur deux types de montages, qui emploient chacun un mode de chauffage particulier : l'un repose sur un four à résistance et l'autre est associé à un four à rayonnement (lampes à halogène). Le schéma général de ces montages est présenté en Figure 1 a.

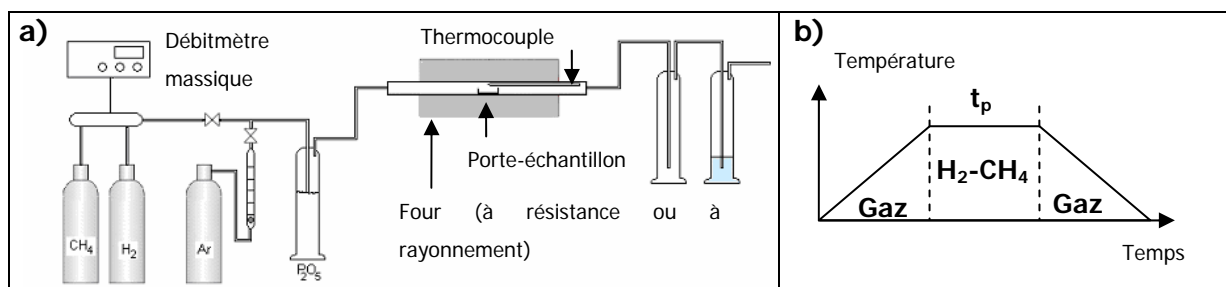


Figure 1 : Procédé de CCVD : a) schéma général du montage de CCVD (dimensions des fours à résistance et à rayonnement :  $6 \times 80$  et  $4 \times 40$  (diamètre  $\times$  longueur, cm  $\times$  cm). b) Traitement de CCVD : profil en température, avec un palier de durée  $t_p$ , et évolution de la composition de l'atmosphère (les gaz de nature non précisée sont généralement :  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ , ou  $\text{H}_2\text{-CH}_4$ ).

Au cours de la CCVD, les réacteurs sont soumis au profil de température indiqué en Figure 1 b : la température de palier est comprise entre 800 et 1000°C, la durée de palier allant de 5 à 60 min. Les débits respectifs de gaz méthane et hydrogène, régulés au moyen de débitmètres massiques, sont compris entre 0 et 250 sccm. Les débits des gaz inertes, indiqués par un débitmètre à bille, sont limités à la gamme 0 – 250 sccm. Les réacteurs sont fonctionnent à la pression atmosphérique. Une purge de 30 min sous gaz inerte à un débit de 15 L/h est réalisée avant toute expérience de CCVD.

Globalement, l'écoulement des gaz est établi dans un régime laminaire (nombre de Reynolds de l'ordre de l'unité).

## B. Traitement des substrats

Les substrats employés sont, sauf exception, des plaquettes de silicium (100) dopé p oxydées thermiquement (épaisseur de  $\text{SiO}_2$  : 140-160 nm). Les traitements qui suivent sont effectués au sein de la plateforme technologique du LAAS.



## **B. 1. Nettoyage standard**

Les substrats sont successivement immergés dans des bains de solvants, dans l'ordre qui suit, avant d'être soumis à un séchage sous flux d'azote :

- Trichloroéthylène, 2 minutes dans un bain à ultrasons ;
- Acétone, 2 minutes dans un bain à ultrasons ;
- Ethanol, 2 minutes dans un bain à ultrasons.

## **B. 2. Nettoyage RT2**

Le nettoyage RT2 (mélange d'acides sulfurique et chromique) est réalisé par simple immersion durant 30 - 60 s, à laquelle succède un rinçage abondant à l'eau déionisée.

## **B. 3. Plasma O<sub>2</sub>**

Le bâti Tepla 300 produit un plasma haute fréquence (2,45 GHz) sous des conditions opératoires suivantes, qui varient selon la surface traitée : débit de O<sub>2</sub>  $d_{O_2}$  = 500 ml/min ; puissance du générateur micro-ondes  $P$  = 300- 500 W ; durée du procédé  $t_{O_2}$  = 1- 5 min. La pression de l'enceinte est de l'ordre de 1 mbar. La présence d'une cage de Faraday permet de réaliser un traitement exclusivement chimique du substrat traité, limitant le bombardement du substrat par les ions.

## **B. 4. Fonctionnalisation de surface**

### **B. 4. 1. Greffage d'octadécyltrichlorosilane (OTS)**

- Nettoyage standard du substrat ;
- Traitement plasma ( $d_{O_2}$  = 500 ml/min ;  $P$  = 500 W ;  $t_{O_2}$  = 1 min) ;
- Immersion du substrat dans une solution d'OTS dans l'hexane (1 :100, %volumique), sous atmosphère inerte, durant 30 min ;
- Nettoyage standard du substrat fonctionnalisé.

### **B. 4. 2. Greffage d'aminopropyltriméthoxysilane (APTES)**

- Nettoyage standard du substrat ;
- Traitement plasma ( $d_{O_2}$  = 500 ml/min ;  $P$  = 500 W ;  $t_{O_2}$  = 1 min) ;
- Immersion du substrat dans une solution d'APTES dans l'hexane (1 :100, %volumique), sous atmosphère inerte, durant 20 min ;
- Nettoyage du substrat fonctionnalisé par immersion dans de l'éthanol, 2 minutes dans bain à ultrasons.

## C. Dépôt de couches minces

### C. 1. Dépôt par pulvérisation ionique

Le PECS™ (Precision Etching Coating System, de la marque GATAN) a été employé pour le dépôt par pulvérisation de métal. Les ions  $\text{Ar}^+$  produits au sein des canons à ion de Penning sont accélérés sous une tension de 3-4 kV (densité courant atteignant  $10 \text{ mA/cm}^2$ ) pour bombarder la cible du matériau désiré. La technique permet de réaliser sous vide ( $10^{-4}$  Pa) un dépôt homogène sur une surface de 2,5 cm env, à des vitesses de l'ordre de 2-4 Å/s. L'épaisseur déposée est évaluée au moyen d'une balance à quartz de haute précision, après étalonnage.

La cible de cobalt employée a été produite au CIRIMAT : une poudre de cobalt ( $\epsilon$ -Co et Co cfc) a été comprimée sous 15 bars afin d'obtenir une pastille compacte ( $\varnothing = 20 \text{ mm}$ ,  $e = 1,5 \text{ mm}$  env, densité de l'ordre de :  $6,5 \text{ g/cm}^3$ ). Cette pastille fut ensuite polie sur papier mesh 1200 puis sur pâte à diamant. Finalement, la pastille subit un recuit sous hydrogène, à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2h. Cette pastille a ensuite été disposée sur le porte-cible en laiton du PECS, au moyen d'une colle époxy conductrice.

### C. 2. Voie sol-gel

La voie de sol-gel employée, qui a pour origine le brevet Péchini<sup>247</sup>, fut développée au sein du CIRIMAT pour la préparation d'oxydes divers<sup>248,206</sup>.

Le protocole consiste à mélanger une solution aqueuse de sels précurseurs de la phase désirée d'une part, et d'autre part une solution contenant les agents polymérisants hexaméthylènetétramine (HMTA) et acétylacétone (AcAc), en solution en proportion équimolaire dans un mélange d'acide acétique et d'eau. Le polymère organique est issu de la séquence des réactions d'hydrolyse et de condensation entre HMTA et AcAc.

Pour la préparation de la solution solide d'oxyde  $\text{Mg}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ , les sels de nitrate de magnésium  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sont dissous en proportion adéquate (95 : 5) dans un volume de 15 mL d'eau déminéralisée. Cette solution est additionnée à la solution d'agents complexants, HMTA ( $m = 26,25 \text{ g}$ ) et AcAc ( $V = 20 \text{ ml}$ ) dans un volume de 100 ml d'acide acétique), puis le volume de la solution finale est ajustée à 200 mL par ajout d'acide acétique : on note alors  $C_{\text{cat}}$  (M) la concentration globale en cations, qui désignera la concentration nominale du sol. L'agent polymérisant est en excès par rapport aux sels de nitrate, le rapport molaire  $R$  : AcAc/cations étant ainsi supérieur à 3.

La solution obtenue est ensuite chauffée dans un bécher à  $60^\circ\text{C}$  sous agitation constante, pendant une durée qui détermine l'avancement de la réaction de polymérisation

et l'évaporation du solvant : le contrôle de cette durée permet alors de fixer la viscosité du sol  $\eta$  (mPa.s), qui est mesurée par un viscosimètre à cisaillement TVe-05 (Lamy) équipé d'un système de mesure à cylindres coaxiaux MS DIN 11, à une vitesse de 200 tpm (soit un cisaillement de  $266 \text{ s}^{-1}$ ).

Après sa mise en forme, le sol subit plusieurs traitements thermiques :

1. un traitement de séchage à  $120^\circ\text{C}$ , pour une durée de 12h, qui provoque l'évaporation des solvants du sol, ainsi que l'acétylacétone, agent polymérisant. Ceci conduit à la formation d'une phase (xérogel) caractérisée par la présence de cristallites composés des sels précurseurs de la phase oxyde.
2. une étape de calcination lente sous air qui conduit par l'élimination des composés organiques à l'obtention d'une couche mince de solution solide d'oxyde. Le profil de chauffe est le suivant (Figure 2) :

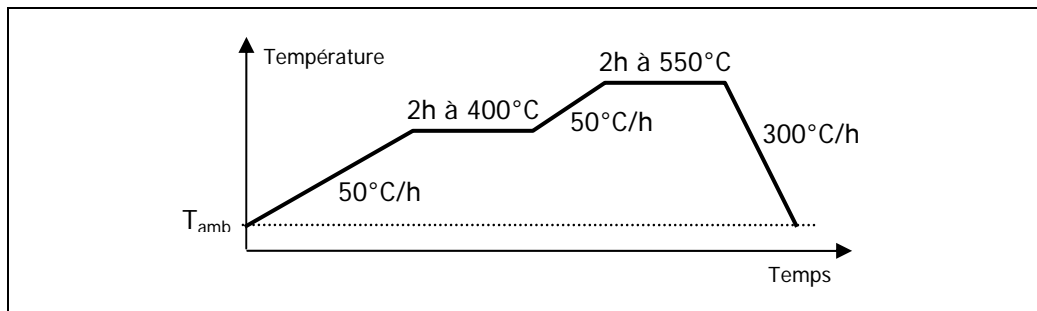


Figure 2 : Profil de température employé pour calcination du sol dans la voie sol-gel.

### C. 3. Trempage-retrait

Ce mode dépôt est principalement employé pour le dépôt de sol dans la voie sol-gel. La technique de dépôt de sol par trempage-retrait peut être décrite par ses étapes élémentaires<sup>249</sup> :

1. immersion du substrat à traiter dans le sol ;
2. retrait du substrat à une vitesse déterminée. La compétition entre les forces de gravité, de viscosité, et les effets de tension de surface détermine la dynamique de mouillage du sol sur la substrat et l'épaisseur finale déposée.
3. sous l'effet de la gravité et de l'évaporation du solvant, le film s'amincit. Pour la gamme de viscosité employée ( $> 10 \text{ mPa.s}$ ), le premier effet est négligeable.

Deux appareils de trempage-retrait sont employés : le DC-regulation et le Concoat, ce dernier modèle, plus récent, offrant une gamme plus large de vitesse de retrait. La vitesse

de retrait  $U$  employée est généralement comprise dans la gamme  $1 - 40 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le dépôt est réalisé à température ambiante.

Pour un substrat donné et une vitesse de retrait  $U$  modérée, l'épaisseur du film de sol déposé peut être déterminée à l'aide de la relation de Landau-Levich (dans l'hypothèse d'un régime newtonien) :

$e_{\text{sol}} \propto \frac{(\eta \cdot U)^{2/3}}{\gamma_{\text{LV}}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}}$  où la viscosité  $\eta$ , l'énergie de surface  $\gamma_{\text{LV}}$  et la

densité  $\rho$  se rapportent au sol,  $g$  désigne la pesanteur. De plus, d'une part, les études réalisées sur le dépôt d'oxyde préparé par cette voie sol-gel<sup>207</sup> démontrent que l'épaisseur d'oxyde finale  $e_{\text{ox}}$  est proportionnelle à celle du sol, et d'autre part, plus le sol est concentré en cations, plus épaisse est la couche d'oxyde obtenue : ceci permet d'écrire finalement, par approximation la relation qui s'applique pour la couche mince d'oxyde :  $e_{\text{ox}} \approx K'' \cdot C_{\text{cat}}^\alpha \cdot (\eta \cdot U)^{2/3}$  avec  $\alpha > 0$ .

Les conditions de formation du film sont définies par la loi empirique de Daoud et Williams<sup>250</sup> établissant que le dépôt n'est possible qu'à partir d'une vitesse de dépôt critique

$U_m = \frac{\theta^3 \cdot \gamma_{\text{LV}}}{\eta}$  où  $\theta$  désigne l'angle de contact du liquide sur le substrat.

#### C. 4. Enduction par centrifugation

Ce mode de dépôt est employé pour produire des films minces à partir de sol, de suspensions de nanoparticules, ou de solution de PMMA. Le procédé d'enduction par centrifugation peut être décrit en trois étapes :

1. dépôt d'un volume de solution donné sur le substrat
2. mise en rotation du substrat à la vitesse de rotation  $\omega$  (tpm), succédant à une phase de transition à accélération constante  $\omega$  (tpm/s). La durée du régime stationnaire est fixée à  $t_r$  (s). L'écoulement de la solution provoque son étalement en film mince ainsi que l'évaporation du solvant.
3. évaporation du solvant présent dans la couche déposée, par un recuit thermique.

L'épaisseur du dépôt final dépend essentiellement des caractéristiques du liquide déposé : viscosité, teneur en espèces volatiles, vitesse d'évaporation des espèces volatiles. L'épaisseur de la couche déposée est généralement exprimée par la relation empirique :  $e = A \cdot \omega^{-B}$ , où  $B$  est de l'ordre de 0,7.  $A$  est une grandeur empirique qui caractérise la solution employée, et dépend de la concentration en espèces volatiles, de la vitesse d'évaporation de ces espèces, et enfin de la viscosité de la solution.

## **D. Technologie silicium**

### **D. 1. Gravure sèche par plasma**

Le procédé de gravure de substrat de silicium repose le principe de gravure profonde ionique réactive ou DRIE (Deep Reactive Ion Etching). Un plasma (source RF) est généré au sein d'un mélange de gaz. La gravure possède deux aspects : une attaque chimique à tendance isotrope (transformation chimique d'une phase solide en phase gazeuse par réactions avec les espèces ioniques) et une attaque physique hautement anisotrope (bombardement des ions accélérés). La particularité de la DRIE repose sur le procédé Bosch : un gaz passivant promeut la gravure des surface horizontales vis-à-vis des parois latérales de l'échantillon.

La gravure DRIE des moules de silicium employés pour le tamponnage est réalisée sur une machine de gravure profonde de silicium S.T.S., en présence de  $SF_6$ , de  $O_2$  et de  $C_4F_6$ . La vitesse de gravure du traitement est de l'ordre de 4 nm/s.

### **D. 2. FIB**

La fonction principale de la lithographie par faisceau d'ion focalisé ou FIB (Focused Ion Beam) consiste à provoquer l'érosion d'une surface du substrat au moyen d'un faisceau primaire d'ions de gallium  $Ga^+$ . Le FIB est apte à assurer la fonction de lithographie car les ions de gallium exercent pour une tension d'accélération relativement élevée une action de gravure avec une précision nanométrique.

La lithographie par FIB est réalisée sur un Cross Beam ZEISS XB 1540. Les ions de Gallium sont accélérés sous une tension de 30 kV, pour un courant de 20 pA. La taille de la sonde est fixée à 30 nm.

## **E. Caractérisation**

### **E. 1. Microscopie optique**

Le microscope employé est du modèle Olympus BX 51. Ce microscope est équipé d'une caméra digitale qui permet l'acquisition numérique. Parmi ses fonctionnalités, cet équipement offre la possibilité de réaliser une observation en champ clair ou en champ sombre, ou encore en contraste interférentiel différentiel.

## **E. 2. Microscopie électronique**

La microscopie électronique repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière sondée : sous l'impact du faisceau d'électrons incidents, des électrons et des rayonnements électromagnétiques sont générés dans un volume d'interaction et recueillis pour former des images. L'observation des échantillons est principalement réalisée par MEB (détection électrons secondaires) et par MET (diffusion élastique des électrons).

### **E. 2. 1. MEB**

Selon les conditions d'observations, la microscopie apporte des informations différentes sur un échantillon. Par ailleurs, parce que les microscopes électroniques diffèrent par leurs performances dans une condition donnée, plusieurs microscopes électroniques à balayage seront utilisés pour caractériser nos échantillons. Les échantillons sont observés sans métallisation préalable.

#### **E. 2. 1. 1. MEB à haute tension**

Le MEB FEG CM 20 Philips est caractérisé par une source d'électrons à émission de champ de type FEG-Schottky. Les conditions d'observation correspondent à une tension d'accélération de 200 kV, la taille de sonde effective pouvant alors atteindre le 1 nm. Le détecteur latéral de type Everhart - Thornley est employé avec une tension de cage de Faraday de 150V.

#### **E. 2. 1. 2. MEB à basse tension**

La microscopie électronique à basse tension est effectuée au moyen du MEB FEG JEOL JSM 6700F. La résolution d'un MEB FEG (cathode froide) est due à. Les conditions d'observation choisies correspondent à basse tension d'accélération de l'ordre de 1 kV (taille de sonde ~2 nm). Le détecteur d'électrons secondaires situé sur l'axe de la colonne (tension de collecte inférieure à 50 V), permet la détection efficace d'électrons secondaires de basse énergie.

#### **E. 2. 1. 3. Observation des NTC par MEB à tension d'accélération de l'ordre de 1 kV**

Le diamètre des NTC observé par MEB (50–100 nm) sur un substrat SiO<sub>2</sub>(~100 nm)/Si est sensiblement supérieur au diamètre réel (1–5 nm), accessible par AFM, par exemple. La topographie de la surface du substrat est peu visible. Ceci suggère que les NTC influence les électrons secondaires avec une zone d'interaction de l'ordre de 50 nm env. Ainsi, les NTC sur une surface isolante constituent des zones à émission relativement supérieure d'électrons

secondaires. Une vitesse décroissante de balayage, un courant de faisceau ou un grandissement croissants réduisent le contraste d'image<sup>251</sup>. Le contraste d'image est favorisé aux tensions d'accélération de 1-2 keV et chute de manière significative pour une tension de 3 keV. L'emploi de détecteurs d'électrons secondaires de basse énergie est nécessaire pour mettre en évidence le phénomène<sup>252</sup>. Les NTC surélevés par rapport à la surface du substrat apparaissent avec un contraste normal, indépendant de la tension<sup>252</sup>.

Toutefois, dans la gamme d'énergie des électrons primaires de l'ordre de 1 kV, une couche isolante SiO<sub>2</sub> de 100 nm supportée sur du silicium tend à se charger positivement<sup>253</sup>. La profondeur de pénétration des électrons primaires est alors limitée à moins de 50 nm.

Homma et al. expliquent le contraste par l'effet EBIC (Electron Beam Induced Current)<sup>252</sup>. Ainsi des zones de déplétion en électrons apparaissent à la surface de SiO<sub>2</sub> et diminuent le rendement d'électrons secondaires émis. Selon les auteurs, les NTC présents constituent des corps conducteurs qui fournissent à l'oxyde de silicium des électrons qui permettent d'acquérir un rendement supérieur. L'émission de SiO<sub>2</sub> est d'autant plus élevée que les NTC forment un réseau apte à transporter une quantité suffisante de porteurs de charge au niveau du spot du faisceau, dans un régime dynamique. Dans ce cadre, le diamètre apparent des NTC apparaît corrélé à la somme des longueurs de diffusion élastique et de diffusion des porteurs de charges (électrons) au sein de SiO<sub>2</sub>.

### **E. 2. 2. MET**

Le microscope FEG CM 20 Philips possède aussi les fonctions adaptées pour la microscopie électronique à transmission haute résolution. Les observations sont réalisées sous une tension d'accélération de 200 kV.

Les observations réalisées par X. Devaux sont réalisées sur un MET à haute résolution FEI CM 200 sous une tension d'accélération de 200 kV également.

### **E. 3. AFM**

La microscopie à force atomique ou AFM (Atomic Force Microscopy) est un outil de caractérisation dont le principe repose sur la présence d'interactions (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...) entre la surface de l'échantillon et une sonde, qui consiste en une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier. Ainsi, la mesure de la déflexion du levier apporte indirectement des informations sur la nature de l'échantillon.

L'AFM employé est le Dimension 3100 (Digital Instruments). La sonde consiste en deux types de pointe, selon l'observation envisagée :

- pointe de silicium monolithique fortement dopé (rayon de courbure à l'apex < 15 nm) et ultrasharp (rayon de courbure à l'apex < 10 nm) pour l'AFM en mode tapping ;
- pointe de silicium recouverte d'un film métallique (environ 20 nm) pour l'EFM (rayon de courbure à l'apex < 15 nm).

Les caractérisations sont effectuées à température ambiante, à pression atmosphérique.

L'observation de la topographie des échantillons est réalisée en mode tapping, avec une fréquence d'oscillation du levier de 280 kHz environ. Pour s'affranchir des effets de convolution de la pointe AFM sur la mesure, les dimensions réelles des objets observés sont mesurées en considérant le profil de hauteur.

Le paramètre de rugosité employé est **Ra**, la rugosité moyenne, c'est-à-dire la moyenne arithmétique des écarts absolus du profil de rugosité par rapport à la hauteur moyenne.

La microscopie à force électrostatique ou EFM (Electric Force Microscopy) constitue une variante de l'AFM : les gradients de champ électrique présents entre la pointe conductrice et l'échantillon sont mesurés. Pour chaque ligne de balayage, un premier passage de la pointe (tapping mode) apporte les informations topographiques, puis un second passage est réalisé en respectant la topographie avec une distance de retrait fixée à 15 nm dans nos expériences. La présence de charges électriques à la surface ou au voisinage de la surface de l'échantillon est induite par l'application d'une tension de +4 V entre la pointe et l'échantillon, grâce à l'équipement de l'AFM.

#### **E. 4. Profilomètre de surface**

Le profilomètre de surface P-15 (KLA Tencor) est employé pour l'analyse 2D de la topographie de surface. Ce dispositif utilise un stylet avec une pointe diamant dont le rayon à l'apex est de 2  $\mu\text{m}$ , avec un angle de cône de 60°. La précision en z est de l'ordre de 10 nm, pour une gamme de mesure comprise entre 1 mm et 10 nm. La charge appliquée au cours du balayage est fixée à 1 mg.

#### **E. 5. Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman apporte des informations sur les propriétés électroniques, vibrationnelles et structurales (n, m) des NTC<sup>254, 216</sup>. Le principe repose sur le phénomène de diffusion Raman résonante des photons, qui s'avère sélective en diamètre : les spectres détectés correspondent aux NTC dont les transitions optiques entre bande de conduction et bande de valence correspondent à la fenêtre résonante du laser d'excitation  $E_{\text{laser}}$ .



L'observation de NTC individuel s'explique notamment par leur structure électronique d'objet unidimensionnel (densité d'état d'électron élevée au niveau des singularités de van Hove).

On caractérise essentiellement les NTC individuels par trois caractéristiques :

- le mode de vibration radiale ou RBM (Radial Breathing Mode) ( $< 300 \text{ cm}^{-1}$ ), situé à une fréquence  $\nu$  liée au diamètre  $\varnothing_{\text{NTC}}$  des NTC détectés par la relation empirique suivante :  $\nu = A/\varnothing_{\text{NTC}} + B$ . Pour un SWNT isolé sur un substrat de silicium oxydé, des auteurs<sup>255</sup> évaluent  $A = 248 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$  et  $B = 0 \text{ cm}^{-1}$ .
- la bande D (entre  $1250$  et  $1450 \text{ cm}^{-1}$ ) est due à la diffusion induite par le désordre structural au sein des NTC, ou à la présence de carbone amorphe<sup>256</sup>.
- le mode tangentiel (entre  $1450$  et  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ) : la présence d'une bande multi-pics, notée G, est caractéristique des NTC puisqu'elle indique à la courbure des feuillets de graphène au sein de la paroi des NTC.

Les interactions de van der Waals présentes dans les faisceaux induisent des variations dans les caractéristiques décrites, notamment une expression non-linéaire de la fréquence RBM en fonction de  $\varnothing_{\text{NTC}}$ <sup>257</sup>.

La caractérisation Raman est réalisée sur un instrument Renishaw à microsonde (objectif du microscope optique : 100 ; longueur d'onde d'excitation : 488 nm) ou pour la microspectrométrie à balayage sur un spectromètre micro-Raman DILOR XY employant un laser argon ou krypton et un flux de photons inférieur à  $10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

## E. 6. Mesure de mouillabilité (angle de contact)

La mouillabilité d'un substrat peut être caractérisée par l'angle de contact statique d'une goutte d'eau déposée à sa surface. Dans la mesure où on néglige les forces de friction, l'étalement de la goutte s'effectue dans le sens de la diminution de l'énergie libre de la surface totale de la goutte : la forme adoptée par la goutte sur le substrat est donc caractéristique des interactions entre l'eau, le substrat et l'atmosphère environnante. Selon l'équation de Young-Dupré, l'angle de contact est défini par la relation :  $\cos\theta = (\gamma_{\text{sg}} - \gamma_{\text{sl}})/\gamma_{\text{lg}}$ . Le test permet d'évaluer le caractère hydrophile ( $\theta < 90^\circ$ ) ou hydrophobe ( $\theta > 90^\circ$ ) de la surface du solide (cf. Figure 3).

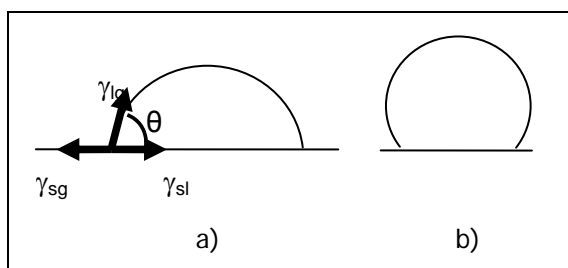


Figure 3 : Schéma d'une goutte statique à la surface d'un substrat (a) hydrophile ou (b) hydrophobe. Les symboles  $\gamma_{\text{lg}}$ ,  $\gamma_{\text{sg}}$  et  $\gamma_{\text{sl}}$  désignent les énergies de surface du liquide, du solide et l'énergie interfaciale liquide-solide.

L'instrument de mesure employé est le Digidrop-Fast/60. L'angle de contact d'une goutte d'eau déionisée d'un volume de 2  $\mu\text{l}$  est mesuré 100 ms après l'établissement du contact, à température ambiante et sous atmosphère de salle blanche de classe 10 000. La mesure de l'angle de contact est effectuée selon la méthode de la base fixe.

## F. Nanostructuration

### F. 1. Lithographie électronique à haute résolution dans une résine organique

#### F. 1. 1. Principe

Le but du procédé de lithographie électronique consiste tout d'abord à fabriquer un masque de PMMA sur un substrat donné. Le PMMA (polymétacrylate de méthyle), polymère thermoplastique, est une résine électrosensible : ses propriétés, notamment la masse molaire du polymère [36], sont modifiées sous l'effet d'un faisceau d'électrons, au cours de l'étape d'*insolation*. L'insolation obéit à un schéma séquentiel : le faisceau électronique, caractérisé par un courant  $i$ , se déplace avec un pas d'insolation  $p_i$  entre chaque point d'insolation successif ; la durée de passage sur chaque point est fixée à la valeur  $t_i$  (temps d'insolation). Suivant les conditions d'insolation, on définit la quantité de charges (électrons) qui insolent la résine par la notion de dose :

- dose surfacique  $D_s$  ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) =  $i \cdot t_i / P_x \cdot P_y$  ;
- dose linéique  $D_l$  ( $\text{nC}/\text{cm}$ ) =  $i \cdot t_i / P_x$  ;
- dose ponctuelle  $D_p$  (fC) =  $i \cdot t_i$ .

Les zones insolées sont plus solubles dans un solvant donné en raison de la diminution locale de la masse moléculaire de la résine. Par le choix du solvant approprié, il apparaît ainsi possible de dissoudre sélectivement les zones insolées : cette étape qui aboutit à la fabrication proprement dite du masque de PMMA est nommée *révélation*. Le comportement de la résine est représentée, de manière caractéristique pour un procédé de révélation donné, par une courbe dite de contraste qui relie les variations de l'épaisseur de la résine (avant et après révélation, notées respectivement  $e_i$  et  $e_f$ ) en fonction de la dose d'insolation : les grandeurs caractéristiques sont la sensibilité de la résine, qui indique la gamme de dose nécessaire pour l'insolation, et le contraste, qui permet d'estimer la sélectivité entre zones insolées et non-insolées et joue donc un rôle important sur la résolution spatiale du procédé.

La dernière étape du procédé est le *transfert* : le dépôt du matériau qui fait l'objet de la nanostructuration (généralement couche mince à l'état solide) est réalisé directement sur le masque de PMMA puis celui-ci est éliminé par dilution dans un solvant approprié (lift-off) : seuls les motifs du matériau sont présents à la surface du substrat au terme de cette opération. Le succès du lift-off exige une bonne adhérence du matériau sur le substrat, ainsi qu'une épaisseur bien inférieure à celle du masque de PMMA.

Les différentes étapes du procédé technologique sont résumées par le schéma de la Figure 4, présentant l'exemple de la nanostructuration d'une couche mince de cobalt.

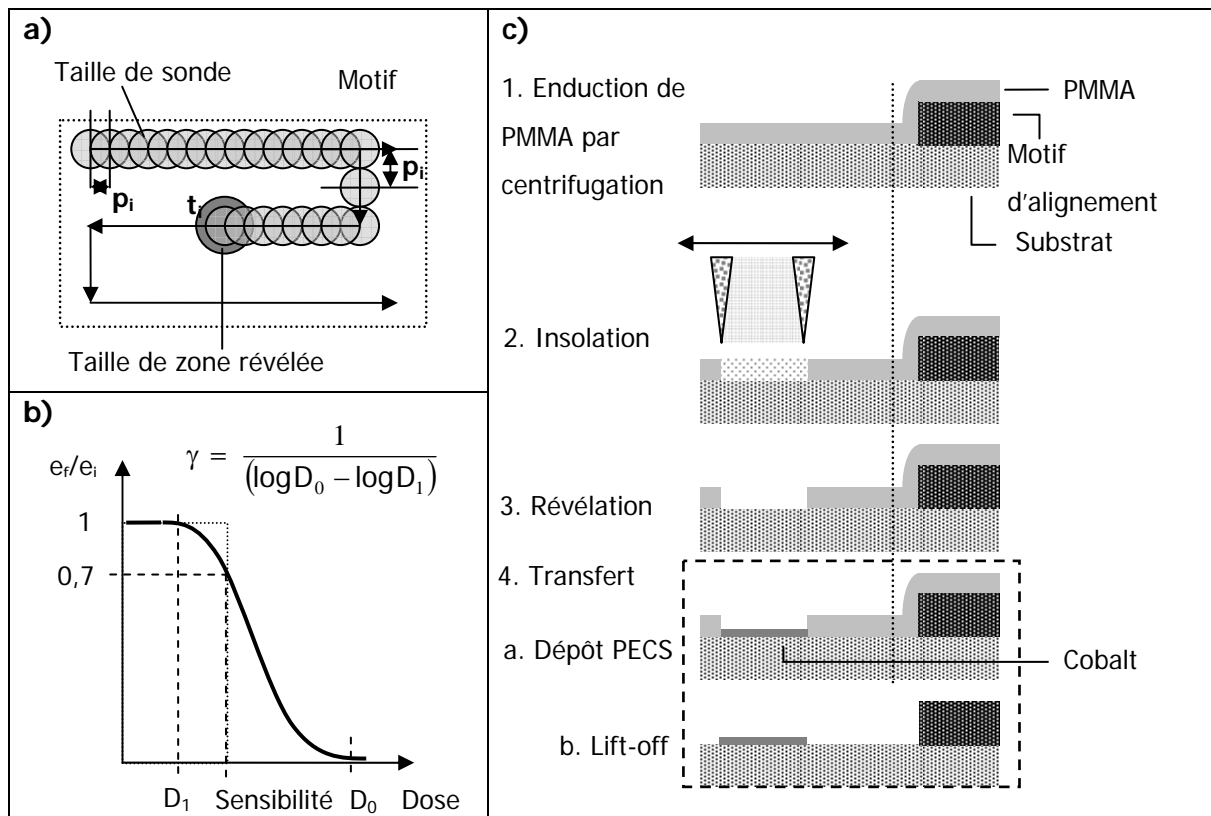


Figure 4 : a) Schéma de l'insolation d'un motif ; b) Courbe de contraste typique du PMMA.  $D_0$  définit la dose seuil à partir de laquelle l'épaisseur finale de résine n'est plus détectable.  $D_1$  définit la dose seuil à partir de laquelle l'épaisseur de résine est modifiée après révélation. La notion de seuil de sensibilité de la résine est déterminée à partir de la courbe et correspond à la dose associée au rapport  $e_f/e_i = 0,7$ . Le contraste  $\gamma$  correspond à la pente au point de sensibilité. c) Description schématique du procédé de fabrication des motifs de cobalt et de leur alignement sur les motifs d'alignement.

## F. 1. 2. Equipement

La lithographie électronique haute résolution est réalisée sur le FEG CM 20 microscope

MEB, MET, dont la source assure une haute résolution énergétique ainsi qu'une grande stabilité de l'émission dans le temps ( $<0,1\%/h$ ). La taille de sonde à la tension de travail généralement fixé à 200 keV peut varier entre  $<1$  nm et 100 nm, pour un courant inclus dans la gamme 10 pA – 2 nA. La fréquence du pilotage du faisceau d'électrons est de 50 kHz, ce qui fixe donc un temps minimum d'insolation par point de 20  $\mu$ s. Le système de pilotage choisi effectue une opération d'escamotage du faisceau ("blanking"), qui consiste à dévier le faisceau hors de la zone de l'échantillon, pour assurer les transitions entre les zones d'insolation.

La taille maximale des échantillons acceptés par le microscope est fixée à 4 x 4 mm<sup>2</sup>, la zone d'observation étant limitée à un domaine circulaire de 3 mm de diamètre sur l'appareil de lithographie électronique.

Pour les insolutions, deux configurations sont disponibles :

- le mode HMS (High Magnification Scale), dédié à la haute résolution, qui n'autorise que des grossissements élevés, compris entre 3000 et 300 000, ce qui limite la taille du champ d'insolation à 40 x 40  $\mu$ m<sup>2</sup> au maximum ;
- le mode LMS (Low Magnification Scale), qui limite la résolution à environ 100 nm.

Les déformations des champs insolés dues aux défauts d'optique électronique peuvent être minimisées par leur évaluation à partir de l'observation de motifs calibrés et leur prise en compte dans la programmation de l'insolation. Dans ce cadre, une correction optimale est nécessaire pour le raccord des différents champs insolés.

Le protocole mis en place se développe en deux volets : une série d'insolation classique et une série d'insolation avec alignement qui est nécessaire pour localiser les motifs insolés vis-à-vis de motifs de repérage.

L'interface utilisateur est assurée par le logiciel Nanometer Pattern Generation System (NPGS) de J.C. Naby Lithography Systems<sup>258</sup>, élaboré pour la conception (sous le volet Design CAD) et l'insolation des motifs à insoler.

Le protocole d'alignement, également gérée par le système NPGS, consiste tout d'abord en un repérage des motifs d'alignement fabriqués en photolithographie UV. L'étape d'insolation est alors réalisée en des sites dont les coordonnées sont fixées dans le repère défini par les motifs d'alignement. Le protocole d'alignement permet également de corriger la déformation des champs d'insolation, en employant les motifs d'alignement comme motifs de calibrage. Le protocole d'alignement employé ainsi que les échantillons dotés de motifs d'alignement sont issus des travaux de M. Sagnes<sup>266</sup>.

Le protocole global qui est employé pour la nanostructuration est le suivant :

- Nettoyage des substrats suivant le protocole de nettoyage classique (cf. Annexe B. 1).
- Enduction par centrifugation ( $\omega = 5000$  tours/min.s ;  $\omega = 3000$  tours/min ;  $t_r = 30$  s) d'une épaisseur comprise entre 50 et 140 nm de PMMA (masse molaire moyenne en masse,  $M_m = 995.10^3$  g/mol) à partir d'une solution de PMMA ( $M_w = 996\ 000$  g/mol) dans le MIBK de concentration comprise entre 20 et 40g/L, suivie d'un recuit 1 min à 105°C.
- Insolation dans le mode LMS et/ou HMS, avec un grandissement compris entre 200 et 20 000.
- Mode de révélation selon deux protocoles possibles, réalisés à la température de 20°C :
  - **Révélation classique** : révélation effectuée dans un mélange méthyl-isobutylcétone (MIBK): isopropanol (IPA) (1:3, v:v), avec une vitesse révélation de 3 nm/s ;
  - **Révélation sous ultrasons** : révélation effectuée dans de l'IPA sous ultrasons, avec une vitesse révélation de 10 nm/s.
- Dépôt métallique par PECS ;
- Lift-off dans du trichloroéthylène, sous ultrasons pour une durée de 5 min.

## F. 2. Lithographie douce : tamponnage

La plupart des méthodes de nanostructuration classiques (lithographies optique, électronique, ou à rayons X...) nécessite l'emploi d'un masque : pour certains matériaux à mettre en forme (polymères, biomolécules...), l'étape de transfert s'avère problématique, pour des raisons d'incompatibilité entre les matériaux mis en jeu (par ex. : solubilité du matériau à déposer dans le solvant de lift-off). Comparativement, le tamponnage, technique de « lithographie douce »<sup>259</sup> constitue une voie alternative. Dans le principe, cette technique de structuration tend à répondre aux exigences de résolution, de simplicité de mise en oeuvre et de faible coût, requises par de nombreuses applications.

### F. 2. 1. Principe

Le tamponnage désigne une méthode de transfert parallèle direct (réplication) de motifs par contact, au moyen d'un timbre structuré à l'échelle micro-/nanométrique, composé essentiellement de PDMS (polydiméthylsiloxane). Le PDMS est un polymère élastomère transparent de densité volumique estimée à 1,05 g/cm<sup>3</sup>. Ce matériau qui possède un module

d'Young modéré ( $E = 2,8 \text{ MPa}$ ) associé à un rapport de Poisson élevé ( $\nu \approx 0,5$ ) ainsi qu'une faible énergie de surface ( $\gamma = 21,6 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ). En raison des propriétés mécaniques du PDMS, le timbre est apte à se déformer élastiquement de manière à se conformer à la surface du substrat aux échelles macroscopique et microscopique ; de plus, ses propriétés de surfaces favorise une bonne adhérence vis-à-vis des autres surfaces, avec un caractère réversible.

La surface du timbre structuré est imprégnée d'une **encre** qui consiste en la solution à transférer. Cette opération peut être faite par soit immersion du timbre dans la solution, soit par emploi d'une technique de dépôt classique (trempage-retrait ou enduction par centrifugation) : le mode dépend de la nature de l'encre, notamment selon qu'elle est absorbée ou adsorbée sur le timbre.

L'opération de transfert de l'encre consiste à établir un contact entre le tampon et un substrat. De manière générale, le transfert de l'encre vers le substrat peut se dérouler par les mécanismes principaux suivants (Figure 5) :

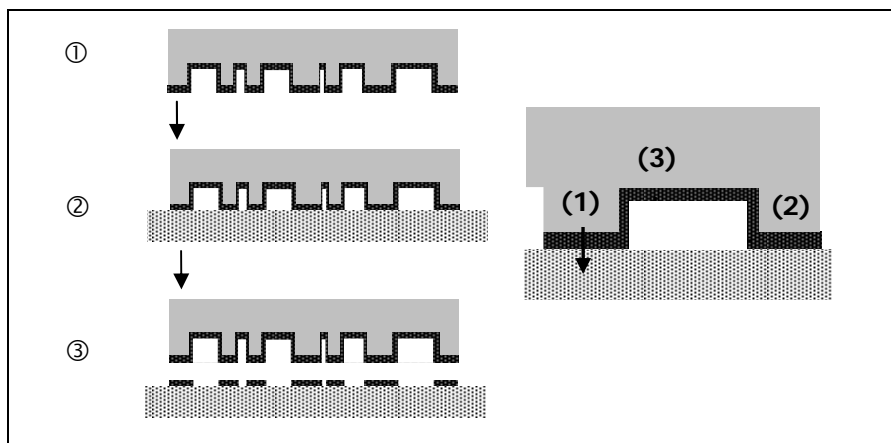


Figure 5 : Présentation générale du procédé dérivé du tamponnage

- par contact direct entre le tampon et le substrat au niveau des reliefs du timbre (voie 1) ;
- par diffusion de molécules sur la surface à partir du point de contact (voie 2) ;
- par diffusion en phase gazeuse (voie 3), à proximité de la zone de contact ou dans les zones creuses du tampon.

Les deux premiers mécanismes sont dominants pour les espèces peu volatiles.

## F. 2. 2. Propriétés du timbre

La flexibilité du timbre élastomérique constitue un avantage certain pour opérer sur des substrats non planaires (adaptation topologique) mais il implique des procédés élaborés pour assurer la stabilité mécanique sur large échelle des structures du timbre aux diverses étapes

du  $\mu\text{CP}^{260}$  : le moyen le plus fréquemment employé est l'usage d'un support à la base du timbre.

Plusieurs modèles<sup>261,262,213,263</sup> ont été proposés pour décrire le contact du timbre avec un substrat, en prenant compte des propriétés mécaniques et des énergies de surface. En particulier, les études effectuées par l'équipe de Hui<sup>213</sup> décrivent par un modèle analytique validé expérimentalement le comportement mécanique d'un timbre supporté par une lame de verre au contact et à l'adhésion, dans un régime élastique.

Le timbre étudié se caractérise par des lignes de largeur  $2a$ , espacées d'une distance  $2w$ , et de longueur supposée largement supérieure à  $a$  et  $w$  (Figure 6).

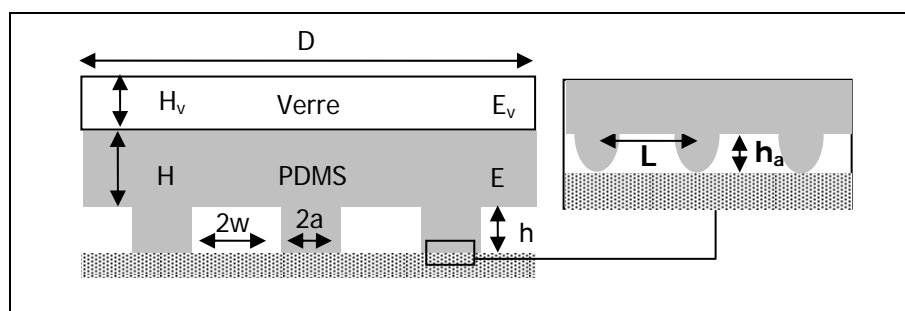


Figure 6 : Schéma du contact entre le timbre et la surface d'un substrat.

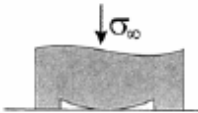
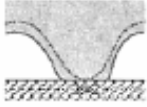

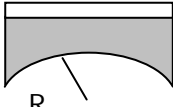
Les hypothèses effectuées dans la théorie de l'élasticité sont les suivantes :  $H/D$  et  $H_v/D \ll 1$ ,  $h/H \ll 1$ ,  $a/H \ll 1$ ,  $w/H \ll 1$ , matériau élastomère incompressible de coefficient de Poisson 0,5. Pour une pression  $\sigma_\infty$  appliquée au timbre, les relations exprimées dans le Tableau 1 permettent de prévoir le comportement du timbre au cours des expériences de  $\mu\text{CP}$ , avec d'autant plus de précision que les hypothèses sont validées. L'étude porte sur le comportement des structures de PDMS au cours de l'opération de tamponnage (points 1 à 3, 5 et 6) ainsi que le contact réalisé entre la surface du PDMS et le substrat (point 4).

La fabrication de timbres stables exige donc le choix de hauteur optimale des structures, afin de limiter leur déformation ainsi que l'effondrement de la base du timbre, quelle que soit la largeur des structures. En pratique, il ressort plusieurs points de l'analyse théorique :

- l'effondrement de la base du timbre au moment du contact dépend étroitement des dimensions des structures du timbre. La relation fondée sur le paramètre  $\kappa_1$  sera vérifiée le cas échéant.
- le rayon de courbure critique est extrêmement faible ( $<5$  nm) ce qui signifie que l'effet de surface ne limite pas la fidélité des structures du timbre de PDMS à ceux du moule.

- le rayon de courbure de la surface du timbre de PDMS due la contraction thermique ou chimique est supérieur à 1 m, pour  $H_v \approx 100 \mu\text{m}$  et  $H \approx 1 \text{ mm}$  : le choix des dimensions du timbre doit donc assurer une planéité satisfaisante du plan de base du timbre.

Tableau 1 : Résultats du traitement analytique du comportement mécanique du timbre de PDMS, réalisé par l'équipe de Huf<sup>213</sup>.

Description	Figure	Relation
Effondrement de base : contact non désiré		$\kappa_1 = 4\sigma_\infty w / E^* h ; E^* = E / (1 - \nu^2)$ $\kappa_1 < \frac{\pi}{\left(1 + \frac{a}{w}\right) \cdot \cosh^{-1} \left[ \cos^{-1} \left( \frac{w \cdot \pi}{2 \cdot (w + a)} \right) \right]}$
Cavités rugueuses : contact conforme		$\kappa_4 = \pi E^* h_a / 2 \sigma_\infty L$ $\kappa_4 \leq 1 + \frac{w}{a}$
Rayon de bord critique dû à l'effet de la tension de surface		$R_c \sim \gamma / 2E$
Rayon de courbure due à la contraction thermique ou chimique		$R = \frac{(1 + \omega \cdot \delta) \cdot \gamma \cdot H_v}{12 \cdot \Delta \varepsilon_T \cdot (1 + \gamma \cdot \chi)}$ <p>où : <math>\omega = E_g^* / E^*</math> ;  <math>E^* = E / (1 - \nu)</math> ; <math>E_g^* = E_g / (1 - \nu)</math> ;  <math>\delta = H_v / H</math> ;  <math>\gamma = \omega \delta^2 (1 + \delta) / 2 (1 + \omega \delta^3)</math> ;  <math>\chi = 6 (1 + \delta) / \delta (1 + \omega \delta)</math> ;  <math>\Delta \varepsilon_T = \Delta \alpha \cdot \Delta T + \varepsilon_s</math></p> <p>avec <math>\Delta \alpha</math> : différence des coefficients d'expansion thermique du PDMS et du verre (<math>\Delta \alpha \sim 300 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}</math>) ; <math>\Delta T</math> : différence entre température ambiante et température de recuit du PDMS (<math>\Delta T &lt; 100^\circ\text{C}</math>) ; <math>\varepsilon_s</math> : contrainte présente au sein du PDMS en raison du processus de réticulation (<math>\varepsilon_s &lt; 0</math>).</p>



### F. 2. 3. Préparation d'un timbre en PDMS

Nous employons le PDMS Sylgard 184 (Dow Corning), composé thermoréticulable, dont la préparation implique deux précurseurs liquides : d'une part les oligomères et d'autre part un agent de réticulation composé d'un complexe organo-métallique de platine (catalyseur de Karstedt) et de copolymères (méthylhydrosiloxanes et diméthylsiloxane). La formation de l'élastomère réticulé (cf Figure 7) est issue de la réaction d'hydrosilylation catalysée par un complexe de platine.

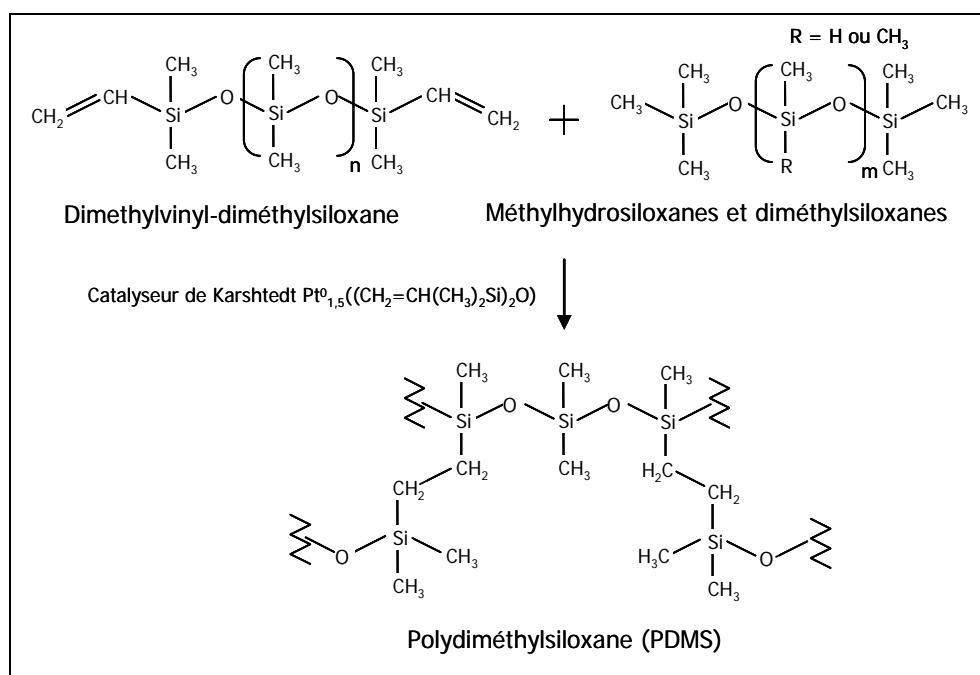


Figure 7 : Chimie de réticulation du PDMS. La réaction est basée sur la polyaddition de liaisons Si - H sur les groupements alcènes permettant la formation de liaisons Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (hydrosilylation).

La première opération consiste à fabriquer un moule en silicium en employant les techniques de lithographie électronique ou optique pour créer un masque (résine PMMA ou métal). Par gravure chimique sèche, les structures du masque sont transférées dans le substrat de silicium. Le procédé aboutit finalement à l'obtention de moule positif en silicium, avec des structures de hauteur comprises entre 500 nm et 25  $\mu\text{m}$  (Figure 8 a).

A l'étape du moulage, l'énergie de surface modérée des précurseurs du PDMS et sa faible viscosité constituent un avantage pour le remplissage des structures du moule. En raison de la réactivité des précurseurs oligomériques et de l'énergie de surface du PDMS réticulé, il est nécessaire de réaliser un traitement de surface anti-adhésif<sup>264</sup> de la surface de

silicium par un greffage de molécules d'octadécyltrichlorosilane (OTS), qui abaisse l'énergie de surface du moule en silicium ( $24 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ).

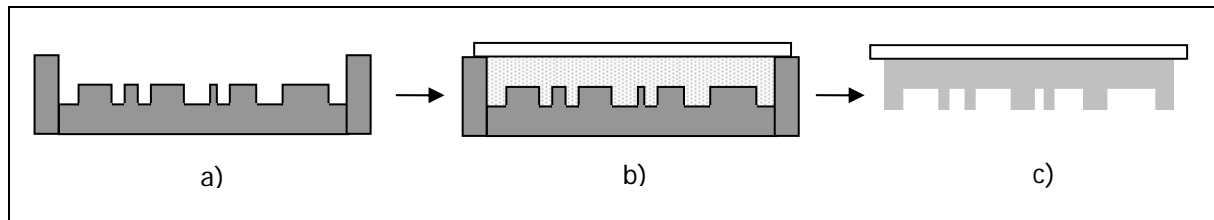


Figure 8 : Schéma de la préparation du timbre de PDMS.

Le traitement hydrophobe de la surface du moule s'effectue comme suit :

- nettoyage classique du moule et de la lame de verre de  $300 \mu\text{m}$  d'épaisseur (support du timbre final) ;
- traitement sous plasma  $\text{O}_2$  ( $d_{\text{O}_2} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $P = 100 \text{ W}$ ,  $t_p = 1 \text{ min}$ );
- immersion du moule durant 30 minutes dans solution d'OTS dans de l'hexane ( $200 \mu\text{l}$  pour  $20\text{ml}$ ) sous atmosphère de diazote ;
- rinçage dans des bains à ultrasons durant 2 min, successivement dans du trichloroéthylène, de l'acétone, puis de l'éthanol.

La rugosité du moule traité ainsi est généralement inférieure à  $30 \text{ nm}$ .

Afin de manipuler le timbre sans le déformer, une lame de verre d'une épaisseur de  $300 \mu\text{m}$  ( $24 \times 32 \text{ mm}$ ) est employée comme support. Les précurseurs sont versés sur le moule et un dégazage sous vide primaire est réalisé afin de chasser l'air qui est piégé entre le moule et les précurseurs liquides, puis la lame de verre est posée au sommet du moule (Figure 8 b). La réticulation est réalisée à  $100^\circ\text{C}$  pour une durée de 2h. Après démoulage, l'élastomère réticulé conserve à sa surface une réplique topographique négative du moule (Figure 8 c).

## G. Traitement d'images numériques

### G. 1. Dénombrement de NP

Le traitement des images numériques issues de la caractérisation MEB ou AFM est réalisé au moyen du logiciel Image J programmé en Java (domaine public\*) développé sous Windows, inspiré de NIH Image (développé sous Macintosh). En particulier, le protocole de traitement pour les images de dépôts de cobalt recuits est le suivant :

\* Conçu par Wayne Rasband (wayne@codon.nih.gov), appartenant au Research Services Branch, National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland, USA.

- sélection d'aire et calibration de l'échelle ;
- binarisation par valeur seuil ;
- filtrage par la valeur médiane avec un rayon de 1 pixel
- analyse de particules : la dimension mesurée est le diamètre de Feret : la plus longue distance entre deux points quelconques appartenant au périmètre de l'aire sélectionnée. Les objets détectés sont représentés sur une nouvelle image qui permet de s'assurer de la justesse du traitement.

Le traitement fiable exige une image de NP bien définie, avec un contraste homogène d'une NP à l'autre : ce cas correspond en pratique aux NP issues du recuit sous dihydrogène du dépôt de cobalt en couche minces.

Exemple de traitement des images de NP (Figure 9) :

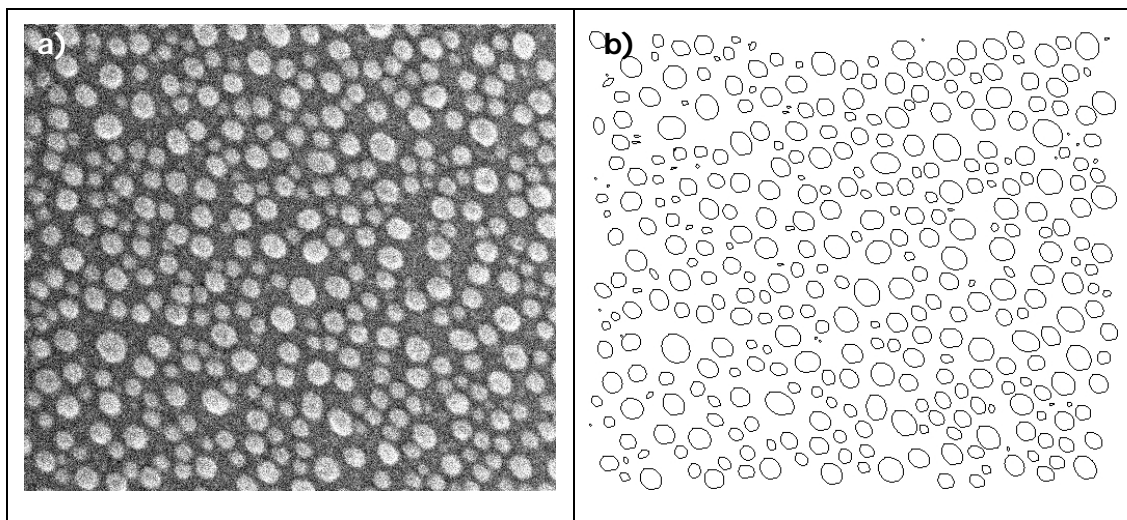


Figure 9 : a) Image d'un dépôt de cobalt d'épaisseur nominale égale à 1 nm, recuit sous argon à 850°C ; b) Image des NP détectées au cours du traitement d'images.

## G. 2. Dénombrement de NTC

Le dénombrement de NTC donne accès à la grandeur de densité surfacique, c'est-à-dire le nombre de NTC formés par unités de surface. Cette tâche exige donc de distinguer les objets au préalable, autrement dit il est nécessaire de disposer des dimensions des NTC a priori, en particulier leur longueur moyenne  $\langle L \rangle$ . Dans cette mesure, il est possible d'évaluer la densité surfacique *réelle*, notée  $p_{\text{NTC}}$ , à partir de la densité surfacique *apparente*, notée ici  $p'_{\text{NTC}}$  : cette dernière grandeur désigne le nombre de NTC présents par unité de surface, sans qu'ils aient pour autant été formés dans cette unité de surface.  $p'_{\text{NTC}}$  est estimée par examen visuel de dénombrement.

On peut illustrer la différence entre les deux grandeurs par la Figure 10. Si l'on considère une aire carrée de côté  $c$ , elle comporte :

- $\rho_{NTC} \cdot c^2$  NTC formés sur cette aire ;
- $\frac{1}{4} \cdot \left( \left( 2m + \frac{c}{d} \right)^2 - \left( \frac{c}{d} \right)^2 \right)$  NTC issus de l'aire périphérique, où  $d = (1/\rho_{NTC})^{1/2}$  désigne

le côté de l'aire occupée par un unique NTC et où  $m$  correspond à la valeur entière du rapport  $\langle L \rangle / d$ . Chaque NTC d'une aire voisine possède  $\frac{1}{4}$  chance d'émerger dans l'aire considérée, pourvu que la longueur moyenne  $\langle L \rangle$  soit suffisante.

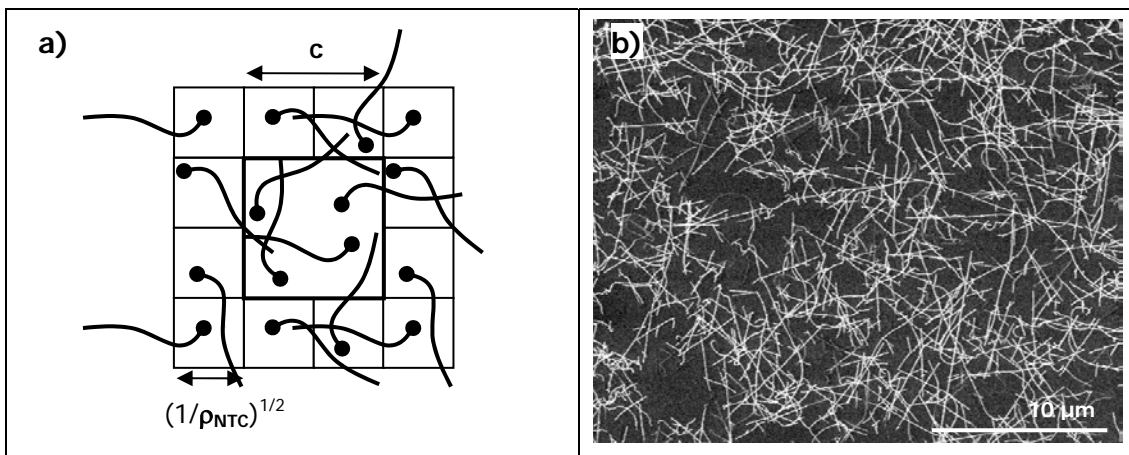


Figure 10 : a) Schéma de NTC répartis avec une densité surfacique  $\rho_{NTC}$ . Les origines des NTC sont indiquées par des points. (b)  $\rho'_{NTC} = 0,67 \text{ NTC}/\mu m^2$ , avec longueur moyenne de  $10 \mu m$ , estimée sur une aire de  $26 \mu m^2$ , permet de déduire :  $\rho_{NTC} = 0,45 \text{ NTC}/\mu m^2$  (cf p. 162).

De manière générale, la relation entre les deux grandeurs peut alors approximativement s'exprimer ainsi :

$$\rho'_{NTC} = \rho_{NTC} + \frac{1}{4 \cdot c^2} \cdot \left( \left( 2m + \frac{c}{d} \right)^2 - \left( \frac{c}{d} \right)^2 \right) \quad \text{Equation 1}$$

En pratique, nous présenterons la valeur de  $\rho_{NTC}$  déduite de la valeur de  $\rho'_{NTC}$ , en faisant une hypothèse sur  $\langle L \rangle$ . La validité de la méthode exige un domaine de mesure de dimension supérieure à  $\langle L \rangle$ .

A défaut d'outils de traitement d'images adaptés, notre méthode permet d'évaluer la densité surfacique de NTC, avec une justesse d'autant plus élevée que la densité est faible.

## H. Phénomènes de mouillage

### H. 1. Mouillage

Les dimensions  $h$  et  $d$  d'une goutte en forme de calotte sphérique (Figure 11), déposée sur un substrat, sont liées par la relation :

$$\frac{2.h}{d} = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \quad \text{Equation 2}$$

où  $\theta$  est l'angle de contact de la goutte sur le substrat.

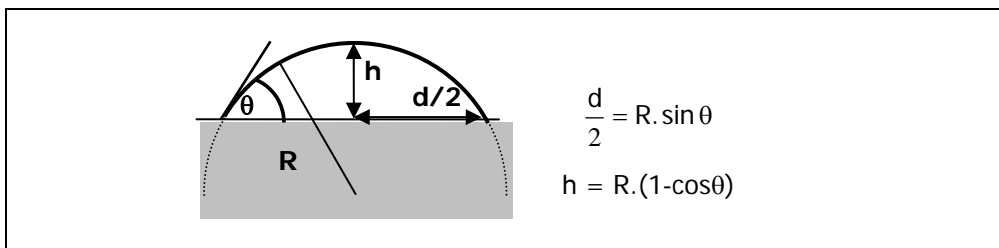


Figure 11 : a) schéma du profil d'une goutte en forme de calotte sphérique sur un substrat, caractérisée par un rayon de courbure  $R$  et un angle de contact  $\theta$ .

### H. 2. Fracture au sein du film de NP Co/PVP

Nous proposons un traitement théorique pour décrire la fracture survenant à l'étape du retrait dans le tamponnage de NP de Co/PVP (partie III. 3). Le phénomène de fracture est décrit en termes d'énergie de surface. On considérera que le polymère PVP dans le processus de fracture. La variation d'énergie de surface varie selon que la fracture se produit au sein de la PVP ou à l'interface PVP-SiO<sub>2</sub> (le cas de la fracture à l'interface PVP-PDMS est écarté car il ne correspond pas aux faits expérimentaux) : ceci est illustré par la Figure 12.

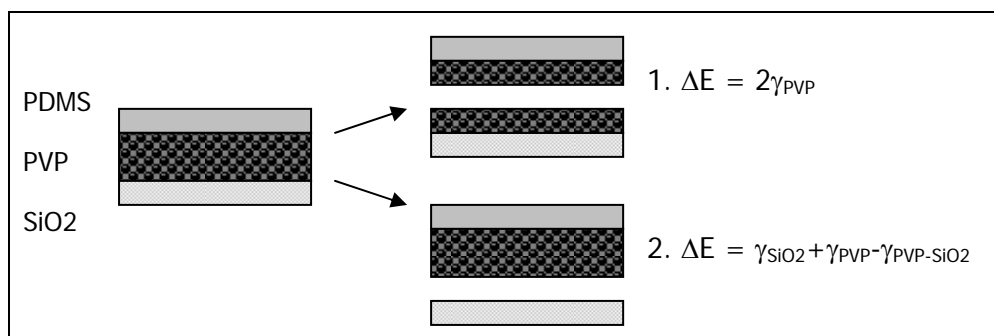


Figure 12 : Schéma de la fracture intervenant à l'étape du retrait dans le tamponnage de NP de Co/PVP.

Le cas 1 (fracture au sein du PVP) est favorisé si  $\gamma_{\text{SiO}_2} + \gamma_{\text{PVP}} - \gamma_{\text{PVP-SiO}_2} < \gamma_{\text{PVP}}$ . Inversement, Le cas 2 (fracture au voisinage de l'interface PVP-SiO<sub>2</sub>) est favorisé si  $\gamma_{\text{SiO}_2} + \gamma_{\text{PVP}} - \gamma_{\text{PVP-SiO}_2} > \gamma_{\text{PVP}}$ .

## I. Modèles théoriques

Les expressions théoriques qui suivent se rapportent à des NTC de module d'Young  $E$  dont on note  $L$  la longueur et  $\varnothing_{\text{NTC}}$  le diamètre moyen.

### I. 1. Mouvement stochastique

Krishnan *et al.*<sup>265</sup> propose un modèle d'oscillateur stochastique pour décrire le mouvement vibratoire d'un NTC monoparoi dont l'une des extrémités est libre et l'autre considérée fixe. Dans la limite des faibles amplitudes, et en assimilant un NTC à un cylindre creux d'une épaisseur de paroi assimilée à la distance de van der Waals dans le graphite,  $a_g = 0,34$  nm, les auteurs démontrent que le mouvement de vibration stochastique à la température  $T$  (K) est dominé par la contribution du mode  $n = 0$ , soit une oscillation caractérisée par une amplitude rms :

$$\sigma = \left[ \frac{0,8486 \cdot L^3 \cdot k_B \cdot T}{E \cdot \varnothing_{\text{NTC}} \cdot a_g \cdot (\varnothing_{\text{NTC}}^2 + a_g^2)} \right]^{1/2} \text{ soit } \sigma \approx \left[ \frac{0,8486 \cdot k_B \cdot T}{E \cdot a_g} \cdot \frac{L^3}{\varnothing_{\text{NTC}}^3} \right]^{1/2} \text{ (hyp. : } \varnothing_{\text{NTC}} \gg a_g \text{)}.$$

En choisissant une valeur du module d'Young  $E$  égale à 1 GPa, on trouve l'expression suivante :

$$\sigma \text{ (nm)} \approx 5,2 \cdot 10^{-3} \cdot \left[ \frac{L}{\varnothing_{\text{NTC}}} \right]^{3/2}, \text{ avec } L, \varnothing_{\text{NTC}} \text{ (nm)}$$

Pour un NTC d'un diamètre de 1 nm, on considère donc que l'amplitude de vibration thermique à 850°C est :  $\sigma = 190$  nm pour  $L = 1000$  nm.

La même méthode est appliquée par Babic *et al.*<sup>268</sup> pour déterminer l'amplitude de vibration d'un NTC fixé à ses deux extrémités. La contribution du premier mode fondamental

$$\text{de vibration : } \sigma = \left[ \frac{k_B \cdot T \cdot L^3}{3 \cdot \pi \cdot E \cdot \varnothing_{\text{NTC}}^4} \right]^{1/2}$$

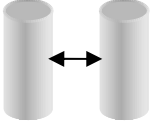
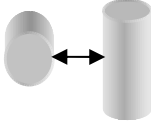
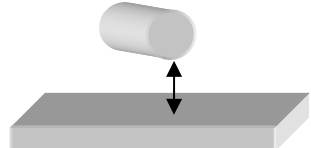
Pour une valeur du module d'Young  $E$  égale à 1 GPa et  $T = 850^\circ\text{C}$ , on trouve l'expression suivante :

$$\sigma = 1,29 \cdot 10^{-3} \cdot \left[ \frac{L^3}{\varnothing_{\text{NTC}}^4} \right]^{1/2}, \text{ avec } L, \varnothing_{\text{NTC}} \text{ (nm)}$$

## I. 2. Interactions de courte portée

L'énergie d'interaction, notée  $E_{vdw}$  due aux forces de courte portée du type van der Waals, qui est subie par les NTC, s'exprime selon les relations présentées dans le Tableau 2, suivant les configurations des NTC<sup>266</sup>.

Tableau 2 : Expressions des énergies d'interactions de van der Waals, notée  $E$ , mises en jeu entre un NTC et son environnement. La constante d'interaction  $A_{12}$  décrivant l'interaction entre un NTC et un substrat (de constantes d'interaction respectives  $A_1$  et  $A_2$ ) est estimée égale à  $(A_1 \cdot A_2)^{1/2}$ .  $L_{NTC}$  désigne la longueur du segment de NTC considéré.

NTC – NTC parallèles	NTC – NTC croisés	NTC – substrat
 $E = -\frac{A \cdot L_{NTC}}{24 \cdot D^{3/2}} \cdot \left( \frac{\varnothing_{NTC1} \cdot \varnothing_{NTC2}}{\varnothing_{NTC1} + \varnothing_{NTC2}} \right)^{1/2}$	 $E = -\frac{A \cdot (\varnothing_{NTC1} \cdot \varnothing_{NTC2})^{1/2}}{12 \cdot D}$	 $E = -\frac{A_{12} \cdot L_{NTC} \cdot \varnothing_{NTC}^{1/2}}{12\sqrt{2} \cdot D^{3/2}}$
EX : $\varnothing_{NTC1} = \varnothing_{NTC2} = 2 \text{ nm}$ , $L_{NTC} = 100 \text{ nm}$ , $D = a_g$ , $A = 6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . $E = 78,8 \text{ eV}$	EX : $\varnothing_{NTC1} = \varnothing_{NTC2} = 2 \text{ nm}$ , $D = a_g$ , $A = 6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . $E = 1,8 \text{ eV}$	EX : $\varnothing_{NTC1} = 2 \text{ nm}$ , $L_{NTC} = 100 \text{ nm}$ , $D = a_g$ , $A_1 = 6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ , $A_2 = 5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . $E = 92 \text{ eV}$

La valeur de la constante d'Hamaker  $A$  caractéristique du NTC<sup>267</sup>, qui caractérise les forces de van der Waals, est de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . Dans le cas d'un contact, il est supposé que la distance  $D$  est égale à la distance intergraphène  $a_g = 0,34 \text{ nm}$  (cf. Tableau 2). Certains travaux théoriques rapportent une valeur d'énergie d'adhésion de contact estimée à  $1 \text{ eV/nm}$  entre deux NTC<sup>14</sup>. Un ordre de grandeur de  $1,4 \text{ eV/nm}$  est rapporté pour le contact entre un NTC et un substrat de silicium oxydé<sup>16</sup> : ceci correspond à une constante d'Hamaker  $A$  caractéristique de substrat de l'ordre de  $5-6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ , légèrement supérieure à la gamme généralement admise pour les substrats solides ( $< 4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ).

## I. 3. Energie de déformation élastique

Hertel *et al.*<sup>121</sup> obtiennent l'énergie de déformation élastique par grâce à l'expression :

$$E_{el} = \frac{E \cdot \pi}{8} \cdot \left[ \left( \varnothing_{NTC} + \frac{a_g}{2} \right)^4 - \left( \varnothing_{NTC} - \frac{a_g}{2} \right)^4 \right] \cdot \int r(x)^{-2} \cdot dx$$

où l'intégration est réalisée sur la longueur du NTC, assimilé à un cylindre creux d'épaisseur de paroi  $a_g = 0,34$  nm ;  $r(x)$  est le rayon de courbure local selon à l'abscisse curviligne défini sur l'axe principal du NTC.

On obtient alors en faisant l'approximation du première ordre :  $\varnothing_{NTC} \gg a_g$  :

$$E_{el} \approx \frac{E \cdot \pi}{8} \cdot \left[ 4 \cdot \varnothing_{NTC}^3 \cdot \frac{a_g}{2} \right] \cdot \int r(x)^{-2} \cdot dx$$

Soit dans l'hypothèse d'un rayon de courbure  $r$  constant sur la longueur totale du NTC :

$$E_{el} \approx \frac{E \cdot \pi}{4} \cdot \varnothing_{NTC}^3 \cdot a_g \cdot L \cdot r^{-2}$$

Par exemple, en choisissant  $\varnothing_{NTC} = 2$  nm,  $r = 400$  nm,  $L = 300$  nm, on trouve :  $E_{el} = 25$  eV.





## **Références bibliographiques**

---

- 1 ] H. W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, **318**, (1985), 162-163.
- 2 ] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **347**, (1990), 354-358.
- 3 ] S. Iijima, *Nature*, **354**, (1991), 56-58.
- 4 ] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363**, (1993), 603-605.
- 5 ] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature*, **363**, (1993), 605-607.
- 6 ] W. Kim, H. C. Choi, M. Shim, Y. Li, D.i Wang, H. Dai, *Nanoletters*, **2**, (2002), 703-708.
- 7 ] C. T. White, J. W. Mintmire, *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), 52-65.
- 8 ] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, Manashi Nath, *ChemPhysChem*, **2**, (2001), 78-105.
- 9 ] Image fournie par E. Flahaut.
- 10 ] N. Wang, Z. K. Tang, G. D. Li, J. S. Chen, *Nature*, **408**, (2000), 50-51.
- 11 ] Q.-H. Yang, S. Bai, J.-L. Sauvajol, J.-B. Bai, *Adv. Mater.*, **15**, (2003), 792-795.
- 12 ] A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, R. Bacsa, A. Rousset, *Carbon*, **39**, (2001), 507-514.
- 13 ] J. Tersoff, R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, (1994), 676-679.
- 14 ] L. A. Girifalco, M. Hodak, R. S. Lee, *Phys. Rev. B*, **62**, (2000), 13104-13110.
- 15 ] T. Hertel, R. E. Walkup, Ph. Avouris, *Phys. Rev. B*, **58**, (1998), 13870-13873.
- 16 ] A. Ismach, L. Segev, E. Wachtel, E. Joselevich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, (2004), 6140-6143.
- 17 ] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **35**, (2002), 1105-1113.
- 18 ] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **243**, (1995), 49-54.
- 19 ] M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, (1993), 202-204.
- 20 ] N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.*, **8**, (1993), 3233-3250.
- 21 ] Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, A. Rousset, *New J. Chem.*, **22**, (1998), 1229-1237.
- 22 ] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, (1996), 471-475.
- 23 ] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **296**, (1998), 195-202.
- 24 ] R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, R.J. Waite, *J. Catal.*, **30**, 1973, 86-95.
- 25 ] A. Peigney, Ch. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, *J. Mater. Res.*, **12**, (1997), 613-615.
- 26 ] A. Peigney, P. Coquay, E. Flahaut, R. E. Vandenberghe, E. De Grave, Ch. Laurent, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 9699-9710.
- 27 ] E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, *J. Nanosci. Nanotech.*, **3**, (2003), 151-158.
- 28 ] E. Flahaut, R. Bacsa, A. Peigney, Ch. Laurent, *Chem. Comm.*, (2003), 1442-1443.
- 29 ] S. Rul, Ch. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, (2003), 1233-1241.

- 30 ] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, *Science*, **265**, (1995), 635-639.
- 31 ] M. Monthieux, Ph. Serp, E. Flahaut, M. Razafinimanana, Ch. Laurent, A. Peigney, W. Bacsa, J.-M. Broto, « Introduction to carbon nanotubes », *Springer Handbook of Nanotechnology B*. Bushan (Ed.), (2004), 39-98.
- 32 ] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, « Carbon Nanotubes », *Topics in Applied Physics* (Berlin: Springer (Eds.)), **80**, (2001), 287-327.
- 33 ] J.-P. Salvetat-Delmotte, A. Rubio, *Carbon*, **40**, (2002), 1729-1734.
- 34 ] P. Y. Zhang Huang, P.H. Geubelle, P.A. Klein, K.C. Hwang, *Int. J. Sol. Struc.*, **39**, (2002), 3893-3906.
- 35 ] N. Yao, V. Lordie, *J. Appl. Phys.*, **84**, (1998), 1939-1943.
- 36 ] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, , P.N. Yianilos, , M.M.J. Treacy, *Phys. Rev. B*, **58**, (1998), 14013-14019.
- 37 ] T. W. Tomblor, C. Zhou, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang, S.Y. Wu, *Nature*, **405**, (2000), 769-772.
- 38 ] D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, (1999), 3803-3805.
- 39 ] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Chem. Phys.*, **104**, (1996), 2089-2092.
- 40 ] R. C. Haddon, *Science*, **261**, (1993), 1545-1550.
- 41 ] M. Buongiorno Nardelli, B. I. Yakobson, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, (1998), 4656-4659.
- 42 ] M. Ouyang, J. Huang, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, **35**, (2002), 1018-1025.
- 43 ] Z. Yao, C. L. Kane, C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, (2001), 2941.
- 44 ] J. Cao, Q. Wang, H. Dai, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, (2003), 157601-1 - 157601-4.
- 45 ] H. Ajiki, T. Ando, *J. Phys Soc. Jpn*, **62**, (1993), 2470-2480.
- 46 ] M. Fujiwara, M. Fukui, Y. Tanimoto, *J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999), 2627-2630.
- 47 ] D. A. Walters, M. J. Casavant, X. C. Qin, C. B. Huffman, P. J. Boul, L. M. Ericson, E. H. Haroz, M. J. O'Connell, K. Smith, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **338**, (2001), 14-20.
- 48 ] S. Berber, Y. Kwon, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, (2000), 4613-4616.
- 49 ] M. A. Osman, D. Srivastava, *Nanotechnology*, **12**, (2001), 21-24.
- 50 ] C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li, A. Majumdar, *Nanoletters*, **5**, 1842-1845.
- 51 ] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Science*, **290**, (2000), 1331-1334.
- 52 ] C. Park, Z. Ounaies, K. A. Watson, R. E. Crooks, J. Smith, Jr., S. E. Lowther, J. W. Connell, E. J. Siochi, J. S. Harrison, T. L. St. Clair, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, (2002), 303-308.
- 53 ] Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Züttel, *J. Power Sources*, **124**, (2003), 321-329.
- 54 ] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, F. von Zeppelin, X. Chen, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, *J. Alloys Compd.*, **433**, (2003), 356-357.
- 55 ] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science*, **297**, (2002), 787-792.

- 56 ] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker. *Nature*, **393**, (1998), 49-52.
- 57 ] H. W. C. Postma, T. Teepen, Y. Zhen, M. Grifoni, C. Dekker, *Science*, **293**, (2001), 76-79.
- 58 ] J. Appenzeller, J. Knoch, V. Derycke, R. Martel, S. Wind, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, (2002), 126801-1 - 126801-4.
- 59 ] J. E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. Hanjani, D. De Haas, R. Smalley, *Phys. Rev. B.*, **55**, (1997), R4921-R4924.
- 60 ] M. S. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, A. Zettl, P. L. McEuen, *Science*, **288**, (2000), 494-497.
- 61 ] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Tseng, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science*, **289**, (2000), 94-97.
- 62 ] A. Javey, Q. Wang, A. Ural, Y. Li, H. Dai, *Nanoletters*, **2**, (2002), 929-932.
- 63 ] A. Javey, J. Guo, D. B. Farmer, Q. Wang, E. Yenilmez, R. G. Gordon, M. Lundstrom, H. Dai, *Nanoletters*, **4**, (2004), 1319-1322.
- 64 ] I. Dunlap, *Phys. Rev. B*, **49**, (1994), 5643-5651.
- 65 ] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science*, **291**, (2001), 97-100.
- 66 ] Z. Yao, H. Ch. Postma, L. Balents, C. Dekker, *Nature*, **402**, (1999), 273-276.
- 67 ] G. S. Duesberg, A. P. Graham, F. Kreupl, M. Liebau, R. Seidel, E. Unger, W. Hoenlein, *Diamond Relat. Mater.*, **13**, (2004), 354-361.
- 68 ] W. B. Choi, S. Chae, E. Bae, J. Lee, B. Cheong, J. Kim, J.Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, (2003), 275-277.
- 69 ] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker. *Nature*, **386**, (1997), 474-477.
- 70 ] K. Matsumoto, S. Kinoshita, Y. Gotoh, K. Kurachi, T. Kamimura, M. Maeda, K. Sakamoto, M. Kuwahara, N. Atoda, Y. Awano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, (2003), 2415-2418.
- 71 ] Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, (2001), 1172-1174.
- 72 ] Dekker, *Phys. Today*, **52**, (1999), 22-28.
- 73 ] P. Qi, A. Javey, M. Rolandi, Q. Wang, E. Yenilmez, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), 11774-11775.
- 74 ] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **273**, (1996), 483-487.
- 75 ] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science*, **292**, (2001), 702-705.
- 76 ] N. S. Lee, D. S. Chung, I. T. Han, J. H. Kang, Y. S. Choi, H. Y. Kim, S. H. Park, Y. W. Jin, W. K. Yi, M. J. Yun, J.E. Jung, C.J. Lee, J.H. You, S.H. Jo, C.G. Lee, J.M. Kim, *Diam. Relat. Mater.*, **10**, (2001), 265-570.
- 77 ] J. Zhang, J. Tang, G. Yang, Q. Qiu, L.-C. Qin, O. Zhou, *Adv. Mater.*, **16**, (2000), 1219-1222.
- 78 ] H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi, F. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, (2001), 2578-2580.

- 79 ] M. E. Read, W. G. Schwarz, M. J. Kremer, J. D. Lennhoff, D. L. Carnahan, K. Kempa, Z. F. Ren, Proceedings of the 2001 Particle Accelerator Conference, Chicago. 1026-1028.
- 80 ] J. -M. Bonard, T. Stöckli, F. Maier, W. A. de Heer, A. Châtelain, J.-P. Salvetat, L. Forró, Phys. Rev. Lett., **81**, (1998), 1441-1444.
- 81 ] J. E. Jung, Y. W. Jin, J. H. Choi, Y. J. Park T. Y. Ko, D. S. Chung, J. W. Kim, J. E. Jang, S. N. Cha, W. K. Yi, S. H. Cho, M. J. Yoon, C. G. Lee, J. H. You, N. S. Lee, J. B. Yoo, J. M. Kim, Physica B, **323** (2002) 71–77.
- 82 ] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Nature, **384**, (1996) 147-150.
- 83 ] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, C. M. Lieber, Nature, **394**, (1998), 52-55.
- 84 ] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, Science, **284**, (1999), 1340-1344.
- 85 ] S. Badaire, Thèse de doctorat de l'université Bordeaux I, (2005).
- 86 ] J. Han, A. Globus, R. Jaffe, G. Deardorff, Nanotechnology, **8**, (1997), 95-102.
- 87 ] S. Akita, Y. Nakayama, S. Mizooka, Y. Takano, T. Okawa, Y. Miyatake, S. Yamanaka, M. Tsuji, T. Nosaka, Appl. Phys. Lett., **79**, (2001), 1691-1693.
- 88 ] P. Kim, C. M. Lieber, Science, **286**, (1999), 2148-2150.
- 89 ] S. J. Papadakis, A. R. Hall, P. A. Williams, L. Vicci, M. R. Falvo, R. Superfine, S. Washburn, Phys. Rev. Lett., **93**, (2004), 146101-1 - 146101-4.
- 90 ] L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang, S.Y. Wu, T. W. Tomblor, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, Phys. Rev. Lett., **84**, (2000), 4950-4593.
- 91 ] V. Sazonova, Y. Yaish, H. Stünel, D. Roundy, T. A. Arias, P. L. McEuen, Nature, **431**, (2004), 284-287.
- 92 ] M. Dequesnes, S. V. Rotkin, N. R. Aluru, Nanotechnology, **13**, (2002), 120-131.
- 93 ] E. Milkie, C. Staii, S. Paulson, E. Hindman, A. T. Johnson, J. M. Kikkawa, Nanoletters, **5**, (2005), 1135-1138.
- 94 ] A. Star, Y. Lu, K. Bradley, G. Grüner, Nanoletters, **4**, (2004), 1587-1591.
- 95 ] M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, Nano Lett., **3**, (2003), 1067-1071.
- 96 ] J. Misewich. A., R. Martel, Ph. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, Science, **300**, (2003), 783-786.
- 97 ] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, Shu Peng, K. J. Cho, Nanoletters, **3**, (2003), 347-351.
- 98 ] A. Star, T. Han, J.-Ch. P. Gabriel, K. Bradley, G. Grüner, Nanoletters, **3**, (2003), 1421-1423.
- 99 ] A. Star, J.-Ch. P. Gabriel, K. Bradley, G. Grüner, Nanoletters, **3**, (2003) 459-463.
- 100 ] K. Besteman, J. Lee, Frank G. M. Wiertz, H. A. Heering, C. Dekker, Nanoletters, **3**, (2003) 727-730.
- 101 ] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, Science, **287**, (2000), 1801-1804.
- 102 ] R. J. Chen, H. C. Choi, S. Bangsaruntip, E. Yenilmez, X. Tang, Q. Wang, Y. Chang, H. Dai, J. Am. Chem. Soc., **126**, (2004), 1563-1568.

- 103 ] P. E. Sheehan, L. J. Whitman, *Nanoletters*, **5**, (2005), 803-807.
- 104 ] M. C. Llaguno, J. E. Fischer, A. T. Johnson, Jr., J. Hone, *Nanoletters*, **4**, (2004), 45-49.
- 105 ] J. P. Small, K. M. Perez, Ph. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, (2003), 256801-1 - 256801-4.
- 106 ] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. B. Cronin, T. Koga, J. Y. Ying, G. Chen, *Microscale Therm. Eng.*, **3**, (1999), 89-100.
- 107 ] G. U. Sumanasekera, C. K. W. Adu, B. K. Pradhan, G. Chen, H. E. Romero, R. C. Eklund, *Phys. Rev. B*, **65**, (2002), 035408-1 – 035408-5.
- 108 ] N. Barisic, R. Gaal, I. Kezsmarki, G. Mihaly, L. Forró, *Phys. Rev. B*, **65**, (2002), 241403-1 - 241403-3.
- 109 ] Y. Xia, J.A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **99**, (1999), 1823-48.
- 110 ] A. Furtado, U. J. Kim, H. R. Gutierrez, Ling Pan, E. C. Dickey, P. C. Eklund, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), 6095-6105.
- 111 ] Y. Xu, H. Peng, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Nanoletters*, **5**, (2005), 163-168.
- 112 ] Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt, Y. Talmon. *Nanoletters*, **3**, (2003), 1379-1382.
- 113 ] J. Zhu, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004), 11317-11320.
- 114 ] A. Pénicaud, P. Poulin, A. Derré, E. Anglaret P. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 8-9.
- 115 ] K. H. An, J. S. Park, C.-M. Yang, S. Y. Jeong, S. C. Lim, C. Kang, J.-H. Son, M. S. Jeong, Y. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 5196-5203.
- 116 ] Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 3370-3375.
- 117 ] Y. Maeda, S.-I. Kimura, M. Kanda, Y. Hirashima, T. Hasegawa, Ta. Wakahara, Y. Lian, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Akasaka, J. Lu, Xinwei Zhang, Z. Gao, Y. Yu, S. Nagase, S. Kazaoui, N. Minami, T. Shimizu, H. Tokumoto, R. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 10287-10290.
- 118 ] V. Krstic, G. S. Duesberg, J. Muster, M. Burghard, S. Roth, *Chem. Mater.*, **10**, (1998), 2338-2340.
- 119 ] Y. Guo, N. Minami, S. Kazaoui, J. Peng, M. Yoshida, T. Miyashita, *Physica B*, **323**, (2002), 235-236.
- 120 ] H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, *Science*, **272**, (1996), 523-526.
- 121 ] T. Hertel, R. Martel, Ph. Avouris, *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998), 910-915.
- 122 ] Ph. Avouris, T. Hertel, R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, R.E. Walkup, *Appl. Surf. Sci.*, **141**, (1999), 201-209.
- 123 ] X. Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, K. Matsushige, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, (2001), 3714-3716.
- 124 ] L. A. Nagahara, I. Amlani, J. Lewenstein, R. K. Tsui, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, (2002), 3826-3828.
- 125 ] M. R. Diehl, S. N. Yaliraki, R. A. Beckman, M. Barahona, J. R. Heath, *Angew. Chem.*, **114**, (2002), 363-366.
- 126 ] R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Löhneysen, M. M. Kappes, *Science*, **301**, (2003), 344-347.
- 127 ] L. Dong, V. Chirayos, J. Bush, J. Jiao, V. M. Dubin, R. V. Chebrian, Y. Ono, J. F. Conley, Jr., B. D. Ulrich, *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), 13148-13153.

- 128 ] Z. Chen, Y. Yang, F. Chen, Q. Qing, Z. Wu, Z. J. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), 11420-11423.
- 129 ] J. Chung, K.-H. Lee, J. Lee, R. S. Ruoff, *Langmuir*, **20**, (2004), 3011-3017.
- 130 ] S. Niyogi, C. Hangarter, R. M. Thamankar, Y.-F. Chiang, R. Kawakami, Nosang V. Myung, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004), 19818-19824..
- 131 ] J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D. A. Walters, P. Boul, W. Lu, A. J. Rumberg, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, (1999), 125-129.
- 132 ] M. Burghard, G. Duesberg, G. Philipp, J. Muster, S. Roth, *Adv. Mater.*, **10**, (1998), 584-588.
- 133 ] K. Keren, R. S. Berman, E. Buchstab, U. Sivan, E. Braun, *Science*, **302**, (2003), 1380-1382.
- 134 ] K. H. Choi, J. P. Bourgoin, S. Auvray, D. Esteve, G. S. Duesberg, S. Roth, M. Burghard, *Surf. Sci.*, **462**, (2000), 195-202.
- 135 ] J. C. Lewenstein, T. P. Burgin, A. Ribayrol, L. A. Nagahara, R. K. Tsui, *Nanoletters*, **2**, (2002), 443-446.
- 136 ] S. G. Rao, L. Huang, W. Setyawan, S. Hong, *Nature*, **425**, (2003), 36-37.
- 137 ] S. Gerdes, T. Ondarçuhu, S. Cholet, C. Joachim, *Europhys. Lett.*, **48**, (1999), 292-298.
- 138 ] M. Sagnes, J-M. Broto, B. Raquet, C. Vieu, V. Conedera, P. Dubreuil, T. Ondarçuhu, Ch. Laurent, E. Flahaut, *Microelectron. Eng.*, **73-74**, (2004), 689-694.
- 139 ] H. Shimoda, S. J. Oh, H. Z. Geng, R. J. Walker, X. B. Zhang, L. E. McNeil, O. Zhou, *Adv. Mater.*, **14**, (2002), 899-901.
- 140 ] Ko, S. Peleshanko, V. V. Tsukruk, *J. Phys. Chem.*, **108**, (2004), 4385-4393.
- 141 ] M. A. Meitl, Y. Zhou, A. Gaur, S. Jeon, M. L. Usrey, M. S. Strano, J. A. Rogers, *Nanoletters*, **4**, (2004), 1643-1647.
- 142 ] K. Bradley, J.-C. P. Gabriel, G. Grüner, *Nanoletters*, **3**, (2003), 1353-1355.
- 143 ] Q. Li, Y. Hao, X. Li, J. Zhang, Z. Liu, *Chem. Mater.*, **14**, (2002), 4262-4266.
- 144 ] M. J. Pender, L. A. Sowards, B. Maruyama, R. A. Vaia, M. O. Stone, *Chem. Mater.*, **16**, (2004), 2544-2550.
- 145 ] J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. Dai, *Nature*, **395**, (1998), 878-881.
- 146 ] N. R. Franklin, Y. Li, R. J. Chen, A. Javey, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, (2001), 4571-4573.
- 147 ] N.R. Franklin, Q. Wang, T. W. Tomblor, A. Javey, M. Shim, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, (2002), 913-915.
- 148 ] Yenilmez, Q. Wang, R. J. Chen, D. Wang, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, (2002), 2225-2227.
- 149 ] S. Matsumoto, L. Pan, H. Tokumoto, Y. Nakayama, *Physica B*, **323**, (2002) 275-276.
- 150 ] Z. Yu, S. Li, P. J. Burke, *Chem. Mater.*, **16**, (2004), 3414-3416.
- 151 ] S. Li, Z. Yu, Ch. Rutherglen, P. J. Burke, *Nanoletters*, **4**, (2004), 2003-2007.
- 152 ] A. Cassell, N. Franklin, T. Tomblor, E. Chan, J. Han, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, (1999), 7975-7976.
- 153 ] Gu, G. Philipp, X. Wu, M. Burghard, A. M. Bittner, S. Roth, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, (2001), 295-298.
- 154 ] L. Huang, S. J. Wind, S. P. O'Brien, *Nanoletters*, **3**, (2003), 299-303.



- 155 ] L. Huang, X. Cui, B. White, S. P. O'Brien, *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004), 6451-16456.
- 156 ] A. Ural, Y. Li, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, (2001), 3464-3466.
- 157 ] Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, (2001), 3155-3157.
- 158 ] L. Delzeit, B. Chen, A. Cassell, R. Stevens, C. Nguyen, M. Meyyappan, *Chem. Phys. Lett.*, **348**, (2001), 368-374.
- 159 ] R. Seidel, M. Liebau, G. S. Duesberg, F. Kreupl, E. Unger, A. P. Graham, W. Hoenlein, *Nanoletters*, **3**, (2003), 965-968.
- 160 ] Y. Homma, Y. Kobayashi, T. Ogino, D. Takagiv R. Ito, Y. J. Jung, P. M. Ajayan, *J. Phys. Chem. B*, **107**, (2003), 12161-12164.
- 161 ] Y. J.Yoon, J. C. Bae, H. K. Baik, S. J. Cho, S.-J. Lee, K. M. Song, N. S. Myung, *Physica B*, **323**, (2002), 318-320.
- 162 ] R. Y. Zhang, I. Amlani, J. Baker, J. Tresek, R. K. Tsui, *Nanoletters*, **3**, (2003), 731-735.
- 163 ] Hongo, M. Yudasaka, T. Ichihashi, F. Nihey, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **361**, (2002) 349-354.
- 164 ] Y. J. Jung, Y. Homma, T. Ogino, Y. Kobayashi, D.Takagi, B. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *J. Phys. Chem. B*, **107**, (2003), 6859-6864.
- 165 ] Takagia, Y. Homma, Y. Kobayashi, *Physica E*, **24**, (2004), 1-5.
- 166 ] Y. Homma, Y. Kobayashi, T. Ogino, T. Yamashita, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, (2002), 2261-2263.
- 167 ] Y. Homma, T. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Ogino, *Physica B*, **323**, (2002), 122-123.
- 168 ] Y. Homma., T. Yamashita, P. Finnie, Masato Tomita, T. Ogino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, (2002), L89-L91.
- 169 ] A. Iaia, L. Marty, C. Naud, V. Bouchiat, A. Loiseau, E. Di Muoio, T. Fournier, A.M. Bonnot, *Thin solid films*, **501**, (2006), 221-223.
- 170 ] L. Marty, A. Iaia, M. Faucher, V. Bouchiat, C. Naud, M. Chaumont, T. Fournier, A.M. Bonnot, *Thin solid films*, **501**, (2006), 299-302.
- 171 ] A. Javey, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 11942-11943.
- 172 ] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science*, **306**, (2004), 1362-1364.
- 173 ] S. Dittmer, J. Svensson, E.E.B. Campbell, *Current Appl phys A*, **4**, (2004), 595-598.
- 174 ] B. Peng, T. G. Ristroph, G. M. Schurmann, G. M. King, J. Yoon, V. Narayanamurti, J. A. Golovchenko, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, (2003), 4238-4240.
- 175 ] M. Su, Y. Li, B. Maynor, A. Buldum, J. P. Lu, J. J. Liu, *Phys. Chem., B*, **104**, (2000), 6505-6508.
- 176 ] Y. Li, J. Liu, Y. Wang, Z. L. Wang, *Chem. Mater.*, **13**, (2001), 1008-1014.
- 177 ] C. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, **106**, (2002), 2429-2433.
- 178 ] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, Roli, M., D. Wang, H. Dai *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 11424-11431.
- 179 ] C. Choi, W. Kim, D. Wang, H. Dai, *J. Phys. Chem. B*, **106**, (2002), 12361-12365.

- 180 ] Y. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kim, A. Ural, S. Hung, A. Javey, J. Cao, D. Wang, E. Yenilmez, Q. Wang, J. F. Gibbons, Y. Nishi, H. Dai, *Nanoletters*, **4**, (2004), 317-321.
- 181 ] Y. Li, S. Peng, D. Mann, J. Cao, R. Tu, K. J. Cho, H. Dai, *J. Phys Chem. B*, **109**, (2005), 6968-6971.
- 182 ] E. Joselevich, C. M. Lieber, *Nanoletters*, **2**, (2002), 1137-1141.
- 183 ] H. Ago, K. Nakamura, K.-I. Ikeda, N. Uehara, N. Ishigami, M. Tsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **408** (2005), 433-438.
- 184 ] S. Han, X. Liu, C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 5294-5295.
- 185 ] Radu, Y. Hanein, D. H Cobden, *Nanotechnology*, **15**, (2004), 473-476.
- 186 ] C. Choi, S. Kundaria, D. Wang, A. Javey, Q. Wang, M. Roli, H. Dai, *Nanoletters*, **3**, (2003), 157-161.
- 187 ] Q. Lu, T. E. Kopley, N. Moll, D. Roitman, D. Chamberlin, Q. Fu, J. Liu, T. P. Russell, D. A. Rider, I. Manners, M. A. Winnik, *Chem. Mat*, **17**, (2005), 2227-2231.
- 188 ] Q. Lu, N. Moll, Q. Fu, J. Liu, *Chem. mat*, **17**, (2005), 2237-2240.
- 189 ] M. Ishida, H. Hongo, F. Nihey, Y. Ochiai, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, 2004, L1356-L1358.
- 190 ] He, X. Ling, J. Zhang, Z. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), 10946-10951.
- 191 ] S. M. Huang, X. Y. Cai, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 5636-5637.
- 192 ] S. M. Huang, B. Maynor, X. Y. Cai, J. Liu, *Adv. Mater.*, **15**, (2003), 1651-1655.
- 193 ] S. M. Huang, M. Woodson, R. Smalley, J. Liu, *Nanoletters*, **4**, (2004), 1025-1028.
- 194 ] P. G. Collins, M. S. Arnold, Ph. Avouris, *Science*, **292**, (2001), 706-709.
- 195 ] L. An, Q. Fu, C. Lu, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), 10520-10521.
- 196 ] C. Kocabas, M. A. Meitl, A. Gaur, M. Shim, J. A. Rogers, *Nanoletters*, **4**, (2004), 2421-2426.
- 197 ] C. Zhou ; J. Kong, E. Yenilmez, H. Dai, *Science*, **290**, (2000), 1552-1555.
- 198 ] Chen, Ch. Klinke, A. Afzali, Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, (2005), 123108-1 – 123108-3.
- 199 ] S. Casimirius, *Mémoire de D. E. A. de l'INSA Toulouse*, (2002).
- 200 ] Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset, *J. Mater. Chem.*, **10**, (2000), 249-252.
- 201 ] C. Patil, *Bull. Mater. Sci.*, **16**, (1993), 533-541.
- 202 ] J. Kingsley, K. C. Patil, *Materials Letters*, **6**, (1988), 427-432.
- 203 ] E. Flahaut, *Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse III*, (1999).
- 204 ] A. Peigney, *Diplôme d'habilitation à diriger la recherche de l'université Paul Sabatier, Toulouse III*, (1999).
- 205 ] R. R. Bacsa, Ch. Laurent, A. Peigney, T. Vaugien, E. Flahaut, W. S. Bacsa, A. Rousset, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, (2002), 2666-2669.
- 206 ] C. V. Thompson, Roland Carel, *J. Mech. Phys. Solids*, **44**, (1996), 657-673.
- 207 ] Gaudon, *Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse III*, (2002).
- 208 ] M.-L. Fontaine, *Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse III*, (2004).
- 209 ] P. C. Hidber, P. F. Nealey, W. Helbig, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **12**, (1996), 5209-5215.

- 210 ] G. Calvet et V. Faugeroux, Travaux d'Etudes et de Recherches de l'université Paul Sabatier, Toulouse III, (2002).
- 211 ] J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. Wu, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, *Electrophoresis*, **21**, (1999), 27-40.
- 212 ] E. Delamarche, H. Schmid, B. Michel, H. Biebuyck, *Adv. Mater.*, **9**, (1997), 741-746.
- 213 ] Warren C Young, "Roark's formula for Stress & strain", 6th Ed., Mc Graw-Hill International Editions.
- 214 ] C. Y. Hui, A. Jagota, Y. Y. Lin, E. J. Kramer, *Langmuir*, **18**, (2002), 1394-1407.
- 215 ] A. Oron, S. H. Davis, S. G. Bankoff, *Reviews of Modern Physics*, **69**, 1997, 931-980.
- 216 ] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *New J. Phys.*, **5**, (2003), 139.1–139.17.
- 217 ] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, *Catalysis Communications*, **4**, (2003), 259–268.
- 218 ] D. D. Wagmann J. E. Kilpatrick, W. J. Taylor, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bureau Standards*, (1945), **34**, 143.
- 219 ] E. Flahaut, F. Agnoli, J. Sloan, C. O'Connor, L. H. Green, *Chem. Mater.*, **14**, (2002), 2553-2558.
- 220 ] H. Yan, Q. Li, J. Zhang, Z. Liu, *Carbon*, **40**, (2002), 2693-2698.
- 221 ] S. Casimirius, E. Flahaut, Ch. Laberty-Robert, L. Malaquin, F. Carcenac, Ch. Laurent, Ch. Vieu, *Microelectron. Eng.*, **73–74**, (2004), 564-569.
- 222 ] C. V. Thompson, R. Carel, *J. Mech. Phys. Solids*, **44**, (1996), 657-673.
- 223 ] R. Bouarab, O. Akdim, A. Auroux, O. Cherifi, C. Mirodatos, *Appl. Catal. A*, **264**, (2004), 161–168.
- 224 ] T. Nguyen, H. L. Ho, D. E. Kotecki, T. D. Nguyen, *J. Appl. Phys.*, **79**, (1996), 1123-1128.
- 225 ] [http://www.engin.brown.edu/courses/en175/Notes/Elastic\\_material/Elastic\\_material.htm](http://www.engin.brown.edu/courses/en175/Notes/Elastic_material/Elastic_material.htm)
- 226 ] J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J.-M. Broto, A. Fert, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 14571-14574.
- 227 ] M. Respaud, J.-M. Broto, H. Rakoto, A. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. B*, **57**, (1998), 2925-2935.
- 228 ] R. Franklin, H. Dai, *Adv. Mater.*, **12**, (2000), 890-894.
- 229 ] M. Pattanaik, S. K. Bhaumik, *Materials Letters*, **44**, (2000), 352-360.
- 230 ] T. Cayakara, Z. Yerlikaya, Ö. Kantoğlu, *J. Appl. Polymer Sci.*, **91**, (2004), 1893-1897.
- 231 ] C. T. Campbell, *Surface science reports*, **27**, (1997), 1-111.
- 232 ] F. Maeda, E. Laffosse, Y. Watanabe, S. Suzuki, Y. Homma, M. Suzuki, T. Kitada, T. Ogiwara, A. Tanaka, M. Kimura, V.A. Mihai, H. Yoshikawa, S. Fukushima, *Physica E*, **24**, (2004), 19–25.
- 233 ] E. Kondoh, R.A. Donaton, S. Jin, H. Bender, W. Vandervorst, K. Maex, *Appl. Surf. Sci.*, **136**, (1998), 87-94.

- 234 ] S. Lim, D. Ciuparu, Y. Chen, L. Pfefferle, G. L. Haller, *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004), 20095-20101.
- 235 ] A. Fernandez Guillermet, *Z. Metallkde*, **78**, (1987), 700-709.
- 236 ] Puech, communication personnelle.
- 237 ] X. Devaux, communication personnelle.
- 238 ] A. N. Broers, W. W. Molzen, J. J. Cuomo, N. D. Wittels, *App. Phys. Lett.*, **29**, (1976), 596-598.
- 239 ] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, H. Launois, *Appl. Surf. Sci.*, **164**, (2000), 111-117.
- 240 ] C. Vieu, M. Mejias, F. Carcenac, G. Faini and H. Launois, *Microelectronic Engineering*, **35**, (1997), 253-256.
- 241 ] W. Chen, H. Ahmed, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, (1993), 1499-1501.
- 242 ] M. Sagnes, Thèse de doctorat de l'INSA de Toulouse, (2004).
- 243 ] F. M. Liu, J. H. Ye, B. Ren, Z. L. Yang, Y. Y. Liao, A. See, L. Chan and Z. Q. Tian, *Thin Solid Films*, **471**, (2005), 257-263.
- 244 ] B. Babic, J. Furer, S. Sahoo, Sh. Farhangfar, C. Schonenberger, *Nanoletters*, **3**, (2003), 1577-1580.
- 245 ] M. Paillet, P. Poncharal, and A. Zahab, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, (2005), 186801-1 - 186801-4.
- 246 ] J.-C. Charlier, *Acc. Chem. Res.*, **35**, (2002), 1063-1069.
- 247 ] M. P. Pechini, Patent, 3.330.697 (1967).
- 248 ] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **5**, (2000), 57-62.
- 249 ] P. Flory, « Principles of polymer chemistry », Cornell University Press, New York, (1978).
- 250 ] M Daoud, C Williams, « La Juste argile », Les Editions de physique, Les Ulis (France), (1995).
- 251 ] T. Brintlinger, Y. Chen, T. Durkop, E. Cobas, and M. S. Fuhrer, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, (2002), 2454-2456.
- 252 ] Y. Homma, S. Suzuki, Y. Kobayashi, M. Nagase, D. Takagi, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, (2004), 1750-1752.
- 253 ] A. Glavatskikh, V. S. Kortov, H. - J. Fitting, *J. Appl. Phys.*, **89**, (2001), 440-448.
- 254 ] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, R. Saito, *Phys. B*, **323**, (2002), 15-22.
- 255 ] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, (2001), 1118-1121.
- 256 ] S. D. M. Brown, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **64**, (2001), 073403-1 - 073403-4.
- 257 ] S. Rols, A. Righi, L. Alvarez, E. Anglaret, R. Almairac, C. Journet, P. Bernier, J.-L. Sauvajol, A.M. Benito, W.K. Maser, E. Munoz, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, A. Girard, J.C. Ameline, *Eur. Phys. J.*, **B 18**, (2000), 201-204.
- 258 ] Copyright (c) 1996-2004 JC Nability Lithography Systems ([www.jcnability.com](http://www.jcnability.com)).
- 259 ] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, (1998), 550-575.

- 260 ] A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Journal of vacuum science technology*, **B 16**, (1998), 88-97.
- 261 ] E. Delamarche, H. Schmid, B. Michel, H. Biebuyck, *Adv. Mater.*, **9**, (1997), 741 – 746.
- 262 ] A. Bietsch, B. Michel, *J. Appl. Phys.* **88**, 2000, 4310-4318.
- 263 ] G. Sharp, G. S. Blackman, N. J. Glassmaker, A. Jagota, C. Y. Hui, *Langmuir*, **20**, (2004), 6430-6438.
- 264 ] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **28**, (1998), 153-184.
- 265 ] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yanilos, M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B*, **58**, (1998), 14013.
- 266 ] J. Israelachvili, 1991, *Intermolecular & Surface Forces*, 2<sup>ème</sup> édition (London: Academic).
- 267 ] S. Akita, H. Nishijima, and Y. Nakayama, *J. Phys. D*, **33**, (2000), 2673-2677.



## Résumé de thèse

La réalisation de dispositifs nanotechnologiques comportant des nanotubes de carbone (NTC) repose essentiellement sur l'intégration contrôlée des NTC sur substrat. Nous avons développé cette thématique en choisissant, plutôt que la manipulation de NTC synthétisés, l'approche de la croissance localisée de NTC par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD) sous mélange de gaz  $H_2-CH_4$ . Nos travaux nous ont permis de synthétiser sélectivement des NTC à partir de sites catalytiques définis, sur des substrats de silicium.

Notre étude a porté sur la synthèse de NTC à partir de dépôts de nanoparticules (NP) catalytiques de cobalt préparées selon trois voies distinctes : formation in situ de NP sur support oxyde par réduction sélective de la solution solide  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  préparée par voie sol-gel ; NP de Co préformées par voie chimique, déposées directement sur un substrat  $SiO_2/Si$  ; NP formées par le recuit de couche mince métallique Co également déposée sur substrat  $SiO_2/Si$ . Nous avons démontré que la CCVD sous  $CH_4$  pur ou sous mélange  $H_2-CH_4$ , avec montée en température sous gaz inerte, aboutit à la formation de NTC dès  $850^\circ C$ , à partir de dépôts catalytiques non structurés. En particulier, le choix du système catalytique adéquat permet (1) de produire des films denses de NTC (environ  $1\text{ NTC}/\mu m^2$ ) ; (2) de favoriser la formation de NTC mono- ou biparois, dont le diamètre est généralement compris entre 0,8 et 4 nm, et la longueur de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu m$ .

Des techniques de structuration ont été développées dans le but de localiser les dépôts de NP catalytiques. Le tamponnage (technique de lithographie molle) d'un précurseur catalytique liquide (sol ou suspension de NP Co) à l'aide d'un timbre apparaît comme une technique adéquate pour la production de motifs catalytiques micrométriques (1 - 100  $\mu m$ ). En revanche, la lithographie électronique associée au dépôt en couche mince (lift-off) demeure l'outil privilégié pour localiser des motifs catalytiques de dimensions nanométriques (jusqu'à 50 nm) par rapport aux structures prédéfinies du substrat de silicium.

Nos travaux démontrent l'adéquation de la croissance localisée pour la production de motifs de NTC avec un certain contrôle de la densité surfacique des NTC, compatible avec la formation d'interconnexions entre motifs voisins. La dimension ultime des motifs produits varie entre 50 nm et 100  $\mu m$ , selon la nature du catalyseur et de la technique de structuration employée. Notre étude ne met pas en évidence l'influence nette de l'organisation des motifs catalytiques sur l'orientation des NTC, qui reste majoritairement aléatoire à la surface des substrats  $SiO_2/Si$ , et ce quelle que soit la nature du catalyseur mis en œuvre.

**Mots-clé :** Nanotubes de carbone, dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD), solution solide d'oxyde, voie sol-gel, méthane, nanoparticules de cobalt, couche mince métallique, tamponnage, lithographie molle, lithographie électronique.

## Abstract

The realization of carbon nanotubes (CNT) based nanotechnological devices rests primarily on the controlled integration of the CNTs on chips. We developed this theme by choosing, rather than handling of synthesized CNTs, the approach of localised CNT growth by CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) under  $H_2-CH_4$  gaz mixture. Our work enabled us to selectively synthesize CNTs starting from well-defined catalytic sites, on silicon substrates.

Our study related to the synthesis of NTC from deposits of catalytic cobalt nanoparticles (NP) which were prepared according to three distinct ways: in situ NP formation on a supporting oxide matrix by selective reduction of the oxide solution solid  $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$  made by sol-gel route ; NP preformed by chemical route, deposited directly on a  $SiO_2/Si$  substrate; NP formed by the annealing of thin Co metal layer also deposited on  $SiO_2/Si$  substrate. We showed that CCVD under pure methane or  $H_2-CH_4$  mixture, with a heating step under inert gas, leads to CNT formation from  $850^\circ C$ , starting from unstructured catalytic deposits. In particular, the choice of the adequate catalytic system allows (1) to produce dense films of NTC (approximately  $1\text{ CNTs}/\mu m^2$ ); (2) to promote the formation of single-walled or double-walled CNTs, whose diameter generally lies between 0.8 and 4 nm, and the length about a few tens of  $\mu m$ .

Techniques of patterning were developed with the aim of locating the catalytic NP deposits. Microcontact-printing (soft-lithography technique) of a liquid catalytic precursor (sol or cobalt-NP suspension) seems an adequate technique for the production of micrometric catalytic patterns (1 - 100  $\mu m$ ). However, the electron beam lithography remains the privileged tool to locate catalytic nanometric patterns (down to 50 nm) with respect to predefined structures on silicon substrates.

Our work demonstrates the adequation of localised growth for the production of CNT patterns with a relative control of the CNT surface density, compatible with the formation of interconnections between adjacent patterns. The ultimate dimension of the produced patterns varies between 50 nm and 100  $\mu m$ , depending on the nature of catalyst and the employed patterning technique. Our study does not highlight the clear influence of the organization of the catalytic patterns on the orientation of the CNTs, which mainly remains random on the surface of the  $SiO_2/Si$  substrates, whatever the nature of the catalyst used.

**Keywords:** Carbon Nanotubes, CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition), oxide solid solution, sol-gel route, methane, cobalt nanoparticles, metal thin layer, microcontact-printing, soft lithography, electron beam lithography.