HAL
open science

NOUVEAU PROCEDE DE CROISSANCE DE NANOFILS A BASE DE SiC ET DE NANOTUBES DE BN, ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES D'UN NANOFIL INDIVIDUEL A BASE DE SiC

Mikhael Bechelany

To cite this version:

Mikhael Bechelany. NOUVEAU PROCEDE DE CROISSANCE DE NANOFILS A BASE DE SiC ET DE NANOTUBES DE BN, ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES D'UN NANOFIL INDIVIDUEL A BASE DE SiC. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. Français. NNT : . tel-00139430

HAL Id: tel-00139430

https://theses.hal.science/tel-00139430v1

Submitted on 30 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.

N° d'ordre : 261 - 2006 Année 2006

THESE

présentée
devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1
Ecole doctorale de Chimie

pour l'obtention
du DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 25 avril 2002)

Spécialité : Chimie

NOUVEAU PROCEDE DE CROISSANCE DE NANOFILS A BASE DE SiC ET DE NANOTUBES DE BN, ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES D'UN NANOFIL INDIVIDUEL A BASE DE SiC

par

Mikhael BECHELANY

Directeurs de thèse :

Philippe MIELE (Professeur, Université Lyon 1)
David CORNU (Maître de Conférences, Université Lyon 1)

Soutenue publiquement le **8 décembre 2006**, devant le jury composé de :

Mr. B. RAVEAU, Professeur, Université de CAEN	Président
Mr. C. LAURENT, Professeur, Université TOULOUSE 3	Rapporteur
Mr. N. MAGNEA, Directeur de Recherche CEA, GRENOBLE	Rapporteur
Mr. D. CORNU, Maître de Conférences, Université LYON 1	Examinateur
Mr. G. FERRO, Chargé de Recherche CNRS, Université LYON 1	Examinateur
Mr. P. MIELE, Professeur, Université LYON 1	Examinateur
Mr. S. PURCELL, Directeur de Recherche CNRS, Université LYON 1	Examinateur
Mr. A. MNEIMNEH, Professeur, Université LIBANAISE	Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université	**M. le Professeur L. COLLET**
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. le Professeur R. GARRONE
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur G. ANNAT
Secrétaire Général	M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. O. ROBIN
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : M. le Professeur MATILLON
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur H. PINON
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur M. EGEA
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
UFR STAPS	Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J. LIETO
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. C. COULET
IUT B	Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (UMR CNRS 5615) de l'Université Lyon 1. Je souhaite exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Philippe MIELE, Professeur à l'Université Lyon 1 et directeur du LMI, pour cette chance qu'il m'a donnée il y a trois ans et pour la confiance qu'il m'a accordée. Ses compétences, son soutien et ses encouragements m'ont été très utiles au cours de ce doctorat.

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur C. LAURENT et Monsieur N. MAGNEA, Directeur de Recherche au CEA, pour avoir accepté de consacrer un peu de temps à mon travail en tant que rapporteurs et membres de mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur B. RAVEAU pour avoir témoigné de l'intérêt à mon travail en acceptant de participer à mon jury de thèse. Je remercie également Monsieur le Professeur A. MNEIMNEH, Doyen de l'université Libanaise, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant qu'invité.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur David CORNU, Maître de conférences au LMI, pour sa disponibilité, pour l'enthousiasme et l'entrain qu'il a montré en encadrant ce travail. Cette étude n'aurait certainement pas été aussi aboutie sans son aide et je tiens à le remercier pour son soutien de tous les instants. Merci d'avoir rendu ces quelques années de labeur aussi agréables.

Cette étude a également été conduite sous l'encadrement de Monsieur le Professeur Yves MONTEIL et de Monsieur Gabriel FERRO, chargé de recherche au CNRS, qui m'ont apporté une aide précieuse avec leurs connaissances sur le carbure de silicium. Toutes les discussions scientifiques que nous avons eues m'ont beaucoup aidé lors de ces trois années.

Un acteur important dans ce travail de thèse a été Monsieur Arnaud BRIOUDE, Maître de conférences au LMI, qui m'a beaucoup aidé dès son arrivée au LMI. Je le remercie de m'avoir fait profiter de ses compétences en physique et surtout en microscopie, mais surtout je tiens à souligner la patience dont il a fait preuve au cours de nos séances de TEM.

Je remercie vivement Samuel BERNARD, chargé de recherche CNRS au LMI, pour les discussions toujours enrichissantes auxquelles il a participé, pour ses conseils et son aide précieuse sur la voie PDCs et sur la synthèse de BN.

Je tiens également à remercier Monsieur Fernand CHASSAGNEUX, Maître de conférences au LMI, qui a effectué l'étude de microscopie électronique en transmission durant mes deux premières années de thèse, malgré un emploi du temps très chargé.

J'ai eu le plaisir d'effectuer ma thèse au sein d'une équipe très accueillante qui regroupe de nombreuses compétences dans le domaine des « Précurseurs moléculaires et matériaux Inorganiques » et je tiens à saluer tous les membres de l'équipe pour leurs aides et encouragements notamment Bérangère, Catherine, Rodica, Jean-Marie, Hussein, Hicham, Laura, Philippe, Sylvain, Rémy, Amin, … mais je n'oublie pas tous les autres membres du laboratoire Laurent, François, Philippe, Laurent… qui ont été présents durant ces trois années.

Mes plus sincères remerciements vont également à Steve PURCELL du LPMCN et toute son équipe, Pascal VINCENT, Anthony AYARI, Sorin PERISANU et May CHOUEIB, pour avoir suivi attentivement l'ensemble de mes travaux de thèse, et collaborés avec nous à l'étude des propriétés physiques de ces nano-objets. C'est grâce à l'implication de tous les membres de son équipe qu'a pu être possible les caractérisations physiques présentées dans cette thèse.

J'aimerais également remercier tous ceux qui ont participé à ces travaux, K. FIATTY et C. CHARCOSSET du LAGEP pour leur collaboration sur la préparation de nanofils par des procédés membranaires, J.-C. Viala et S. Jacques du LMI pour leur aide sur les composites, ainsi que P. STADELMANN de l'EPFL pour son aide concernant la spectroscopie de perte d'énergie électronique.

J'associe également à ces remerciements tous mes amis, Françoise, Jean-Claude (merci pour les corrections d'orthographe), Carlos, Charbel, Rachelle, Rabih… toute ma famille qui, malgré la distance, m'est restée si proche pendant toute cette période : ma mère, mon père, mes soeurs, mes petits neveux…

Enfin, je dédie ce travail à tous les membres de ma famille pour leurs encouragements et pour leur soutien depuis le début et surtout à Nadé qui m'a supporté pendant toutes ces années et qui, je l'espère, continuera encore à me supporter pendant de longues années.

Acronymes

AFM :	Microscopie à force atomique
ATG :	Analyse thermogravimétrique
BNNT :	Nanotube de nitrure de bore
CVD :	Dépôt chimique en phase gazeuse
DEAS :	Diffraction des électrons à aire sélectionnée
DRX :	Diffraction des rayons X
CNP :	Nanoparticule de carbone
CNT :	Nanotube de carbone
EC :	Emission de champ
EELS :	Spectroscopie par perte d'énergie des électrons
FTIR :	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GC/MS :	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse
LA :	(Mode) longitudinal acoustique
LO :	(Mode) longitudinal optique
MWNT :	Nanotube multifeuillet
MEB :	Microscopie électronique à balayage
MET :	Microscopie électronique en transmission
METHR :	Microscopie électronique en transmission haute résolution
NC :	Nanocâble
NF :	Nanofibre
NP :	Nanoparticule
NT :	Nanotube
NS :	Nanostructure
OAG :	Croissance assistée par une phase oxyde
PDCs :	Céramique dérivant d'un polymère inorganique
Pyc:	Pyrocarbone
RMN:	Résonance magnétique nucléaire
Sccm :	Centimètre cube par minutes (standard)
SERS :	Spectroscopie Raman de surface renforcée
SWNT :	Nanotube monofeuillet
TA :	(Mode) transverse acoustique
TO :	(Mode) transverse optique
VLS :	Vapeur Liquide Solide
VS :	Vapeur Solide
1D :	Unidimensionnel
3D :	Tridimensionnel

Sommaire

Introduction générale……..…**3**

Chapitre I : Etude bibliographique générale……...…**7**

Chapitre II : Nouvelle méthode de synthèse de nanofils à base de carbure de silicium……..……...……**43**

Chapitre III : Modification Chimique et Structurale des Nanofils à base de SiC……**103**

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation chimique et structurale de nanotubes et nanotubules du nitrure de bore……...……**153**

Chapitre V : Etude des propriétés mécaniques et électroniques et applications des NFs à base de SiC……..……...…**213**

Conclusion générale……...……**261**

Références…… **267**

Introduction générale

Introduction générale

L'élaboration de nanomatériaux inorganiques, comme éléments de base pour la construction de dispositifs dans le domaine des nanotechnologies, s'inscrit comme le contexte général de ce travail de thèse. L'utilisation de nano-objets unidimensionnels (1D) de type nanotube, nanotubule, nanofibre ou nanocâble, est en effet actuellement limitée par deux problématiques : (i) l'absence de méthode de synthèse polyvalente, permettant la production de nanostructures 1D dans des quantités, avec des puretés chimiques et à des coûts compatibles avec des applications industrielles, et (ii) l'absence de données expérimentales concernant les propriétés physiques de ces nano-objets, problématique en partie dépendante du premier point. Les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour objectif d'essayer d'apporter des éléments de réponse à ces problématiques. Par ailleurs, le laboratoire possède une expertise importante dans le domaine de l'élaboration de matériaux inorganiques à base de carbure de silicium, SiC, et du nitrure de bore, BN. Ces céramiques sont des candidats de choix pour les applications mécaniques (thermostructurales), mais aussi électroniques dans le domaine des hautes fréquences, hautes puissances et hautes températures en atmosphère oxydante. Dans ce contexte, nous nous sommes focalisés dans ce travail de thèse sur l'élaboration et l'étude de nanostructures 1D à base de SiC et de BN.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique générale a été réalisée pour replacer les nanostructures inorganiques 1D dans le contexte général des recherches dans le domaine des nanotechnologies. Les différentes familles de nanostructures 1D seront présentées, ainsi que leurs principales méthodes de synthèse. Nous présenterons également un bref descriptif des principales caractéristiques structurales et des principales propriétés physiques des céramiques SiC et BN.

Un nouveau procédé de synthèse de nanofils à base de carbure de silicium, mis au point au cours de ce travail de thèse, constituera le coeur du deuxième chapitre. Le procédé sera présenté, ainsi que la caractérisation chimique et structurale des nanofils formés. L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la structure et la composition chimique des nanofils formés nous permettra de proposer un mécanisme de croissance pour ces nano-objets.

Dans le troisième chapitre, nous explorerons tout d'abord les possibilités de modification chimique des nanostructures obtenues avec le procédé décrit dans le chapitre précédent, avec l'objectif de montrer la faisabilité de la synthèse de nanocâbles

multifonctionnels. Pour cela, nous présenterons la synthèse de nanostructures à base de SiC recouvertes par un revêtement fonctionnel. Ces modifications chimiques peuvent être effectuées soit durant la synthèse, soit par un traitement chimique post-synthèse. Dans une deuxième partie et pour mieux déterminer les limites d'utilisation en température de ces nanomatériaux, nous nous intéresserons au comportement des nanofils SiC lors de chauffage sous atmosphère contrôlée. Les modifications chimiques et structurales engendrées par ces traitements thermiques seront étudiées.

L'extension du procédé présenté dans le deuxième chapitre à la synthèse de nanotubes BN multifeuillets constituera la première partie du chapitre IV. Nous montrerons comment une modification des paramètres expérimentaux gouvernant la croissance des nanofils SiC peut être réalisée pour permettre la croissance de nanotubes BN. Le rôle majeur de la nature du support de condensation sur la morphologie des nanotubes formés sera présenté. Une deuxième partie plus prospective sera dédiée à l'élaboration de ces mêmes nano-objets mais à partir d'une phase liquide. Nous montrerons qu'un procédé de "templating" physique en membrane d'alumine couplé avec l'utilisation d'un précurseur moléculaire de type borazine, permet la préparation de nanotubules polycristallins de BN. Le comportement de ces nanotubules lors d'un chauffage sous azote sera examiné. Nous montrerons que les nanotubules polycristallins de BN peuvent être convertis en nanotubes BN multifeuillets à haute température.

Le cinquième et dernier chapitre sera dédié à l'étude des propriétés physiques de nanofils SiC individualisés. Une partie de ces travaux est réalisée en collaboration avec l'équipe de S. T. Purcell du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures. Nous montrerons qu'une analyse par spectroscopie Raman d'un nanofil individuel permet non seulement une étude approfondie des défauts du SiC mais également de déterminer son type de dopage et d'évaluer grossièrement la densité de porteurs. L'analyse d'un nanofil par émission de champ nous permettra d'étudier le transport électronique d'un nanofil SiC et de déterminer son facteur de qualité. Ces travaux seront complétés par des mesures réalisées par électrovibration lors d'observation en microscopie électronique à balayage. Dans une dernière partie plus prospective, nous nous intéresserons à la problématique de la localisation de la croissance des nanofils, ainsi qu'à leur incorporation en matrice inorganique pour former des matériaux nanostructurés d'architecture originale.

Chapitre I

Etude bibliographique générale

Sommaire

I. Introduction……11

II. Nanotechnologies et Nanomatériaux……... 12

II.1 Genèse des nanotechnologies……..… 12

II.2. Les nanomatériaux : des briques élémentaires au service des nanotechnologies……...…….…… 13

III. Les nanostructures inorganiques 1D…….…… 15

III.1. Les différents types de nanostructures inorganiques 1D…….....…...… 16

a) Les nanotubes (NTs)…… 16

b) Les nanotubules ou nanofibres creux...……..... 17

c) Les nanofibres (NFs) ……...……... 18

d) Les nanocâbles (NCs) ……...……..19

III.2 Les principales stratégies de croissance des nanostructures inorganiques 1D……... 21

a) Les techniques de croissance cristalline……..... 21

i) Mécanismes Liquide-Solide et Vapeur-Solide…….....23

ii) Mécanismes dits "catalytiques" (VLS, SLS)…… 25

b) « Nouvelles techniques » de synthèse de Nanostructures 1D……..... 29

i) Le "Templating" chimique……...……..… 29

ii) Le "Templating" physique…….....… 30

IV. Principales caractéristiques des céramiques étudiées…….....…34

IV.1 Carbure de silicium (SiC) …… 34

a) SiC et polytypisme……...…34

b) Notation des différents polytypes de SiC…… 36

c) Diagramme de phase de polytypes……..… 37

d) Quelques propriétés de SiC……..... 38

IV.2 Nitrure de bore (BN) …… 39

a) Différentes formes allotropiques…….…… 39

b) Comparaison entre le nitrure de bore hexagonal et le carbone graphite. 40

V. Conclusion……..... 42

I. Introduction

L'étude bibliographique présentée dans ce premier chapitre a pour objectif de présenter quelques généralités relatives aux nanostructures inorganiques 1D. Cette étude bibliographique générale sera complétée par des études plus spécifiques en préambule de chacun des chapitres de ce manuscrit.

La première partie de ce chapitre sera dédiée à un bref rappel historique sur les nanotechnologies. L'importance des nanomatériaux y sera soulignée. Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons plus spécifiquement aux nanostructures inorganiques 1D. Nous décrirons les principales familles des nanostructures 1D : nanotubes, nanotubules, nanofibres et nanocâbles, ainsi que leurs principales méthodes de fabrication. Dans une dernière partie, les caractéristiques structurales et les principales propriétés physiques des céramiques étudiées dans ce travail de thèse seront présentées.

II. Nanotechnologies et Nanomatériaux

II.1 Genèse des nanotechnologies

Les nanotechnologies peuvent être considérées comme l'aboutissement ultime de la démarche de miniaturisation des dispositifs. Le Professeur Richard Feynman, prix Nobel de physique en 1965, peut être considéré comme l'initiateur de cette discipline. Le 29 décembre 1959, son intervention devant l'American Physical Society, intitulée *"There is Plenty at Room at the Bottom" est restée célèbre : "Il y a plein de place en bas de l'échelle ! Considérons la possibilité de faire un objet très petit, à l'image des cellules, aussi petit et aussi fonctionnel, que nous puissions commander, et qui exerce une fonction à cette échelle !...Qu'est-ce que cela voudrait dire ? La chimie reviendrait alors à placer les atomes un par un exactement à la position voulue !... Mais actuellement, nous devons toujours accepter les arrangements atomiques que la nature nous impose. Je ne doute pas que lorsque nous aurons quelque contrôle sur l'arrangement des objets à une petite échelle, nous découvrirons que la matière possède une gamme possible de propriétés énormément plus étendue et qu'avec, nous pourrons réaliser beaucoup plus de choses"*[1]. Dans ce discours, R. Feynman présenta sa vision des enjeux technologiques de la miniaturisation, en prenant pour objectif l'écriture de l'intégralité des 24 volumes de l'Encyclopædia Britannica sur une tête d'épingle.

Dix sept années après Feynman, un autre chercheur, Eric Drexel, pose le jalon suivant. Ses idées ont été consignées dans un livre intitulé "Engines of creation : the coming area of nanotechnology" [1]. Il définit dans cet ouvrage la notion d'assembleur : un système piloté par ordinateur qui serait censé combiner à volonté les atomes entre eux. Drexel souligne néanmoins les difficultés pratiques de la mise en application d'un tel système avec notamment le problème de l'agitation croissante des atomes lorsque la température s'élève.

Les perspectives d'un contrôle de la matière à l'échelle atomique sont si vastes qu'elles ont suscitées l'enthousiasme de beaucoup de chercheurs des laboratoires publics et industriels. Une première grande avancée a été réalisée en 1981 avec l'invention du microscope à effet tunnel (Scanning Tunnel Microscopy, STM) par G. Binnig et H. Rohrer [2]. Cette découverte a été suivie de la mise au point du microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) [3]. Ces techniques mises au point au laboratoire IBM de Zurich

[1] Texte complet de Richard Feynman disponible sur le site : "http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html"

ont permis à Binnig et Rohrer d'obtenir le prix Nobel en 1986. Ces microscopes permettent pour la première fois d'observer les atomes à l'unité. Un peu plus tard, l'AFM permettra même de déplacer la matière à volonté et non plus simplement de l'observer : les nanotechnologies sont nées.

II.2. Les nanomatériaux : des briques élémentaires au service des nanotechnologies

Les possibilités d'application des nanotechnologies sont pratiquement infinies et touchent tous les domaines technologiques qui peuvent venir à l'esprit : espace, automobile, pharmacie, santé, environnement, textile, agro-alimentaire, etc. L'impact potentiel de ces découvertes sur notre société est tellement important qu'il suscite un grand nombre de débats qui dépassent largement le cadre scientifique.

A titre d'exemple d'application des nanotechnologies et pour mieux comprendre la place des nanomatériaux dans ce domaine, nous pouvons nous intéresser aux surfaces dites autonettoyantes. En s'inspirant du caractère hydrophobe des feuilles de lotus (démarche dite de biomimétisme), la nanostructuration contrôlée de la surface d'un objet permet de reproduire cet effet. La figure I.1 ci-dessous illustre ce phénomène. Deux gouttelettes d'eau contenant un colorant fluorescent sont placées sur la surface d'un wafer de silicium. La partie gauche du wafer a été recouverte par un réseau de nanofils de silicium, déposés sur la surface et recouverts d'une substance hydrophobe. La partie droite du wafer est uniquement recouverte de la substance hydrophobe. Cette figure illustre très clairement l'apport des nanotechnologies : la goutte d'eau ne mouille pas la partie gauche de wafer et elle est donc susceptible de rouler sur cette dernière en entraînant les poussières et les pollutions [4].

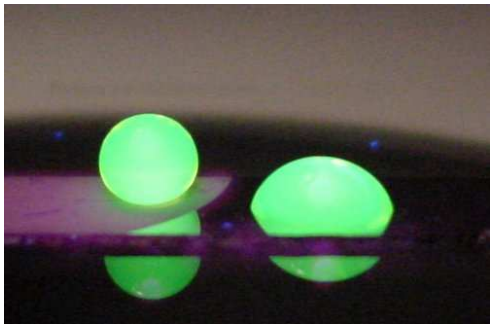


Figure I.1 : Illustration de l'effet Lotus par nanostructuration de la surface d'un wafer de Si

Cet exemple illustre très clairement que les nanomatériaux, et donc un assemblage contrôlé de la matière à l'échelle atomique tel qu'imaginé par Drexel, sont au cœur des nanotechnologies.

Les nanomatériaux sont par définition des matériaux dont au moins une des dimensions est nanométrique, *i.e.* de l'ordre de 10^{-9} m. De ce fait, ces matériaux possèdent un paramètre dimensionnel du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de particules impliquées dans un grand nombre de phénomènes physiques. De plus, le nombre d'atomes à la surface du matériau devient prépondérant. Des propriétés physico-chimiques différentes de celles du matériau massif sont donc attendues. On parle d'effet de surface ou d'effet de confinement quantique. La conséquence en est que ces nanomatériaux ne respectent pas forcément les lois de la physique macroscopique et que l'interprétation de leur comportement peut être extrêmement complexe. Des propriétés physiques exceptionnelles sont ainsi susceptibles d'apparaître, permettant aux nanotechnologies de dépasser le simple cadre de la miniaturisation des dispositifs pour aller vers des applications nouvelles et innovantes.

On distingue arbitrairement trois catégories de nanomatériaux :

- Nano-objets 0D : nanoparticules (agrégats, colloïdes, cristaux) composées de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes.
- Nano-objets 1D : nanotubes, nanofils, etc. dont la dimension nanométrique concerne le seul diamètre.
- Objets 2D : couches nanométriques ou couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur déposées sur un matériau massif

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, nous ne nous intéresserons dans ce travail de thèse qu'aux nano-objets 1D. La suite de ce chapitre bibliographique sera donc dédiée exclusivement à cette morphologie.

III. Les nanostructures inorganiques 1D

Parmi les nanostructures 1D, les nanotubes de carbone sont susceptibles de présenter des propriétés physiques exceptionnelles mais des limitations apparaissent quant à leur utilisation :

- Leurs propriétés électroniques dépendent de leur chiralité, de leur géométrie et de leur degré de graphitisation. Les propriétés sont donc susceptibles de varier d'un nanotube à l'autre dans un même lot de synthèse.
- Leur température limite d'utilisation est de ~450°C sous atmosphère oxydante (inhérente à leur composition chimique).
- Les possibilités de fonctionnalisation de leur surface sont plus limitées que certains matériaux inorganiques (SiO_2) ou même métalliques (Au).

En parallèle et comme une alternative aux nanotubes de carbone, des nanostructures inorganiques unidimensionnelles (1D) ont donc été envisagées. En fonction de leur composition chimique, ces nanostructures inorganiques 1D pourraient posséder des propriétés physico-chimiques plus adaptées à certaines applications que celles des nanotubes de carbone.

Quatre familles de nanostructures inorganiques (1D) peuvent être arbitrairement distinguées sur des critères morphologiques : **nanotubes**, **nanotubules**, **nanofibres** et **nanocâbles,** ces deux dernières appellations pouvant être regroupées sous le terme générique de **nanofils**. Nous allons dans un premier temps présenter ces quatre familles de nanostructures inorganiques 1D, puis nous nous attacherons à décrire les principales techniques de croissance employées pour leur préparation.

Nous ne présenterons dans ce chapitre que des généralités sur les nanomatériaux inorganiques 1D. Cette étude bibliographique générale sera donc complétée par des études plus spécifiques en introduction de chaque chapitre. De nombreux articles de revue décrivent l'état de l'art dans ce domaine, et nous retiendrons plus particulièrement les articles de Xia *et al*. [5], Remškar [6], Xiong *et al*. [7] et Rao *et al.* [8] qui nous ont servis de base pour l'écriture de ce chapitre.

III.1. Les différents types de nanostructures inorganiques 1D

a) Les nanotubes (NTs)

Suite à la découverte des nanotubes de carbone, la question de la formation de structures identiques, *i. e.* résultant de l'enroulement d'un feuillet graphitique, à partir d'autres éléments s'est posée. La propension du graphite à former des nanoparticules creuses, à cause de l'énergie importante des liaisons pendantes, est une propriété commune à d'autres composés lamellaires. Des études théoriques ont ainsi montré que la formation de polyèdres fermés et de nanotubes est une propriété de toute structure graphitique dans laquelle il existe des liaisons fortes intra-planaires mais de faibles forces d'interactions inter-planaires de type Van der Waals [9,10].

En 1992, l'équipe de R. Tenne a ainsi effectué la synthèse de nanotubes de disulfure de tungstène (WS_2) [9] puis de disulfure de molybdène (MoS_2) [10]. Suite à la préparation et à la caractérisation de ces deux types de nanotubes, de nombreux travaux ont été consacrés à la synthèse d'autres nanotubes à partir de différents chalcogénures de métaux des groupes IV et V (Ti, Zr, Nb, Hf, Ta) [6], ainsi que des halogénures comme le chlorure de nickel (II) $NiCl_2$ [11], qui possèdent tous des structures lamellaires favorables à la formation de nanotubes. Il est important de noter que ces nanotubes se distinguent de leurs analogues à base de carbone par le fait qu'ils résultent de l'enroulement d'un seul feuillet sur lui-même, comme un papier de cigarette ou un parchemin (Figure I.2).

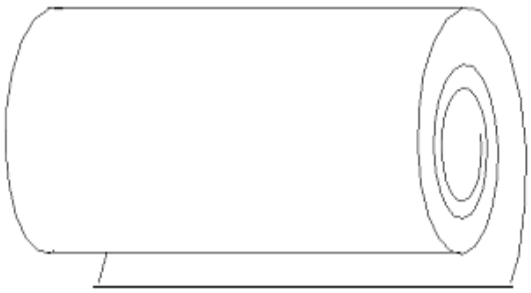


Figure I.2 : Représentation schématique d'un nanotube inorganique formé d'un seul feuillet enroulé sur lui-même, comme un papier de cigarette ou un parchemin

En 1995, l'équipe de N. G. Chopra [12] a réussi pour la première fois à préparer des nanotubes de nitrure de bore, BN. Ces nanotubes de BN se distinguent des autres nanotubes inorganiques car ils possèdent une structure exactement identique aux nanotubes du carbone. Ils peuvent donc être obtenus sous forme de nanotubes monofeuillets ou multifeuillets. Une partie de ce travail de thèse étant dédié aux nanotubes BN, une étude bibliographique

spécifique leur sera consacrée dans le quatrième chapitre de ce manuscrit. Les principaux types de nanotubes inorganiques préparés à ce jour sont regroupés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Les principaux exemples de nanotubes inorganiques

Famille	Type de Nanotubes	Auteurs	*Références*
Chalcogénures	MoS_2 et $MoSe_2$	Feldman *et al.* Nath *et al.*	*10,13*
	WS_2 et WSe_2	Tenne *et al.* Nath *et al.*	*9,13*
	NbS_2 et $NbSe_2$	Nath *et al.* Galvan *et al.*	*14,15*
	TaS_2	Nath *et al.*	*14*
	ZrS_2 et HfS_2	Nath *et al.*	*16*
	TiS_2	Chen *et al.*	*17*
	ZnS	Dloczik *et al.*	*18*
	NiS	Zhiang *et al.*	*19*
	CdSe et CdS	Rao *et al.*	*20*
Halogénures	$NiCl_2$	Hacohen *et al.*	*11*
Dérivés du bore	BN	Chopra *et al.*	*12*
	BCN	Stephan *et al.*	*21*

b) Les nanotubules ou nanofibres creux

Des structures nanotubulaires appelées nanotubules ou nanofibres creuses (figure I.3) ont été produites à partir de différents composés ne possédant pas nécessairement une structure graphitique. Ces nanomatériaux sont caractérisés par une morphologie en forme de tube avec un diamètre nanométrique. Ils ne peuvent cependant pas être confondus avec des nanotubes car ils ne résultent pas de l'enroulement de feuillets graphitiques mais possèdent des parois polycristallines, conséquence de leur mode de fabrication. Les nanotubules inorganiques sont en effet préparés selon un procédé dit de "templating physique", qui sera présenté dans la suite de ce chapitre. La littérature concernant la fabrication de nanotubules est beaucoup moins riche que celle des nanotubes et concernent essentiellement des dérivés inorganiques de type oxyde et des métaux. (Tableau I.2)

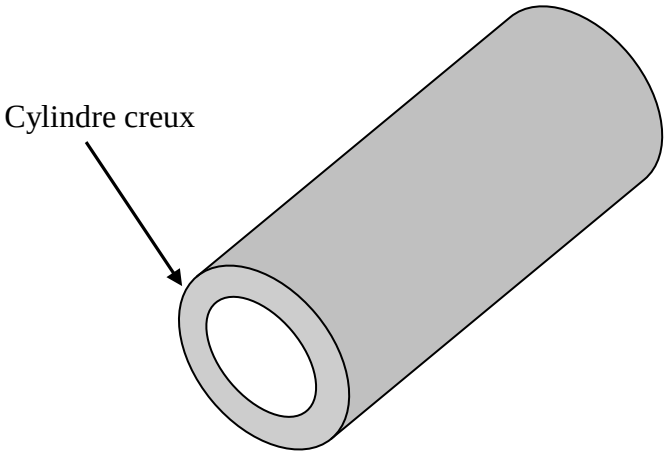


Figure I.3 : Représentation schématique d'une nanofibre creuse ou nanotubule

Tableau I.2 : Les principaux exemples de nanotubules

Famille	Type de Nanotubules	Auteurs	*Références*
Oxydes	TiO_2	Hoyer *et al.*	*22*
	ZnO	Wu *et al.*	*23*
	GaO et ZnO	Hu *et al.*	*24*
	VO_x	Niederberger *et al.*	*25*
	$W_{18}O_{49}$	Hu *et al.*	*26*
	V_2O_5	Satshkumar *et al.*	*27*
	Al_2O_3	Pu *et al.*	*28*
	In_2O_3 et Ga_2O_3	Cheng *et al.*	*29*
	$BaTiO_3$ et PbTiO3	Hernandez *et al.*	*30*
	SiO_2	Nakamura *et al.* Satshkumar *et al.*	*31, 27*
	MoO_3 et RuO_2	Satshkumar *et al.*	*32*
	les oxydes des terres rares : (Er, Tm, Yb, Lu)	Yada *et al.*	*33*
Métaux	Au	Hulteen *et al.*	*34*
	Co et Fe	Tourillon *et al.*	*35*
	Cu et Ni	Han *et al.*	*36*
	Te	Mayers *et al.*	*37*
	Bi	Li *et al.*	*38*
Semi-conducteurs	Si	Sha *et al.*	*39*

c) Les nanofibres (NFs)

Les nanofibres sont des cylindres pleins de quelques nanomètres de diamètre (1-100 nm) avec une longueur qui peut atteindre plusieurs centaines de micromètres (figure I.4). Les nanofibres peuvent être organiques, métalliques ou inorganiques (oxydes ou non oxydes), mono- ou polycristallines. Les principaux exemples de nanofibres préparées à ce jour sont regroupés dans le tableau I.3.

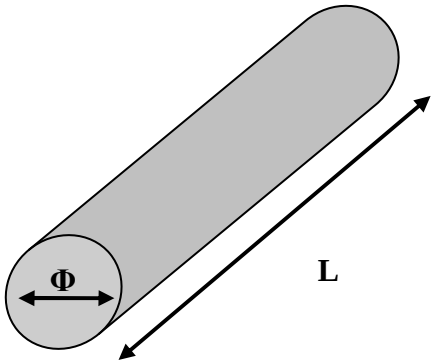


Figure I.4 : Représentation schématique d'une nanofibre

d) Les nanocâbles (NCs)

Les nanocâbles peuvent être considérés comme des nanocomposites coaxiaux formés d'une nanofibre centrale (le "cœur") recouverte d'une ou plusieurs couches successives (figure I.5). Celles-ci se distinguent du cœur par leur composition chimique et/ou leur structure cristallographique. Les couches successives peuvent être générées in situ ou post-synthèse par voie chimique et/ou physique.

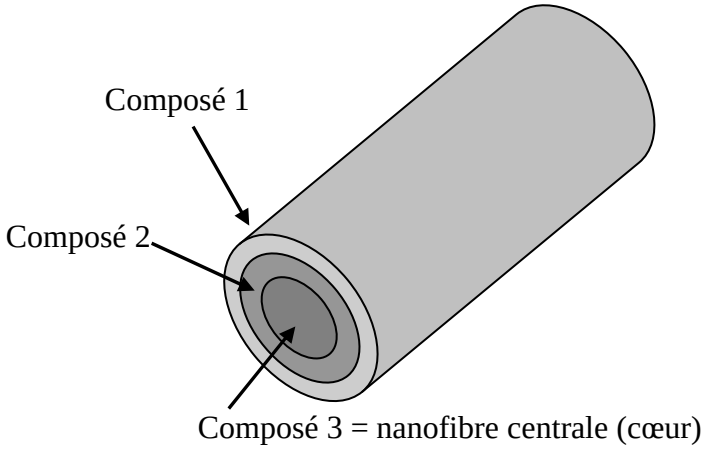


Figure I.5 : Représentation schématique d'un nanocâble coaxial constitué d'une nanofibre (composé 3) et de 2 couches différentes superposées (composés 1 et 2). Nomenclature : Cœur@composé 2@composé1

Tableau I.3 : Les principaux exemples de nanofibres

les nanofibres de type élémentaire	***Références***	**les nanofibres de type oxyde**	***Références***
Si	*40*	MgO	*56*
Ge	*41*	Al_2O_3	*57*
B	*42*	Ga_2O_3	*58*
In	*43*	In_2O_3	*59*
Sn	*44*	SnO_2	*60*
Pb	*45*	Sb_2O_3 et Sb_2O_5	*61*
Sb	*46*	SiO_2	*62*
Bi	*47*	GeO_2	*63*
Se	*48*	TiO_2	*64*
Te	*49*	MnO_2 et Mn_3O_4	*65, 66, 67, 68*
Au	*50*	Cu_xO	*69, 70*
Ag	*51*	ZnO	*71*
Fe	*52*	V_2O_5	*72*
Co	*53*	WO_x	*73*
Ni	*54*		
Cu	*55*		
les nanofibres de type nitrure	***Références***	**les nanofibres de type carbure**	***Références***
BN	*74*	B_4C	*81*
AlN	*75, 76*	SiC	*82*
GaN	*77*	TiC	*83*
InN	*78*		
Si_3N_4 et Si_2N_2O	*79, 80*		
les nanofibres de type chalcogénure	***Références***	**les nanofibres de type III-V**	***Références***
CdS et CdSe	*84, 85*	GaAs	*97, 98*
PbS et PbSe	*86, 87*	InP	*99*
les chalcogénures de Bi	*88, 89, 90*	GaP	*100*
les sulfures de Ti, Zr et Hf	*91, 16*	**les nanofibres de type halogénure, carbonate et sulfate**	***Références***
CuS et CuSe	*92, 93*	AgCl, AgBr et AgI	*101*
ZnS et ZnSe	*92, 93*	$CaCO_3$, $BaCO_3$ et $CaSO_4$	*102*
Ag_2Se et NiS	*94, 95*		
NbS_2 et $NbSe_2$	*96, 14*		

Les nanocâbles ont habituellement un diamètre de quelques dizaines de nm (10 - 100) pour une longueur de plusieurs micromètres. Ils peuvent être considérés dans certains cas comme des nanotubes pleins.

Ces formes complexes de nanostructures inorganiques possèdent un large éventail de propriétés liées à la fois à la nature chimique du cœur et au nombre et à la nature des couches successives. Ce type de matériau n'est étudié que depuis une période assez récente puisque la première synthèse des nanocâbles a été décrite en 1997 [103]. Les nanocâbles offrent des potentialités importantes pour des applications variées, comme par exemple dans le domaine des matériaux composites (la couche externe pouvant jouer le rôle d'interphase entre la matrice et la nanofibre centrale) ou dans celui de la microélectronique. Par exemple, la synthèse directe de dispositifs de type MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur) est envisageable. D'une façon générale, les nanocâbles peuvent être considérés comme des nanomatériaux multifonctionnels, le cœur et chacune des couches étant susceptibles d'apporter une fonctionnalité différente au nanocâble.

III.2 Les principales stratégies de croissance des nanostructures inorganiques 1D

La littérature concernant la fabrication et l'étude des propriétés physico-chimiques de nanostructures 1D est riche et abondante. On note une multitude de techniques de croissance mais aussi souvent une confusion entre mécanisme de croissance (VLS, VS, etc.) et procédé expérimental (CVD, ablation laser). Assez souvent, aucune certitude expérimentale du mécanisme de croissance n'est proposée. La littérature à ce sujet est très conflictuelle et beaucoup de contradictions apparaissent dans les résultats et/ou leurs interprétations.

L'objectif de cette partie est de présenter ce que nous considérons comme les "principales" techniques de croissance de nanostructures 1D, avec leurs avantages et leurs inconvénients. Dans ce cadre, deux grandes familles peuvent être distinguées :

a) Les techniques de croissance cristalline

D'une façon générale, la fabrication de nanostructures 1D par des techniques de croissance cristalline nécessite deux étapes distinctes de nucléation et de croissance [104,105]. La nucléation doit être maîtrisée afin de générer des germes nanométriques monocristallins à

partir d'une phase fluide (vapeur ou liquide). Ainsi, lorsque la concentration en "briques élémentaires" du matériau envisagé est suffisamment élevée à l'intérieur de la phase fluide (sursaturation), ces briques s'agencent spontanément en clusters (ou nuclei). Si l'on continue d'approvisionner le système en briques élémentaires, les "nuclei" servent de germes pour la formation de structures plus grandes. D'une façon générale, la formation d'un cristal "parfait" nécessite de tendre vers l'équilibre thermodynamique entre la phase fluide et le solide cristallin. Il faut également un contrôle rigoureux du débit en "briques élémentaires" dans le fluide. Pour la fabrication de nanostructures 1D, le challenge est de contrôler simultanément les dimensions et la morphologie des cristaux lors de la croissance. A défaut de structure cristalline anisotrope, il est donc nécessaire de s'appuyer sur une direction de croissance privilégiée d'un point de vu thermodynamique.

i) Mécanismes Liquide-Solide et Vapeur-Solide

α) Le mécanisme Liquide-Solide ou "Concentration Depletion Method"

Certains composés solides sont organisés selon une maille élémentaire présentant une forte anisotropie structurale. Dans certains solides, les liaisons entre les atomes sont fortes (par exemple covalente) dans une direction donnée et plus faibles (par exemple liaisons de Van der Waals) dans d'autres directions. C'est cette particularité structurale qui est exploitée pour la synthèse de nanofibres par le mécanisme *Liquide-Solide*. Les exemples les plus significatifs de cette technique de croissance sont les nanofibres de sélénium [106], ou de tellure [107]. Ces dernières partagent une forte anisotropie structurale, avec une structure sous la forme de chaînes hélicoïdales reliées par des interactions de type Van der Waals pour former un motif hexagonal (Figure I.6 a).

Pour fabriquer des structures tubulaires (nanotubules) à partir du même mécanisme, deux conditions sont nécessaires : i) une vitesse de croissance cristalline très élevée et ii) un approvisionnement en atomes très faible à la surface du germe. Après une étape de nucléation homogène, la concentration en atome est très fortement réduite dans la phase fluide. Chaque atome arrivant à la surface du germe est ainsi immédiatement consommé et lié préférentiellement à un des bords du germe (sites plus favorables d'un point de vue thermodynamique). Une zone de concentration en atomes nulle se forme au centre de la surface du germe et on parle alors pour cette technique de croissance de "*Concentration Depletion Method*" (croissance en concentration appauvrie). (Figure I.6)

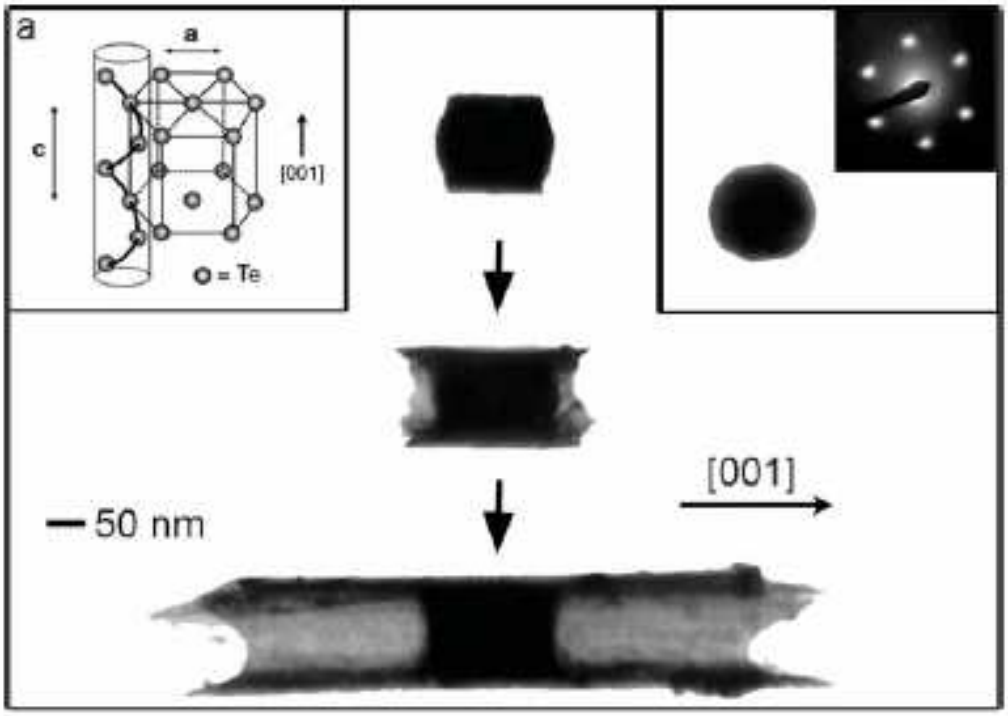


Figure I.6 : Croissance d'un nanotubule de tellure selon le mécanisme de "Concentration Depletion Method" [108]

Cette technique permet la croissance sélective de nanotubes ou nanofibres avec une très faible densité de défauts structuraux et une grande pureté. Selon les auteurs, elle permet aussi un éventuel dopage des nanostructures obtenues. Par contre, une croissance très lente, une limitation aux solides présentant une forte anisotropie structurale et une impossibilité de localiser les nanofibres et les nanotubes formés sont les principaux inconvénients de cette technique.

β) Le mécanisme Vapeur-Solide (VS)

Comme à partir d'une phase liquide, il est théoriquement possible de faire croître sous forme de nanofil et à partir d'une phase gazeuse, tout solide possédant une structure cristallographique anisotrope ou une direction de croissance privilégiée d'un point de vue thermodynamique. Le principe est similaire à celui décrit pour le mécanisme Liquide-Solide. Cette technique nécessite le transport puis la condensation d'un précurseur gazeux. Ce procédé s'apparente à la croissance de couches minces par épitaxie en phase vapeur sauf que dans le cas de nanostructures 1D la croissance est réalisée à partir de germes monocristallins nanométriques générés in situ.

A l'origine, ce procédé avait été mis au point pour la synthèse de "whiskers" (*i.e.* d'objets micrométriques) mais en contrôlant les étapes de nucléation et croissance, il est possible d'obtenir des nanofibres. Les techniques expérimentales exploitant ce mécanisme sont nombreuses : CVD (dépôt chimique en phase vapeur), CVT (transport chimique en phase gazeuse), HFCVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par un filament chaud), MOCVD (dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques), ablation laser, évaporation thermique, etc. [5,108].

Le point critique de cette méthode VS est la nécessité d'un contrôle très précis de tous les paramètres expérimentaux dès l'étape de nucléation sur le substrat (diamètre moyen et orientation des germes), jusqu'à la vitesse de croissance cristalline et donc l'étape de sursaturation de la phase gazeuse. Une faible sursaturation permet la formation sélective de nanofibres au détriment de "whiskers" (ou autres objets micrométriques). La faible sursaturation assure en effet une croissance sur des faces cristallographiques favorisées d'un point de vue thermodynamique. Une plus forte sursaturation entraîne une croissance compétitive sur plusieurs faces et donc un élargissement des nanofils qui vont grossir en largeur et non uniquement en longueur.

Les avantages majeurs de ce procédé sont l'obtention de nanofils avec un rendement important, une grande pureté chimique, et avec des systèmes expérimentaux qui peuvent être très simples. A titre d'exemple, la figure ci-dessous (figure I.7) montre des images TEM de nanofibres de carbure de silicium et de nitrure de silicium préparés au LMI dans le cadre de la thèse de K. Saulig-Wenger à partir de nanoparticules de silicium.

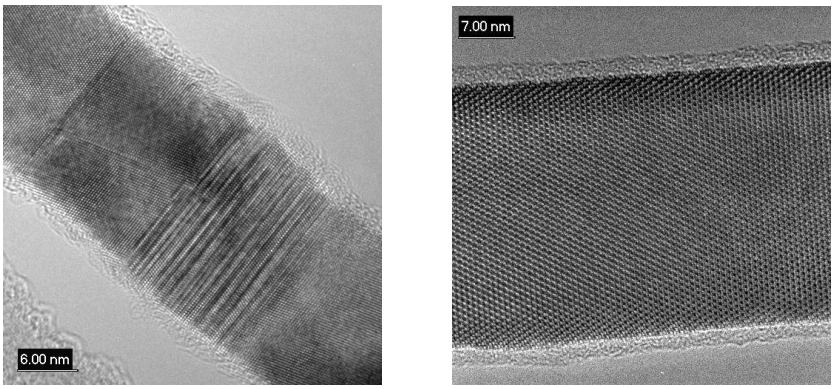


Figure I.7 : Images METHR de nanofibres de SiC et de Si_3N_4 préparées selon un mécanisme VS [109]

De plus, la grande richesse de ce procédé est que la maîtrise des conditions de nucléation/croissance offre la possibilité de former des structures complexes et originales (nanobelt, 3D network, etc.) (Figure I.8).

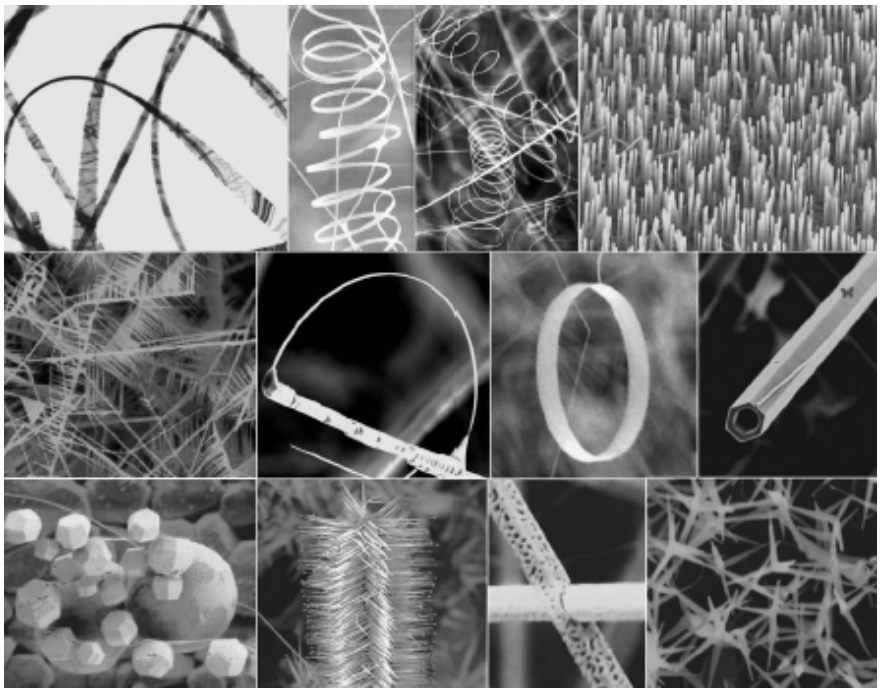


Figure I.8 : Différentes nanostructures à base de ZnO synthétisées selon un mécanisme VS [110]

Les inconvénients de cette technique Vapeur-Solide sont semblables à ceux du mécanisme Liquide-Solide : elle est limitée aux solides présentant une anisotropie structurale ou une direction de croissance privilégiée, il est nécessaire d'opérer un contrôle très rigoureux des paramètres expérimentaux (reproductibilité…) et il est difficile de localiser la croissance des nanostructures en vue d'une intégration dans des dispositifs.

ii) Mécanismes dits "catalytiques" (VLS, SLS)

α) Mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

La croissance de nanofils par la technique Vapeur-Liquide-Solide (VLS) a été largement étudiée et découle des premières études réalisées dans les années 60 pour la synthèse de "whiskers" de Si [104,105]. Lieber *et al.* [97, 111, 112] ont été les premiers à montrer que le mécanisme VLS pouvait être employé pour la synthèse de nanofibres. Le schéma du mécanisme de croissance est détaillé sur la figure I.9.

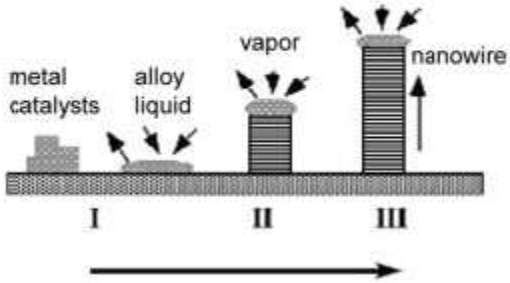


Figure I.9 : Schéma descriptif de la croissance d'une NF selon un mécanisme VLS [113]

Comme décrit précédemment pour la synthèse de nanotubes de carbone par le procédé CCVD, la croissance des nanofils par VLS nécessite l'usage d'un catalyseur métallique. L'élément souhaité doit être bien évidemment soluble dans le catalyseur et, idéalement, former un eutectique.

Lors de la croissance de nanofibres par un mécanisme VLS, le catalyseur est en premier lieu déposé sur un substrat ou généré in situ, puis mis en présence d'une phase gazeuse contenant un précurseur du matériau souhaité. Dans un deuxième temps, il y a dissolution de l'élément désiré dans le catalyseur et formation d'un alliage liquide. Au point de sursaturation de l'élément dans le liquide, un solide commence à précipiter et la croissance se poursuit à l'interface solide – liquide par des étapes de sursaturation-précipitation successives jusqu'à épuisement de la phase liquide. Notons que les conditions expérimentales diffèrent pour chaque couple catalyseur/élément et que celles-ci sont imposées par les diagrammes de phase binaires entre ces éléments. A titre d'exemple, ce mécanisme a été mis en évidence en 2001 par MET pour le couple Au/Ge [113] (figure I.10).

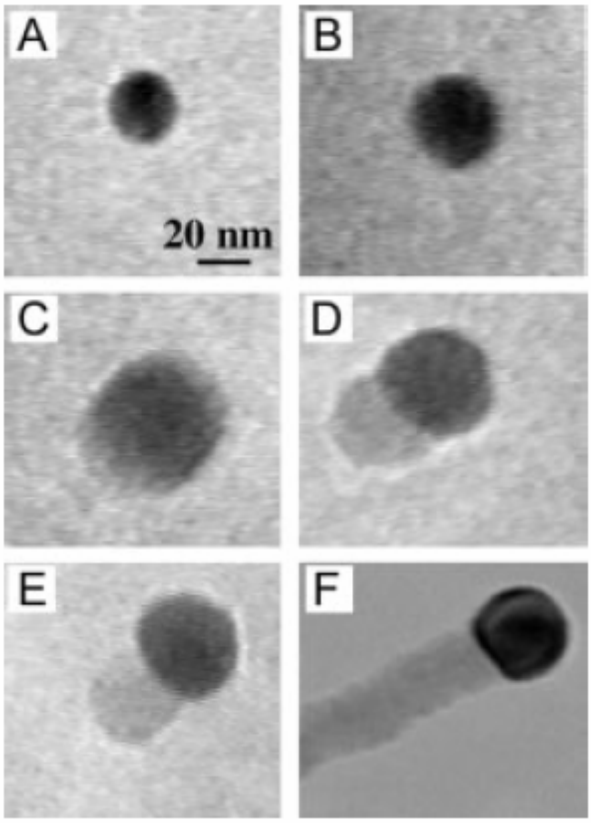


Figure I.10 : Formation d'une nanofibre de Ge par VLS à partir d'une nanoparticule d'or [113]

Il est important de noter que le diamètre des nanofils est directement lié à la taille de la particule catalytique (environ 10 nm sur la figure I.10). Cette méthode représente donc un moyen efficace pour obtenir des nanofibres de diamètres homogènes et contrôlés. Des méthodes physiques telles que l'ablation laser, l'arc électrique ou l'évaporation thermique, comme des méthodes chimiques telles que la CVD ont été employées pour produire des nanofibres par VLS.

Les principaux avantages de ce mécanisme sont la vitesse de croissance élevée, la possibilité de contrôler finement les caractéristiques géométriques des NFs (diamètre et longueur), la possibilité de localiser leur croissance et, à priori, de les doper sélectivement. Par contre, les deux inconvénients majeurs de ce mécanisme sont la présence de particules résiduelles à l'extrémité des NFs, qui sont susceptibles de modifier leurs propriétés physiques, et la nécessité d'une étape préliminaire pour la fabrication ou la dispersion des nanoparticules catalytiques.

Il est important de noter qu'un mécanisme de croissance assistée par une phase oxyde (OAG pour Oxide-Assisted Growth) a été proposé récemment [114, 115]. Ce mécanisme est très proche du VLS dans l'esprit et repose sur l'utilisation d'une goutte liquide nanométrique d'une phase oxyde, en lieu et place d'une nanoparticule métallique fondue, pour amorcer la croissance d'une nanostructure. Le mécanisme OAG sera présenté en détail dans le chapitre II.

β) Le mécanisme Solution-Liquide-Solide (SLS)

Le mécanisme Solution-Liquide-Solide (SLS) a été mis au point dans le but d'obtenir des vitesses de croissance plus élevées que par VLS et à des températures plus basses. [5]. Le mécanisme SLS consiste en l'utilisation d'un catalyseur métallique à bas point de fusion (In, Sn, Bi) sous forme de nanoparticules. Ces dernières sont éventuellement stabilisées par un polymère. Les éléments constitutifs de la nanofibre sont générés *in-situ* en solution par des réactions chimiques. Ce procédé est schématisé sur la figure I.11.

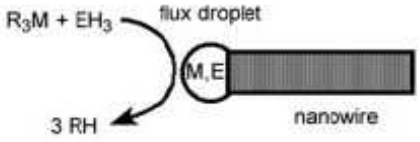


Figure I.11 : Schéma descriptif du procédé Solution-Liquide-Solide [5]

Cette méthode a été utilisée pour la première fois en 2003 par P. Yang *et al.* [5] pour la synthèse de nanofils de Si. Pour cela, des nanoparticules d'or ont été immobilisées sur un substrat de Si. La dégradation du diphénylsilane (DPS) en solution dans un fluide (cyclohexane) en condition supercritique (P>Pc et T>Tc) a conduit à la formation de nanofils de Si avec des diamètres uniformes (4-5 nm) et des longueurs de quelques microns.

L'avantage de cette technique est la possibilité de préparer des nanofibres de très faibles diamètres, avec une température de croissance plus basse et une vitesse de croissance cristalline supérieure à celle obtenue par VLS. Les inconvénients majeurs de cette technique sont les conditions expérimentales (solvant sous haute pression et haute température) et la localisation de la croissance, qui n'est pas aussi facile de mise en œuvre que par VLS.

b) "Nouvelles techniques" de synthèse de Nanostructures 1D

Par nouvelle technique, nous entendons des procédés qui ne soient pas des transpositions de procédé de croissance de monocristaux micrométriques mais qui soient des techniques propres aux nanostructures 1D. Dans cette famille, nous ne décrirons que les procédés de templating chimique et physique à partir de moule solide ("hard templating"). Nous n'aborderons pas le templating chimique en solution ("soft templating") qui n'est pas encore très répandu pour la fabrication de nanostructures 1D.

Le point commun entre templating chimique et physique est donc l'utilisation d'un moule solide ou template, autour ou à l'intérieur duquel le nanomatériau souhaité va être fabriqué. Il y a donc une corrélation directe entre la morphologie du moule et celui des nanostructures 1D produites, ce qui avec sa polyvalence constitue les deux atouts majeurs de ces procédés [5].

i) Le "Templating" chimique

Le "templating" chimique implique une réaction chimique à l'interface entre le template et une phase fluide pour former le matériau souhaité. Ainsi, des nanofibres ou nanotubes "sacrificiels" sont utilisés pour générer en présence de réactifs adaptés le matériau souhaité tout en conservant la morphologie des nanostructures de départ [116,117].

Lors de la réaction chimique, si le template est totalement consommé pendant la synthèse, il est possible d'obtenir directement des nanotubes (figure I.12).

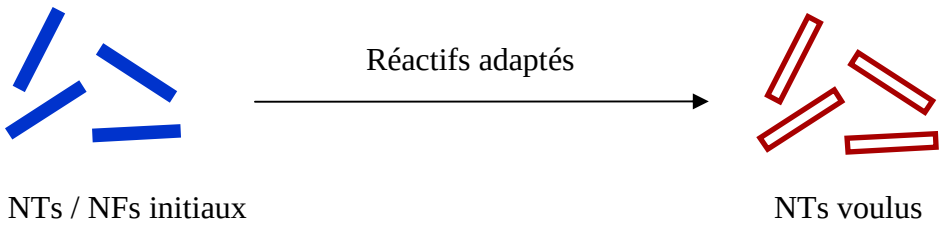


Figure I.12 : Principe général du "templating" chimique avec consommation intégrale du template : modification chimique de la surface des nanofils et formation des nanotubes souhaités

Dans le cas où le "template" n'est que partiellement consommé, des nanocâbles sont obtenus. Une élimination ultérieure (oxydation, dissolution, évaporation) peut conduire à la formation de nanotubes (Figure I.13).

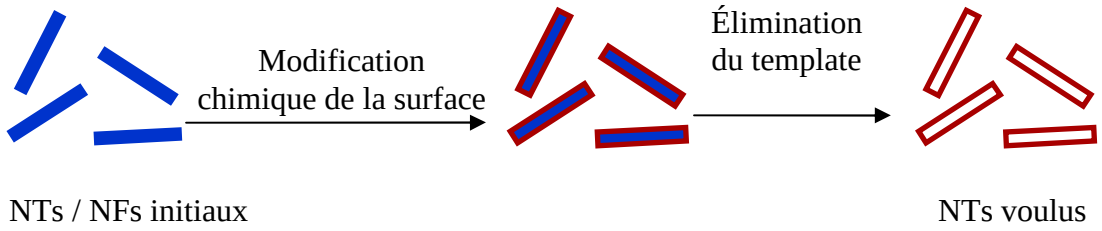


Figure I.13 : Principe général du templating chimique avec consommation partielle du "template" : formation de nanocâble par modification chimique de la surface des nanofils, et formation des nanotubes souhaités après une étape d'élimination du template

Des exemples de "templating" chimique seront donnés dans la partie bibliographique spécifique du chapitre 2 avec la transformation de nanotubes de carbone et de nanofibres de silicium en nanofibres de carbure de silicium.

Cette méthode permet de fabriquer des nanostructures tubulaires peu accessibles par les autres méthodes et donne la possibilité de fabriquer des structures complexes multiparois et/ou multicomposants. Il est également possible de contrôler la morphologie des nanostructures formées en contrôlant les caractéristiques géométriques du "template". Par contre, le coût de production est très élevé, car ce procédé nécessite la fabrication puis la consommation de NTs/NFs initiaux. La présence de défauts structuraux, de porosité et le caractère polycristallin sont autant d'inconvénients inhérents à ce procédé.

ii) Le "Templating" physique

Quand le template est seulement impliqué physiquement dans le procédé de réplication, cette méthode est qualifiée de "templating" physique. Dans ce cas, il est souvent nécessaire d'enlever sélectivement le "template" post-synthèse par des procédés chimiques (dissolution) ou physique (évaporation). Des nanostructures 1D et des membranes poreuses ont été utilisées avec succès pour préparer des nanostructures 1D par "templating" physique.

α) À partir de nanostructures 1D

Dans une première approche, il a été montré que des nanostructures monocristallines peuvent servir de substrats à la croissance par épitaxie d'un autre solide pour obtenir des nanocâbles coaxiaux (*i.e.* TiO_2@SnO_2) [118]. En changeant la composition des précurseurs gazeux, il est également possible de produire des nanocâbles avec un cœur, par exemple de SiC, recouvert par une alternance de couches de carbone et de BN [119,120]. Dans une deuxième approche, les surfaces des nanofibres peuvent être directement recouvertes de revêtements amorphes, mono- ou polycristallins, en utilisant des procédés en phase gazeuse (CVD) ou en solution (sol-gel), pour produire des nanocâbles coaxiaux [121,122]. Contrairement au premier cas, il ne s'agit pas d'épitaxie et aucune corrélation structurale entre les deux matériaux (cœur et revêtement) n'est nécessaire. L'élimination sélective des nanofils de cœur mènera à la formation de nanotubules avec des diamètres intérieurs et extérieurs bien contrôlés.

La Figure I.14 montre un schéma de principe du "templating" physique à partir de NSs 1D. La première étape comporte le dépôt d'un matériau désiré sur la surface du "template". Dans la deuxième étape, le "template" est sélectivement éliminé pour former des nanotubules.

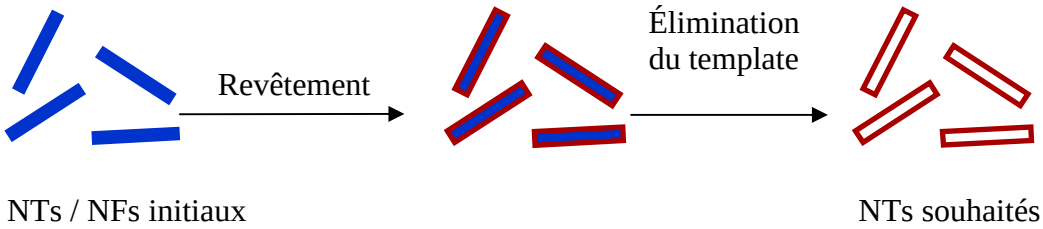


Figure I.14 : Principe général du "templating" physique avec formation d'un revêtement en surface des nanofils/nanotubes initiaux (formation de nanocâbles), et éventuellement obtention de nanotubules souhaités après une étape d'élimination du "template"

Le principal avantage de ce procédé est son caractère polyvalent et la possibilité de préparer de nombreux types de NSs 1D avec le même procédé expérimental. Les inconvénients majeurs de ce procédé sont le coût de fabrication (nécessité d'utiliser des NSs comme "template") et l'absence de possibilité de localisation des nanomatériaux formés.

β) À partir d'une membrane poreuse

Les canaux réguliers de membranes poreuses fournissent une autre famille de "template" pour la synthèse des nanostructures 1D. Cette méthode a été mise en place par le groupe de C. Martin [123,124]. Le principe général de ce procédé est décrit sur la figure I.15.

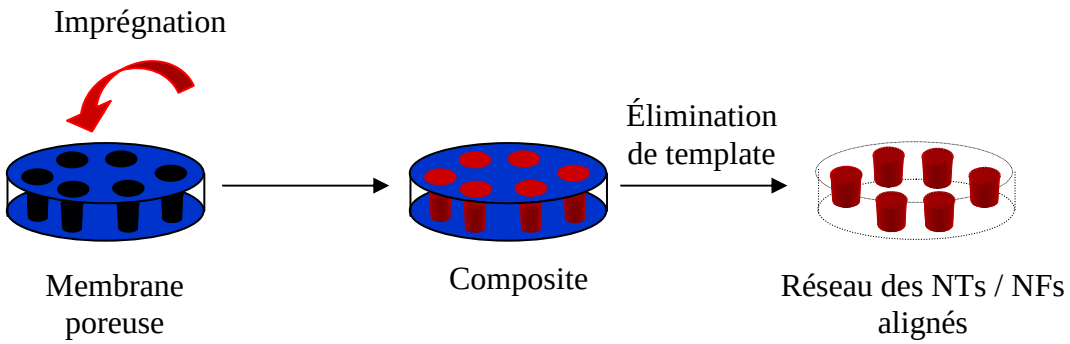


Figure I.15 : Principe général du "templating" physique à partir du réseau de pores d'une membrane : imprégnation des pores de la membrane, suivie par son élimination pour former un réseau de nanostructures inorganiques.

Deux types de membranes poreuses sont fréquemment utilisés : polycarbonate et alumine. Ces membranes sont disponibles commercialement ou peuvent être synthétisées au laboratoire pour un meilleur contrôle du diamètre et de la distribution des canaux. Pour les membranes de polycarbonate, une couche de polymère (6-20 µm) est irradiée par des ions lourds pour induire des trous sur la surface de la couche. Ces trous sont ensuite développés par des attaques chimiques pour générer des pores cylindriques uniformes traversant la couche de polymère [125]. Les pores fabriqués en utilisant cette méthode sont souvent distribués de façon aléatoire à la surface de la membrane de polymère. Ils peuvent aussi être inclinés de plus de 34° par rapport à la surface.

Les membranes d'alumine poreuses sont préparées par anodisation de feuilles d'aluminium en milieu acide [126]. Elles contiennent un réseau de pores cylindriques, de taille relativement uniforme. A l'inverse des membranes polymères, les pores de la membrane d'alumine ne sont que très légèrement ou pas du tout inclinés par rapport à la surface de la membrane et leur densité est beaucoup plus élevée. Des membranes mésoporeuses de silice avec des diamètres de pore beaucoup plus petits (1,5 à 30nm) ont également été utilisées [127].

Cette voie physique à partir de membrane poreuse doit être couplée avec une approche chimique convenable pour permettre de synthétiser différents types des NSs 1D. L'électrodéposition est généralement utilisée pour synthétiser des NSs métalliques [128,129]. La CVD permet de préparer des NSs 1D inorganiques [130-131]. Une approche chimique élégante, le procédé sol-gel, a également été employée. Ce dernier présente de nombreux avantages mais il est limité à la fabrication de matériaux de type oxyde. Le procédé analogue au sol-gel pour la préparation de céramiques non oxyde est basé sur l'utilisation de polymères précéramiques (on parle de Polymer-Derived Ceramics, PDCs). Cette voie sera développée dans le quatrième chapitre pour la synthèse des NSs 1D à base de bore.

Le principal avantage du "templating" physique réside dans la possibilité de fabriquer des NSs peu accessibles par les autres méthodes, y compris des phases complexes (quaternaire) ou amorphes, et même des structures de type multi-parois et/ou multi-composants. Il permet également le contrôle des caractéristiques géométriques des NTs/NFs (Φ, L) par celui du "template". Le coût de fabrication des NSs 1D par ce procédé est plus compétitif que celui utilisant des NSs 1D comme "template". Un autre avantage de ce procédé est qu'il est possible d'obtenir des réseaux de NSs 1D alignés, ce qui peut être très intéressant pour certaines applications.

IV. Principales caractéristiques des céramiques étudiées

Nous allons décrire brièvement dans cette partie les principales propriétés des céramiques étudiées dans le cadre de ce travail de thèse, afin de mieux comprendre le choix de ces matériaux pour la synthèse des nanofils inorganiques.

IV.1 Carbure de silicium (SiC)

Le carbure de silicium SiC massif est un matériau céramique qui peut se présenter sous différentes couleurs : du jaune au bleu, en passant par le vert pâle ou même transparent à l'inverse du carbone (graphite) qui est toujours noir. La couleur des nanocristaux de SiC dépend principalement de la largeur de bande interdite (gap) et de la nature et la concentration des dopants. La valeur du gap dépend de sa structure cristalline qui peut varier virtuellement à l'infini comme nous allons le voir.

a) SiC et polytypisme

Une des particularités majeures du SiC est son polytypisme. Le polytypisme est une forme particulière du polymorphisme, possibilité d'obtenir un matériau cristallisé sous différentes formes. Dans le cas de polytypisme, c'est une organisation topologique particulière de la matière dans une direction cristallographique déterminée qui différencie les différents polytypes. En 1912, Braumhauer a été le premier à identifier trois types différents de SiC [132].

A ce jour, plus de 200 polytypes de SiC ont été identifiés [133]. Dans tous les cas, les structures peuvent être décrites comme un empilement de tétraèdres de Si (respectivement de C) au centre desquels se place un atome de C (respectivement de Si). Ces tétraèdres sont reliés entre eux par leur sommet. Le premier plan de tétraèdre est disposé de façon à constituer une symétrie hexagonale. Il existe deux façons de compléter l'empilement de tétraèdres suivant l'axe c. Pour cela, il est primordial de faire une distinction entre les tétraèdres dits "droits" et les tétraèdres dits "gauches", ces derniers étant obtenu par rotation du premier de 180° autour de l'axe c (figure I.16).

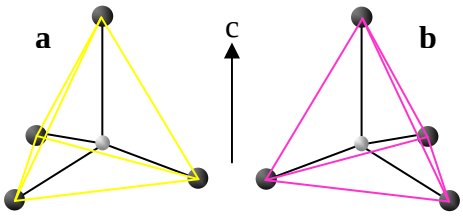


Figure I.16: Tétraèdres droit (a) et gauche (b)

Ainsi, à partir de la première couche de tétraèdres, il existe deux possibilités pour la formation de la deuxième couche. Comme illustré sur la figure I.17, si l'hexagone rouge correspond à la position des atomes de Si de la première couche, la formation de tétraèdres "droits" (respectivement "gauches") permettra d'obtenir la couche de Si suivante en position bleue (respectivement verte). Dès lors, à partir d'une deuxième couche en position verte, la formation de tétraèdres "droits" (respectivement "gauches") permettra d'obtenir la couche de Si suivante en position rouge (respectivement bleue). On voit donc qu'il n'existe que trois positions possibles pour les plans successifs de Si, positions que l'on notera A, B ou C.

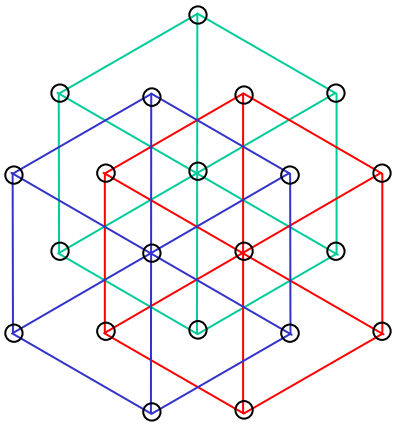


Figure I.17 : Positions des différentes couches possibles suivant l'axe c.

Ainsi, les différentes formes allotropiques de SiC différent entre elles uniquement par la séquence d'empilement de ces tétraèdres suivant l'axe c. La grande variété de séquences d'empilement possibles génère un nombre important de polytypes. Il est d'usage de considérer que chaque structure de SiC peut être décrite comme un empilement de bicouches Si-C de symétrie hexagonale. Chaque sphère correspondra à un dimère Si-C. On peut suivre alors la périodicité suivant l'axe c dans le plan (11-20) comme c'est le cas de la figure I.18.

b) Notation des différents polytypes de SiC

Les polytypes de SiC peuvent être classés en trois types de structures cristallines : la structure cubique, la structure hexagonale et la structure rhomboédrique. S'il existe une multitude de formes hexagonales et rhomboédriques, le polytype cubique de SiC n'a qu'une seule forme : la structure blende. De façon générale, ce polytype est également dénommé β-SiC, toutes les formes hexagonales et rhomboédriques étant notées α-SiC. Afin de différencier les polytypes de SiC de façon plus précise, de nombreuses notations ont été proposées.

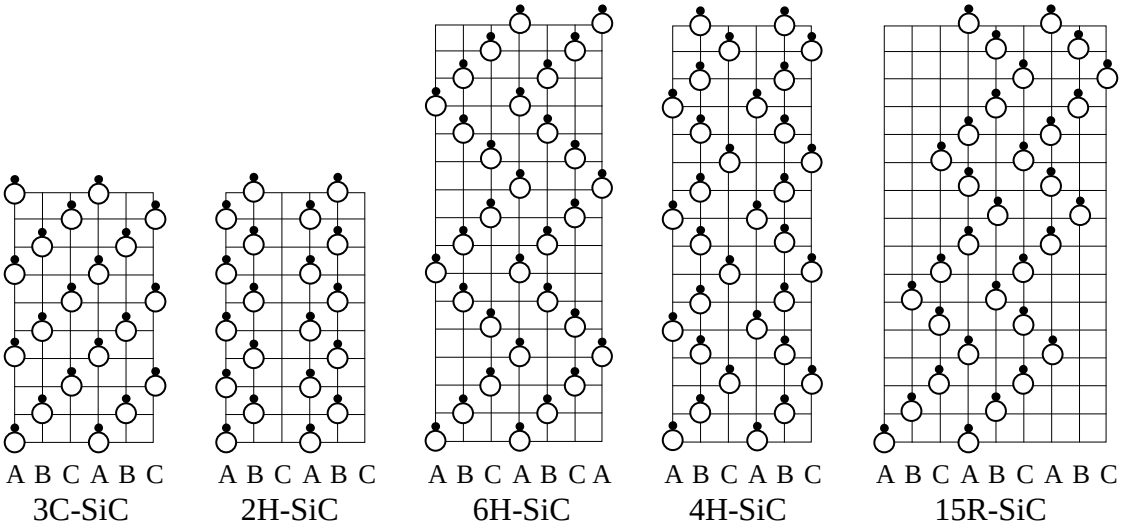


Figure I.18 : Représentation des principaux polytypes de SiC dans le plan (11-20)

Nous n'exposerons pas ici la multitude d'appellations utilisées et nous retiendrons uniquement la plus utilisée : la notation de Ramsdell. La structure de base est repérée par l'initiale du réseau de Bravais auquel elle correspond : C pour cubique, H pour hexagonale et R pour rhomboédrique. Le chiffre correspond au nombre de bicouches Si-C constituant le motif de base du polytype. Ce motif peut être représenté par la séquence des différentes positions des plans (A, B ou C) suivant l'axe c. Quelques séquences des polytypes les plus fréquents sont notées dans le tableau I.4. Ainsi, on voit bien que pour le β-SiC, noté 3C-SiC, trois bicouches Si-C seront nécessaires afin de former le motif de base de la structure (voir également figure I.18). On notera que les motifs de base des formes hexagonales contiennent toujours un nombre pair de bicouches Si-C contrairement aux structures rhomboédriques formées d'un nombre impair de bicouches.

Le plan de base des tétraèdres constitue toujours le plan de compacité maximum. Il s'agit du plan (0001) dans le cas d'une structure hexagonale qui est équivalent au plan (111) pour une structure cubique.

Tableau I.4 : Séquence d'empilement des bicouches Si-C pour différents polytypes

polytype	3C-SiC	2H-SiC	4H-SiC	6H-SiC	15R-SiC
séquence	ABC	AB	ABAC	ABCACB	ABCACBCABACABCB

Les clichés de microscopie électronique en transmission permettent de distinguer nettement les différents polytypes de SiC (figure I.19). Le polytype cubique 3C-SiC (β-SiC) est caractérisé par l'absence des contrastes (partie supérieure de la figure I.19 a et b) tandis que les polytypes hexagonaux (α-SiC) comme par exemple 6H-SiC (partie inférieure de la figure I.19a) ou 15R-SiC (partie inférieure de la figure I.19b) sont identifiés d'après le contraste qui reflète la périodicité de l'empilement selon l'axe c.

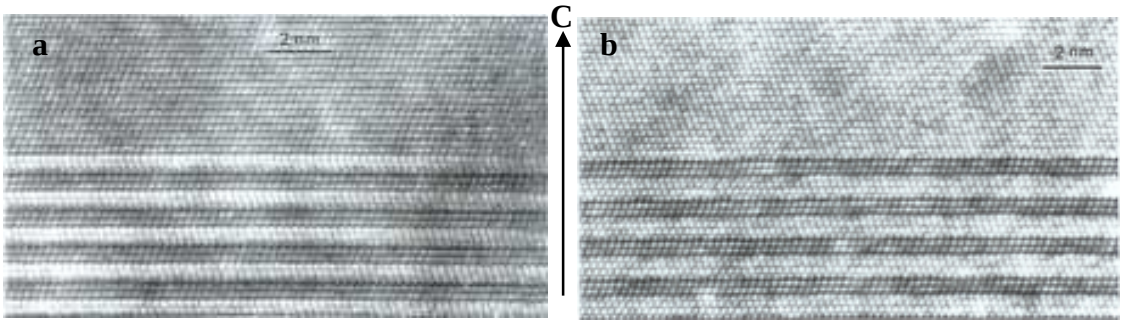


Figure I.19: Image METHR d'interfaces 3C/6H (a) et 3C/15R (b) [134]

c) Diagramme de phase de polytypes

Le diagramme de phase de SiC (ou diagramme de Knippenberg) nous renseigne sur la stabilité relative des différents polytypes de SiC en fonction de la température (figure I.20) [135]. Les polytypes α-SiC, autres que le 2H, sont stables à une température égale ou supérieure à 1800°C, le polytype 6H étant le plus stable. Le 3C-SiC se forme hors équilibre sur une très grande gamme de température. Il s'agit du polytype le plus courant à basse température.

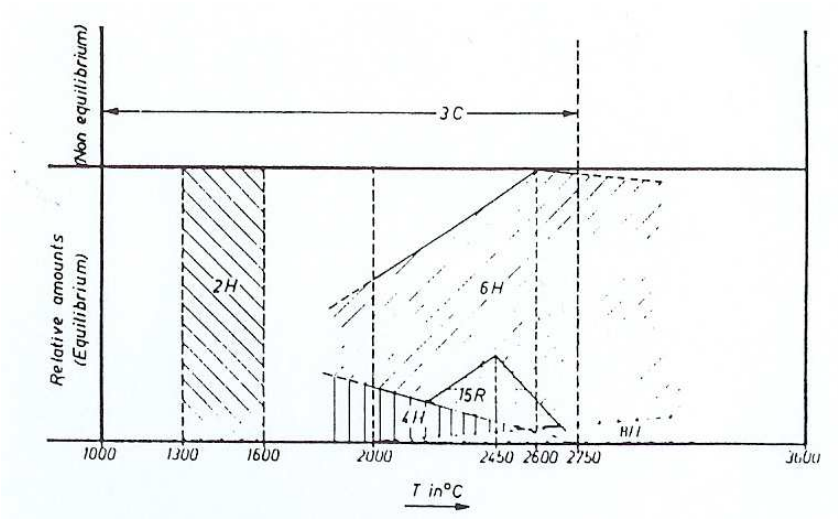


Figure I.20 : Diagramme de Knippenberg des polytypes de SiC [135]

d) Quelques propriétés de SiC

L'énergie de la liaison Si-C étant élevée (5eV), SiC est un composé réfractaire. Sa propriété la plus utilisée est sa dureté. Son emploi comme abrasif est courant mais il est aussi utilisé seul ou en mélange avec des métaux pour la réalisation de résistances électriques capables de supporter de très hautes températures. Il possède en effet une très grande inertie chimique. Il est de plus thermiquement très stable (jusqu'à 2000°C) et résiste bien à l'oxydation puisque, jusqu'à 1500°C (tableau I.5), il se forme une couche de silice qui le protège d'une attaque plus profonde. De plus, c'est un semiconducteur à grand gap (> 2eV), ce qui en fait un matériau de choix pour les applications électroniques à hautes températures et en condition d'atmosphère oxydante.

Tableau I.5 : Propriétés du carbure de silicium massif

Propriétés physiques	
Densité	3,2
Résistance à l'oxydation sous air	1500°C (maximum)
Propriétés mécaniques	
Dureté (Mohs)	9
Module d'Young (GPa)	600
Ténacité ($MPa.m^{1/2}$)	3,5-6,1
Propriétés électriques	
Gap (eV)	2,3 – 3,3
Propriétés thermiques	
Stabilité	Se sublime au-delà de 1800°C sous atmosphère inerte
Coefficients de dilatation thermique (K^{-1})	4.10^{-6} - 5.10^{-6} (entre 20 et 1000°C)
Conductivité thermique ($W.cm^{-1}.k^{-1}$)	4,9-5

IV.2 Nitrure de bore (BN)

a) Différentes formes allotropiques

Le nitrure de bore (BN) est un composé qui n'existe pas dans la nature. Il a été synthétisé pour la première fois en 1842 par Balmain et Prakt [136,137]. Du fait de la position du bore et de l'azote de part et d'autre du carbone dans la classification périodique, les liaisons B-N et C-C sont isoélectroniques. Une des conséquences de cette propriété est que les matériaux carbone et nitrure de bore présentent de nombreuses similitudes structurales. Ils possèdent notamment quatre formes allotropiques cristallines similaires. La forme cristalline la plus stable est la variété hexagonale *h*-BN, mais il existe aussi sous la forme cubique c-BN, rhomboédrique r-BN et wurtzite w-BN (figure I.21 et I.22).

La phase hexagonale est à l'origine des NTs de BN. Elle est semblable à celle du carbone graphite (figure I.21) car les paramètres cristallins sont très voisins : a = 0.25038 nm et c = 0.6661 nm pour la phase BN hexagonale [138] et a = 0.2464 nm et c = 0.6738 nm pour le graphite [139]. Cependant, l'alternance des deux types d'atomes (bore et azote) sur les sites du réseau (selon l'axe *c*) a une conséquence directe sur leur structure. En effet, les hexagones B_3N_3 se superposent d'un plan à l'autre alors qu'ils sont décalés dans le graphite, comme nous le montre la figure I.21 [139]. Les liaisons entre atomes dans les feuillets sont de type covalent avec une distance de liaison courte de 1,45 Å. En revanche, les liaisons entre les différents feuillets sont nettement plus longues (3,45 Å) et de type Van der Waals

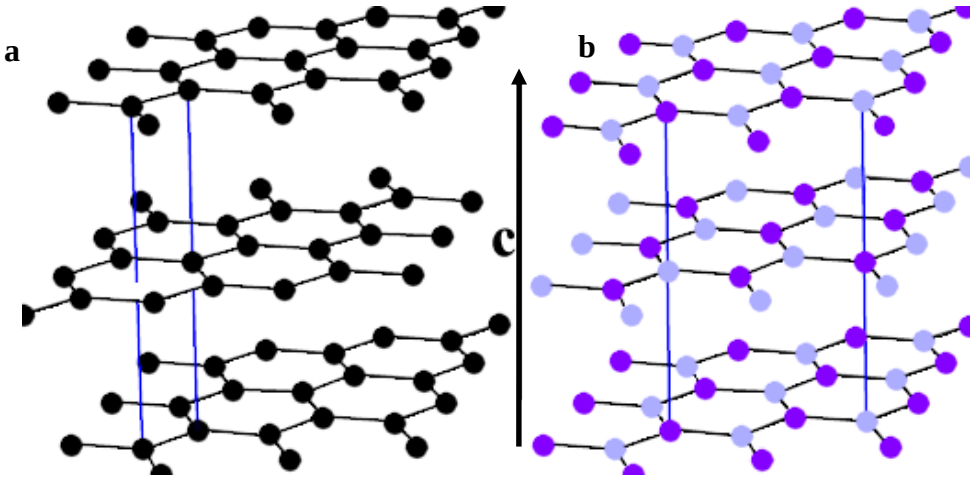


Figure I.21 : (a) Structures du graphite et (b) du nitrure de bore hexagonal.

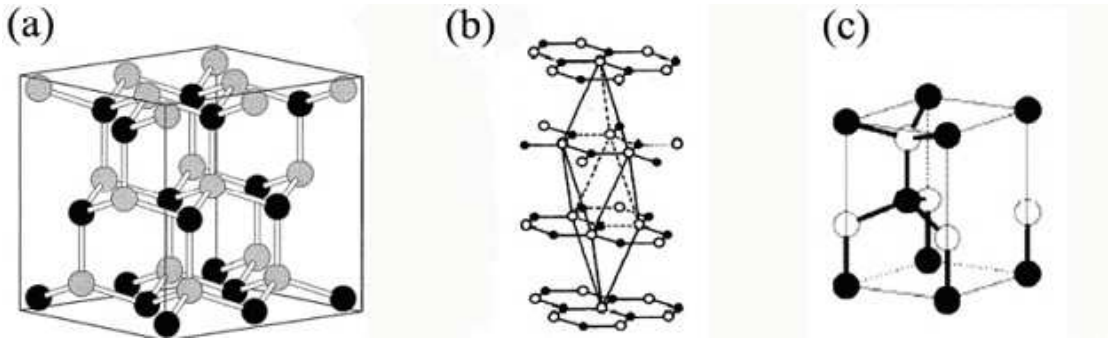


Figure I.22 : Trois phases allotropiques du nitrure de bore : (a) cubique, (b) rhomboédrique et (c) wurtzite

b) Comparaison entre le nitrure de bore hexagonal et le carbone graphite

Le nitrure de bore est une céramique qui a des caractéristiques semblables à celles du graphite. Les ressemblances sont telles que le h-BN est parfois dénommé ”graphite blanc”. Par contre le nitrure de bore hexagonal s’oxyde à plus haute température que le graphite, ce qui permet d’augmenter le domaine d’utilisation du matériau sous air de 300°C environ. Sous atmosphère inerte (vide ou Argon), le BN a tendance à se détitrer en azote à haute température (>1800°C) contrairement au graphite qui reste stable au-delà de 2500°C. Enfin, le nitrure de bore est un isolant électrique alors que le graphite est un conducteur dans les plans des hexagones.

Les principales propriétés du nitrure de bore hexagonal et du graphite sont comparées dans le tableau I.6. Le nitrure de bore hexagonal et le graphite ont tous deux une faible densité, un caractère lubrifiant et une température de fusion élevée. En raison de leur structure en feuillets (figure I.21), ils présentent un certain nombre de propriétés communes comme :

- une bonne stabilité aux chocs thermiques (faibles coefficients de dilatation thermique).
- une bonne conductivité thermique.

Par contre, le nitrure de bore hexagonal présente des propriétés spécifiques qui le rendent incontournable par rapport au graphite pour certaines applications :

- une bonne inertie chimique, spécialement vis-à-vis des acides et des métaux fondus.
- un caractère isolant électrique (alors que le graphite est un conducteur).
- un caractère partiellement transparent aux IR et micro-ondes.

Grâce à ses propriétés particulières, h-BN est surtout utilisé dans l'industrie pour sa stabilité à haute température, son inertie chimique (creusets) et son pouvoir lubrifiant (cosmétiques ou mécaniques) sous forme de poudre ou de pièces usinées. C'est aussi un matériau d'un grand intérêt technologique et stratégique dans les domaines de l'aérospatiale et de l'armement.

Tableau I.6 : comparaison des propriétés du h-BN et du carbone graphite

	BN	Graphite
Propriétés physiques		
Densité	2,26	2,27
Résistance à l'oxydation sous air (°C)	800-1000	450
Propriétés mécaniques		
Dureté (Mohs)	2	1-2
Module d'Young (GPa)	20-35 (BN pyrolytique)	1000
Propriétés électriques		
Résistivité (Ω.cm) à 20°C	3.10^{9} selon l'axe c 3.10^{7} selon l'axe a	0,01 selon l'axe c $3,5.10^{-5}$ selon l'axe a
Propriétés thermiques		
Coefficients de dilatation thermique (K^{-1})	41.10^{-6} selon l'axe c $2,3.10^{-6}$ selon l'axe a (entre 25 et 2000°C)	27.10^{-6} selon l'axe c $-1,2.10^{-6}$ selon l'axe a (à o°C)
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.k^{-1}$)	De 1,5 à 2,9 selon l'axe c 62,9 selon l'axe a (entre 25 et 800°C)	8 selon l'axe c 2000 selon l'axe a (à 25°C)

V. Conclusion

Au cours de cette étude bibliographique, nous avons dans un premier temps replacé les nanomatériaux au cœur des nanotechnologies. Quatre grandes familles de nanostructures inorganiques 1D ont été définies : nanotubes, nanotubules, nanofibres et nanocâbles. Nous avons montré que les principales méthodes de croissance de NSs 1D peuvent se regrouper en deux classes : les procédés de croissance cristalline, héritage de l'ensemble des travaux menés sur les "whiskers" dans les années 60, et les nouvelles méthodes de synthèse, imaginées spécifiquement pour la fabrication de NSs 1D. Ces généralités sur les NSs inorganiques seront complétées par des études bibliographiques plus spécifiques tout au long de ce manuscrit.

Dans une dernière partie, les principales caractéristiques structurales et les principales propriétés physiques du carbure de silicium et du nitrure de bore ont été présentées. Nous avons mis en évidence les potentialités remarquables de ces matériaux pour des applications sous environnement agressif (oxydant) et à haute température, à la fois dans le domaine des matériaux composites (matériaux thermostructuraux) que de l'électronique. L'élaboration de ces matériaux sous forme de nanostructures 1D et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques constituent le challenge scientifique que nous nous sommes fixés dans ce travail de thèse.

Chapitre II

Nouvelle méthode de synthèse de nanofils à base de carbure de silicium

Sommaire

I. Introduction……47

II. Complément bibliographique sur les méthodes de synthèse de nanofils à base de SiC…….……...…48

II.1. Les techniques de croissance cristalline……...…48

II.2. Les "nouvelles techniques" de synthèse de nanofils de SiC……...……55

II.3. Conclusion……..…… 57

III. Nouvelle méthode de synthèse de nanofils à base de carbure de silicium : Description d'une expérience de référence et caractérisation chimique et structurale des nanofils obtenus……..…… 58

IV. Influence des paramètres expérimentaux sur la nature et la morphologie des nanofils à base de SiC…..…… 69

IV.1. Rapport massique des sources de carbone et de silicium…….…… 69

a) Cas d'une atmosphère riche en précurseurs carbonés…….…… 69

b) Cas d'une atmosphère pauvre en précurseurs carbonés……..…… 76

c) Relation quantité de précurseurs de carbone *vs.* caractéristiques des nanostructures résultantes…….……80

IV.2. Influence de la nature des sources de carbone et de silicium……...……82

a) Source de carbone……82

b) Source de silicium……...…… 86

IV.3. Influence du traitement thermique sur la croissance des nanofils...…… 87

a) Influence de la température de palier……...…87

b) Influence de la durée du palier…… 88

IV.4. Influence de la nature et de la morphologie du support de condensation……90

IV.5. Conclusion…….……92

V. Mécanisme de croissance des nanofils à base de SiC……..…93

V.1. Hypothèse d'une croissance assistée par une phase oxyde (Oxide-Assisted Growth, OAG) ……...…93

V.2. Hypothèse d'une croissance par un procédé de type vapeur-Solide..……99

VI. Conclusion……...…… 101

VII. Partie expérimentale : Description d'une expérience de référence pour la synthèse de nanocâbles SiC@SiO_2…….....……102

I. Introduction

L'intérêt croissant pour les nanomatériaux sous forme de nanofils, nanofibres ou nanocâbles, a été mis en évidence dans le chapitre précédent. Dans ce contexte, les matériaux à base de carbure de silicium, SiC, occupent une place importante en raison des propriétés intrinsèques remarquables de ce matériau. Ces dernières permettent en effet d'envisager un certain nombre d'applications dans des domaines variés allant des outils de coupe et d'abrasion aux dispositifs électroniques. Même si un certain nombre de travaux a été publié avant et pendant la durée de cette étude, la littérature ne fait pas état de technique de synthèse satisfaisante pour l'élaboration de nanofils à base de SiC. La détermination de leurs propriétés physiques et chimiques ne peut ainsi être conduite en raison des difficultés de synthèse et de purification qui subsistent. Le challenge que nous nous sommes fixés dans ce deuxième chapitre est donc la mise au point d'une méthode de synthèse, simple et potentiellement transposable à une plus grande échelle, pour la production de grandes quantités de nanofils SiC de grande pureté chimique.

Une première partie sera consacrée à un complément bibliographique sur les méthodes de synthèse de nanofils SiC décrites à ce jour dans la littérature. Dans une deuxième partie, nous présenterons la méthode de synthèse mise au point au laboratoire à partir des résultats issus du travail de thèse, et permettant la production de grandes quantités de nanofils à base de carbure de silicium. Les caractérisations chimiques et structurales des nanostructures 1D obtenues seront présentées. L'étude de l'influence de différents paramètres expérimentaux sur la structure et la composition des nanofils obtenus sera décrite dans une troisième partie. Les conclusions que nous tirerons de ces expériences nous permettront de proposer, dans une quatrième partie, un mécanisme de croissance permettant la fabrication des nanofils à base de SiC.

II. Complément bibliographique sur les méthodes de synthèse de nanofils à base de SiC

D'après l'étude bibliographique générale présentée dans le chapitre I, il est possible de distinguer deux grandes familles de méthodes de synthèse de nanofils : les techniques de croissance cristalline et les "nouvelles techniques" de synthèse. Nous allons décrire brièvement les procédés qui ont été appliqués à la synthèse de nanofils SiC puis conclure sur les avantages et inconvénients respectifs de chacune des méthodes.

II.1. Les techniques de croissance cristalline

a) Le mécanisme Vapeur-Solide

i) Préparation des NFs SiC à partir de nanoparticules de C, Si et/ou SiO_x

Dans cette partie, les auteurs utilisent le procédé Vapeur-Solide pour préparer des nanofils de SiC. L'étape de nucléation est contrôlée par l'utilisation de nanoparticules à base de carbone et/ou de silicium pour amorcer la nucléation de nanofils de SiC. Certains auteurs utilisent ainsi du carbone sous forme de nanocapsules [140] ou de nanoparticules [141], qu'ils font réagir avec une source de silicium. D'autres utilisent plutôt des nanoparticules de silice [142], de silicium [143] ou de carbure de silicium [144] qu'ils font réagir avec une source de carbone. Les exemples les plus représentatifs de ce procédé sont décrits ci-dessous.

Meng *et al.* [145] ont incorporé par le procédé sol-gel des nanoparticules de carbone dans une matrice de silice (xérogel). La pyrolyse de ce xérogel à 1650°C conduit à la formation de nanofibres de SiC et de nanocâbles $SiC@SiO_2$ de diamètres hétérogènes compris entre 20 et 70 nm. Les réactions mises en jeu dans ce cas sont :

$$2SiO_{(g)} \longrightarrow Si_{(s)} + SiO_{2\,(s)}$$

$$Si_{(s)} + C_{(s)} \longrightarrow SiC_{(s)}$$

$$SiO_{(g)} + 2C_{(s)} \longrightarrow SiC_{(s)} + CO_{(g)}$$

$$SiO_{(g)} + 3CO_{(g)} \longrightarrow SiC_{(s)} + 2CO_{2\,(g)}$$

La formation de la silice amorphe se fait pendant le refroidissement selon la réaction suivante :

$$2SiO_{(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2SiO_{2\,(s)}$$

Gao *et al.* [146] utilisent un mélange de silicium, Si, de silice, SiO_2, et de nanoparticules de carbone. Des nanofibres de SiC sont obtenues sous argon avec des rendements élevés. Les auteurs ont proposé le mécanisme de croissance suivant : du monoxyde de silicium gazeux, $SiO_{(g)}$, généré à haute température à partir de la silice et du silicium, réagit d'abord avec une nanoparticule de carbone pour former une nanoparticule de SiC. Dans un deuxième temps, ils suggèrent que $SiO_{(g)}$ est carburé par $CO_{(g)}$ à la surface de la particule de SiC ce qui provoque la croissance d'une nanofibre de SiC. La réaction mise en jeu dans ce cas est donc :

$$SiO_{(g)} + 3\,CO_{(g)} \longrightarrow SiC_{(s)} + 2\,CO_{2\,(g)}$$

Pour conforter ce mécanisme de croissance, ces mêmes auteurs ont indiqué l'observation de particules de SiC résiduelles aux extrémités des nanofibres de SiC. Ce mécanisme est illustré figure II.1 [147].

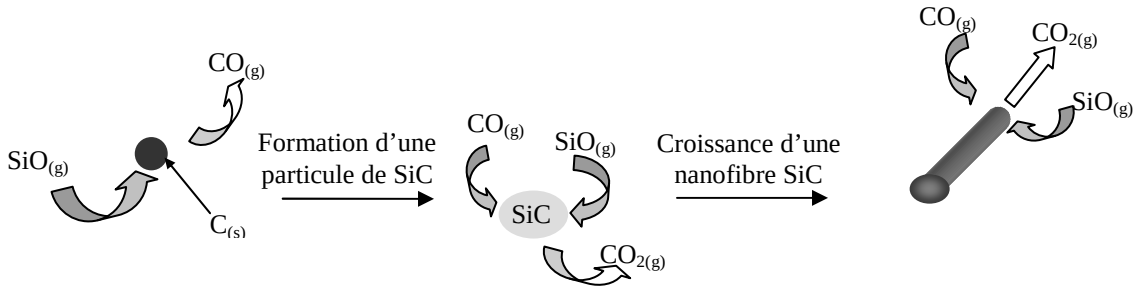


Figure II.1: Représentation schématique de la croissance d'une nanofibre SiC à partir d'une nanoparticule de carbone par VS [147]

Wu *et al.* ont montré que le même résultat était également obtenu en employant uniquement un mélange de nanoparticules de silice et de carbone [148].

De façon similaire, Cornu *et al.* ont utilisé des nanoparticules de silicium mélangées ou non à une poudre de nitrure de bore amorphe, qu'ils ont fait réagir avec un précurseur gazeux de carbone [109,143,148]. Cette méthode, développée au sein de notre laboratoire, permet de préparer suivant la température de synthèse des nanofibres de SiC ou de Si_3N_4, ainsi que des nanocâbles SiC@BN ou Si_3N_4@BN. L'intérêt de cette technique est l'absence de toute trace d'oxygène dans les nanostructures formées.

Plus récemment, Yang *et al.* [144] ont utilisé la technique CVD à pression réduite pour induire la nucléation de nanoparticules de carbure de silicium sur un substrat plan de SiC, en

utilisant le méthyltrichlorosilane comme source combinée de silicium et de carbone. Ces nanoparticules de SiC servent dans un deuxième temps de base pour la croissance de nanofibres de β-SiC de 20 à 100 nm de diamètre.

Selon le même principe, Fissel *et al.* [150] ont fait nucléer SiC sur un substrat de Si par épitaxie assistée par un faisceau d'électrons (electron-beam epitaxie) pour synthétiser des nanofibres β-SiC de 5-10 nm de diamètre.

En conclusion, ce procédé nécessite la synthèse préalable de nanoparticules à base de Si ou de C. Les nanofils obtenus sont décrits comme ayant une grande pureté chimique. L'inconvénient majeur de ce procédé est que, pour les méthodes permettant la fabrication de grande quantité de nanofils, ces derniers sont obtenus mélangés au milieu des réactifs en excès et/ou des co-produits. Une étape de purification supplémentaire est alors nécessaire.

ii) Synthèse par activation mécanique (ou "ball-milling")

Ce procédé se rapproche du précédent dans la mesure où il consiste à générer des nanoparticules *in-situ*, *i.e.* dans le mélange de précurseurs. Ces dernières sont synthétisées par broyage mécanique (ou "ball-milling"), à l'aide de billes de matériaux très durs, pendant un temps relativement long (typiquement plusieurs heures) et à une température contrôlée. On parle de "procédé par activation mécanique".

Li *et al.* [151] utilisent une technique qui consiste à mélanger par "ball-milling" pendant plusieurs heures deux réactifs solides, SiO_2 et Si. Les billes d'agitation en acier de leur système expérimental vont permettre de disperser finement et de manière homogène la silice et le silicium. La pyrolyse du mélange des poudres divisées, sous pression réduite et en présence d'un précurseur gazeux de carbone, le propane C_3H_8, donne avec un bon rendement des nanofibres de β-SiC de diamètre 10 à 30 nm et de longueur pouvant atteindre plusieurs micromètres.

Selon un procédé similaire, Kholmavo *et al.* [152] ont mélangé par "ball-milling" une poudre de silicium et de carbone. La pyrolyse du mélange à haute température conduit à la formation de nanofibres de SiC avec un diamètre de 10 à 30 nm et des longueurs de l'ordre de plusieurs micromètres.

La synthèse par activation mécanique apparaît comme une alternative technologique au procédé de préparation des NFs SiC à partir de nanoparticules. Elle nécessite une installation de broyage mécanique de type "ball-milling", qui est un équipement relativement lourd, et pour lequel la question d'une possible transposition à une échelle supérieure ou "*scale-up*" (*i.e.* du procédé de laboratoire à une production industrielle) doit être posée. De la même manière que précédemment, les nanofils obtenus en fin de réaction sont mélangés avec des réactifs en excès et/ou des co-produits. Une étape supplémentaire de purification doit être effectuée. Par ailleurs, il nous semble important de souligner que Terrones *et al.* [153], lors d'une étude sur la préparation de nanotubes de BN par "ball-milling", ont montré en 2005 que ce sont en réalité les fragments nanométriques de métaux issus des balles de broyage qui servent à la croissance par VLS des NSs 1D. Le problème du mécanisme de croissance mis en jeu dans ce type de synthèse n'est donc pas clairement résolu.

iii) Réduction carbothermique sur la surface de fibres de carbone activées

Dans ce procédé, les auteurs utilisent la méthode Vapeur-Solide pour la préparation de nanofils à base de SiC. Pour contrôler l'étape de nucléation, Zhou *et al*. [154] utilisent des fibres de carbone activées. Ces fibres présentent une grande densité de pores et une surface spécifique de l'ordre de 960 m^2/g. A haute température (1450°C), les vapeurs de SiO diffusent à l'intérieur de cette porosité ouverte, et la réaction entre $SiO_{(g)}$ et le carbone conduit à la nucléation puis la croissance de nanocâbles $SiC@SiO_2$. Ces nanocâbles présentent beaucoup de défauts (jonction "Y" et nanocâbles en forme de "S" caractérisés par des changements irréguliers de direction de croissance). Ce résultat est attribué au confinement de la réaction de croissance des nanocâbles à l'intérieur des pores. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

$$SiO_{(g)} + 2C_{(s)} \longrightarrow SiC_{(s)} + CO_{(g)}$$

$$2SiO_{(g)} + 3C_{(s)} \longrightarrow 2SiC_{(s)} + CO_{2\,(g)}$$

La formation de la couche de silice amorphe est attribuée encore une fois à la présence d'oxygène résiduel dans le système expérimental.

Cette méthode est intéressante mais elle présente plusieurs inconvénients : (i) les nanofils obtenus sont mélangés aux fibres de carbone activées et un procédé de purification est nécessaire pour les séparer, (ii) l'utilisation de fibres de carbone activées comme support de croissance augmente le coût de fabrication des nanofils et (iii) les nanofils présentent de très nombreux défauts structuraux susceptibles d'altérer leurs propriétés physiques.

b) Synthèse sous haute pression

Des nanofibres de SiC peuvent être synthétisées en autoclave par des procédés sous haute pression en utilisant un agent réducteur et des précurseurs contenant du silicium et du carbone.

A titre d'exemple, Lu *et al.* [155] utilisent un mélange de sodium, Na, qui va jouer le rôle de réducteur, de tétrachlorure de silicium, $SiCl_4$, comme source de silicium, et de tétrachlorure de carbone, CCl_4, comme source de carbone, pour produire en autoclave des nanofibres de SiC à 400°C sous une pression de 9MPa. La réaction mise en jeu est la suivante :

$$SiCl_4 + CCl_4 + 8\ Na \longrightarrow SiC_{(NFs)} + 8\ NaCl$$

Ces mêmes auteurs ont réussi à diminuer la pression de travail en remplaçant $SiCl_4$ par Si et en réalisant la réaction à 700°C [156]. La réaction mise en jeu devient :

$$Si + CCl_4 + 4\ Na \longrightarrow SiC_{(NFs)} + 4\ NaCl$$

Les synthèses en autoclave permettent l'obtention des nanofils à des températures très basses (<700°C) mais l'intérêt de ce procédé pour la production de nanofils à grande échelle reste à démontrer. De plus, cette technique nécessite la mise en œuvre de procédés de purification pour séparer les nanofils des co-produits et réactifs en excès.

c) Le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

Le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS), dont le principe est décrit dans le chapitre I, peut être mis en jeu pour la synthèse de nanofils SiC. Même si plusieurs catalyseurs ont été employés (essentiellement des métaux de transition, Ni, Fe, Co, etc.), la synthèse de nanofils de SiC par le procédé VLS suit toujours le même schéma : dans un premier temps, les réactifs silicium et carbone sont transportés dans la phase gazeuse jusqu'à la nanoparticule métallique fondue. Dans un deuxième temps, il y a dissolution à chaud du silicium et du carbone dans le catalyseur liquide jusqu'à l'obtention d'une solution sursaturée. Enfin, il y a précipitation du SiC à la surface du catalyseur. Au fur et à mesure de la croissance du nanofil de SiC, la nanoparticule métallique absorbe continuellement du carbone et du silicium à partir de la phase gazeuse. Ce mécanisme est schématisé sur la figure II.2 en

prenant l'exemple d'une synthèse de nanofils SiC à partir de $SiO_{(g)}$, de méthane, $CH_{4\ (g)}$, et d'une nanoparticule de fer [157].

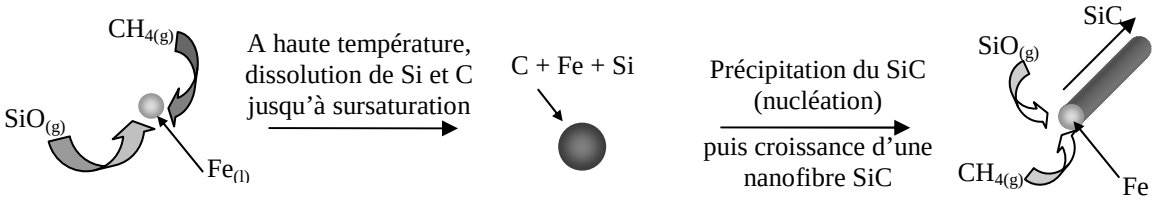


Figure II.2 : Schéma de la croissance d'une nanofibre SiC par VLS [157].

Ce mécanisme de croissance peut être exploité par différents procédés expérimentaux tels que la CVD, l'ablation laser ou l'arc électrique. Il est caractérisé par la présence systématique d'une particule résiduelle de morphologie sphérique à l'une des extrémités du nanofil. Nous allons voir dans les parties suivantes quelques exemples représentatifs de la synthèse de nanofils de SiC par le mécanisme VLS.

i) Procédé CVD et mécanisme VLS : procédé CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition)

Zhang *et al.* [158] utilisent des nanoparticules de fer dispersées sur un substrat de silicium. La décomposition du méthane à 1000°C sur ces nanoparticules conduit à la formation de nanocâbles $SiC@SiO_2$ de dizaine de nanomètres de diamètre et de quelques microns de longueur. Cette technique est dénommée CVD Catalytique (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD). La présence d'une couche externe de SiO_2 est attribuée à une contamination en oxygène du réacteur liée à la présence de silice native à la surface du substrat de silicium. La représentation schématique de la croissance des nanofils a été donnée ci-dessus sur la figure II.2.

Zhou *et al.* [159] ont généré le catalyseur métallique *in-situ* dans un bâti de CVD équipé d'un filament de tungstène chauffé à 2200°C. En pratique, l'hydrogène introduit dans le bâti va réagir avec un mélange de poudres de silicium et de carbone contenant des impuretés (à base de Cr, Ni ou Fe) pour former des dérivés hydrogénés gazeux de carbone et de silicium. Ces derniers vont réagir sur un substrat de silicium pour former par VLS des nanofibres SiC.

ii) Ablation laser

Ce procédé de synthèse est couramment utilisé pour la préparation de nanostructures 1D à base de carbone (nanotubes et nanofibres de carbone). Son principe a été détaillé dans le premier chapitre. Iijima *et al.* [120] utilisent un mélange de poudres de SiO (c'est-à-dire un mélange équimolaire de Si et SiO_2), de Li_3N et de BN ou C, compressées sous forme d'une pastille qui va servir de cible pour l'ablation laser. En fin d'expérience, une mousse est récupérée. Elle est formée de nanocâbles de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et de quelques dizaines de micromètres de longueur. L'analyse physico-chimique montre que ces nanocâbles sont constitués de nanofibres de β-SiC entourées par une couche de SiO_2 amorphe, elle-même entourée de couches graphitiques de C ou BN, c'est-à-dire à base de carbone graphite ou de nitrure de bore hexagonal, en fonction de la pastille de départ. En changeant la nature de la cible (*i.e.* en retirant Li_3N), des nanocâbles SiC@SiO_2 ont été synthétisés.

Shi *et al*. [160] ont développé une technique similaire mais en partant d'une cible de SiC imprégnée par une solution contenant du nitrate de fer. Le catalyseur de fer est alors généré *in situ* lors de l'expérience. Les nanocâbles de SiC@SiO_2 obtenus ont un diamètre moyen de 60 nm.

iii) Arc Electrique

Le principe de ce procédé, qui est également largement employé pour produire des nanotubes de carbone, a été détaillé dans le premier chapitre. Pour la synthèse de nanofibres de SiC, l'anode est composée de SiC et de Fe, et la cathode est constituée d'un disque de graphite. Un arc électrique se forme entre l'anode et la cathode par passage d'un courant de 25 à 30 A. Ceci induit une augmentation de température puis la décomposition de l'anode de SiC en $Si_{(g)}$ et $C_{(g)}$, ainsi que la vaporisation du fer. A chaud, il y a dissolution de carbone et de silicium dans la goutte de fer liquide puis formation de nanofibres SiC par VLS.

Par cette méthode, Seeger *et al.* [161] Zhu *et al.* [162] et Singjai *et al.* [163] ont synthétisé des nanofibres de β-SiC, tandis que Li *et al.* [164,165,166] ont synthétisé des nanocâbles β-SiC@SiO_2 mais également des nanofibres de α-SiC (6H-SiC). Ces dernières sont très courtes et devraient plutôt être qualifiées de "nanorods".

iv) Conclusion sur le mécanisme VLS

Par rapport aux procédés décrits précédemment, la méthode de croissance VLS présente un certain nombre d'avantages comme un bon contrôle du diamètre des nanofils obtenus, une bonne reproductibilité, une vitesse de croissance importante et une faible densité de défauts cristallographiques. Ce procédé présente cependant un inconvénient inhérent à la méthode : la présence systématique d'une nanoparticule métallique à l'une des extrémités de chaque nanofil formé. Cette nanoparticule est susceptible de modifier ses propriétés physiques, notamment par diffusion du métal à la surface du nanofil à haute température. En raison de cet inconvénient, nous avons préféré étudier un procédé qui n'implique pas l'utilisation de catalyseur métallique.

II.2. Les "nouvelles techniques" de synthèse de nanofils de SiC

a) Le "Templating" chimique

i) A base de nanotubes de carbone (CNTs)

Cette technique de croissance a été en 1994 la première utilisée pour la synthèse de nanofibres SiC. Elle consiste en l'utilisation d'un nanotube de carbone comme moule ou "template". Le nanotube de carbone est transformé par un traitement chimique en une nanofibre de SiC avec conservation de la morphologie de la structure de départ. On parle d'un procédé par réplication (Figure II.3).

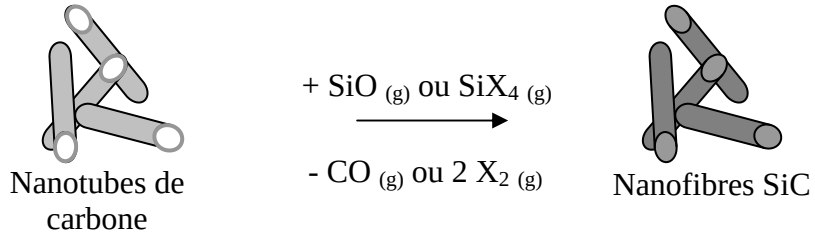


Figure II.3: Conversion des nanotubes de carbone en nanofibres de carbure de silicium

Han *et al.* [167] ont utilisé des CNTs et un mélange de silicium, Si, et de silice, SiO_2. Le mélange de Si et SiO_2 permet de générer un précurseur volatil contenant le silicium, le monoxyde du silicium, $SiO_{(g)}$. A haute température (1400°C), le monoxyde de silicium vient réagir sur les CNTs selon la réaction suivante :

$$2\,C_{(CNTs)} + SiO_{(g)} \longrightarrow SiC_{(NFs)} + CO_{(g)}$$

Le produit obtenu contient des NFs de β-SiC de 3 à 40 nm de diamètre, couverts par une mince couche de SiO_2 d'épaisseur variable.

Daï *et al.* [168] utilisent un procédé en tout point similaire à celui décrit précédemment. Ils partent d'un mélange de silicium, Si, et d'iode, I_2, afin de générer, *in situ* lors du chauffage, un halogénure de silicium comme précurseur volatil contenant du silicium. La réaction de ce dernier avec les CNTs a lieu à 1200°C et conduit à des NFs de SiC de 2 à 20nm de diamètre.

Le mécanisme de formation des nanofils de SiC à partir de CNTs n'est pas très clair car il n'y a pas forcément de corrélation géométrique directe entre les nanotubes de départ et les nanofils résultants.

ii) A partir de nanofibres de silicium (NFs Si)

Plus récemment et selon une approche similaire, Zhang *et al.* [169] ont utilisé des nanofibres de silicium comme template et du méthane comme précurseur volatil à base de carbone. La réaction conduit à des nanocâbles SiC@C.

b) Le "Templating" physique à partir d'un substrat poreux

Cette méthode a été utilisée en 2005 par Cheng *et al.* [170] pour la synthèse de nanofils SiC. Un substrat poreux d'alumine a été imprégné directement par un polymère précéramique, le polycarbosilane. Le traitement thermique conduit à la formation des nanotubules de SiC, dont la nature polycristalline a été confirmée par des analyses HRTEM.

c) La Croissance de nanofibres en milieu confiné

Une dernière méthode de croissance décrite par Oya *et al.* [171] consiste en la dispersion d'un polymère de type polycarbosilane dans une matrice de polystyrène. Les deux polymères étant thermoplastiques et présentant des propriétés de filabilité similaires, le mélange de polymère peut être filé à chaud et extrudé en une fibre continue de diamètre 10 µm. Le polystyrène est ensuite éliminé par traitement thermique sous azote à 430°C révélant des nanofibres de SiC, formées par l'élongation des chaînes de polycarbosilane lors de l'opération de filage en fondu. Ces nanofibres sont amorphes et peuvent être cristallisées par un traitement à 1500°C. Des nanofibres individuelles ne sont que très rarement obtenues :

elles sont pratiquement toutes coagulées. Les nanofibres ont des diamètres compris entre 30 et 80 nm avec des surfaces assez irrégulières.

d) Conclusion sur les "nouvelles techniques" de synthèse

Ces techniques originales présentent certains inconvénients. Le procédé de réplication à partir de nanotubes de carbone ou de nanofils de silicium génère un coût de fabrication important pour les nanofils de SiC dans la mesure où ces produits de départ sont déjà des produits de hautes technologies et donc coûteux. Par ailleurs, le procédé de "templating" physique à partir de substrat d'alumine présente l'inconvénient de conduire à des nanotubules de SiC donc des nanofibres creuses et polycristallines, ce qui est susceptible d'altérer leurs propriétés physiques par rapport aux nano-objets monocristallins. L'utilisation d'un appareillage aussi spécifique et coûteux à mettre en œuvre qu'une fileuse en fondu peut aussi être objecté en ce qui concerne le procédé de croissance confinée.

II.3. Conclusion

En résumé, nous avons distingué dans la partie précédente plusieurs techniques de synthèse de nanofibres à base du carbure de silicium. Toutes ces techniques présentent des inconvénients soit en termes de pureté chimique ou de qualité cristallographique, soit en terme de quantité de nanofils produits ou de coût de fabrication pour un passage à une échelle industrielle. De plus, la grande majorité des techniques présentées nécessite une étape de purification supplémentaire pour séparer les nanofils du brut réactionnel. Compte tenu de la taille des objets à séparer, cette étape qui n'est jamais abordée dans les publications concernées est un verrou technologique important pour toutes les applications potentielles de ces nanofils.

Dans ce contexte, un des objectifs de ce travail de thèse a été de proposer un procédé simple et reproductible de croissance de nanofils à base de carbure de silicium. Nous nous sommes fixés comme contrainte l'utilisation de produits de départ et d'un système expérimental peu coûteux. De plus, ce procédé doit également permettre d'obtenir directement, sans étape supplémentaire de purification, des nanofils à base de SiC monocristallin d'une grande pureté chimique, et notamment sans contamination par des métaux.

III. Nouvelle méthode de synthèse de nanofils à base de carbure de silicium : Description d'une expérience de référence et caractérisation chimique et structurale des nanofils obtenus

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons mis au point puis optimisé une nouvelle méthode de synthèse de nanofils à base de carbure de silicium. Cette technique originale a fait l'objet du dépôt d'un brevet international conjointement par le CNRS et l'université Claude Bernard – Lyon 1 [172]. Cette méthode de synthèse s'apparente à la CVD et consiste en la pyrolyse d'une source de carbone et d'une source de silicium, confinées dans un four tubulaire. Le dispositif expérimental est représenté schématiquement sur la figure II.4.

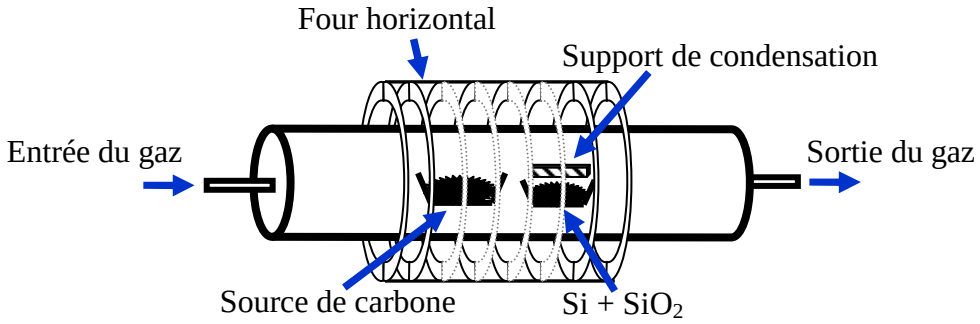


Figure II.4 : Représentation schématique du procédé expérimental de synthèse des nanofils à base de carbure de silicium.

Le four comprend un tube d'alumine non poreux équipé de flasques d'étanchéités. Ce système permet de travailler sous vide ou sous balayage de gaz (azote, argon, ammoniac, etc.). Une nacelle d'alumine contenant une source de carbone est placée en amont d'une deuxième nacelle contenant une source de silicium. Cette dernière est recouverte de façon non étanche par un support de condensation en carbone graphite (figure II.5).

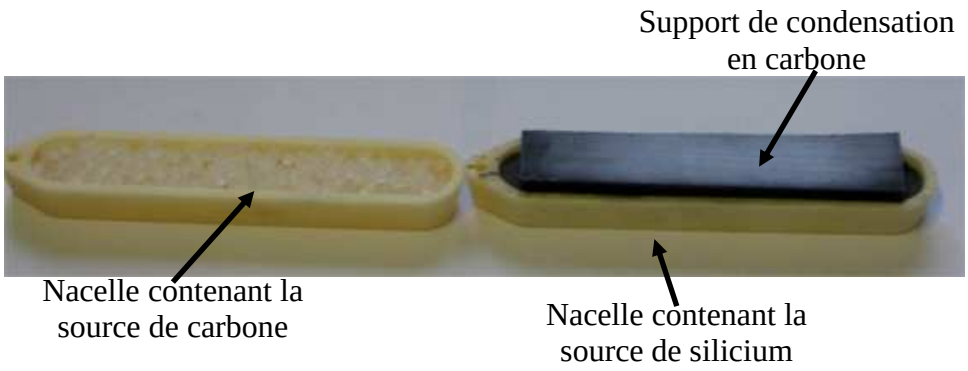


Figure II.5 : Photo des nacelles contenant les réactifs de départ et le support de condensation en carbone

Dans une expérience type, telle que décrite dans la partie expérimentale en fin de chapitre, le polypropylène tient lieu de "source de carbone" et un mélange de silicium, Si, et de silice, SiO_2, celui de "source de silicium". Nous reviendrons sur les rôles respectifs de ces composés dans la partie concernant le mécanisme de croissance des nanofils. L'ensemble décrit ci-dessus est chauffé sous balayage d'argon jusqu'à 1400°C. Cette température est maintenue pendant 10h avant refroidissement. En fin d'expérience, une masse d'environ 250 mg d'un solide est collectée sur le support de condensation. Ce solide, typiquement blanc translucide avec des nuances bleues ou vertes, se présente sous l'aspect d'un coton, et rappelle de façon plus imagée les toiles et nids d'araignées. Ce solide, qui a sensiblement l'aspect d'un feutre (ou buvard), peut être facilement décollé avec une lame de cutter du support de condensation en carbone dont il a reproduit la forme (figure II.6a), pour donner un objet autosupporté (figure II.6b). Le solide peut aussi être gratté du support sous forme de copeaux (figure II.6bc) qui peuvent être broyé dans un mortier pour former une poudre bleutée (figure II.6d).

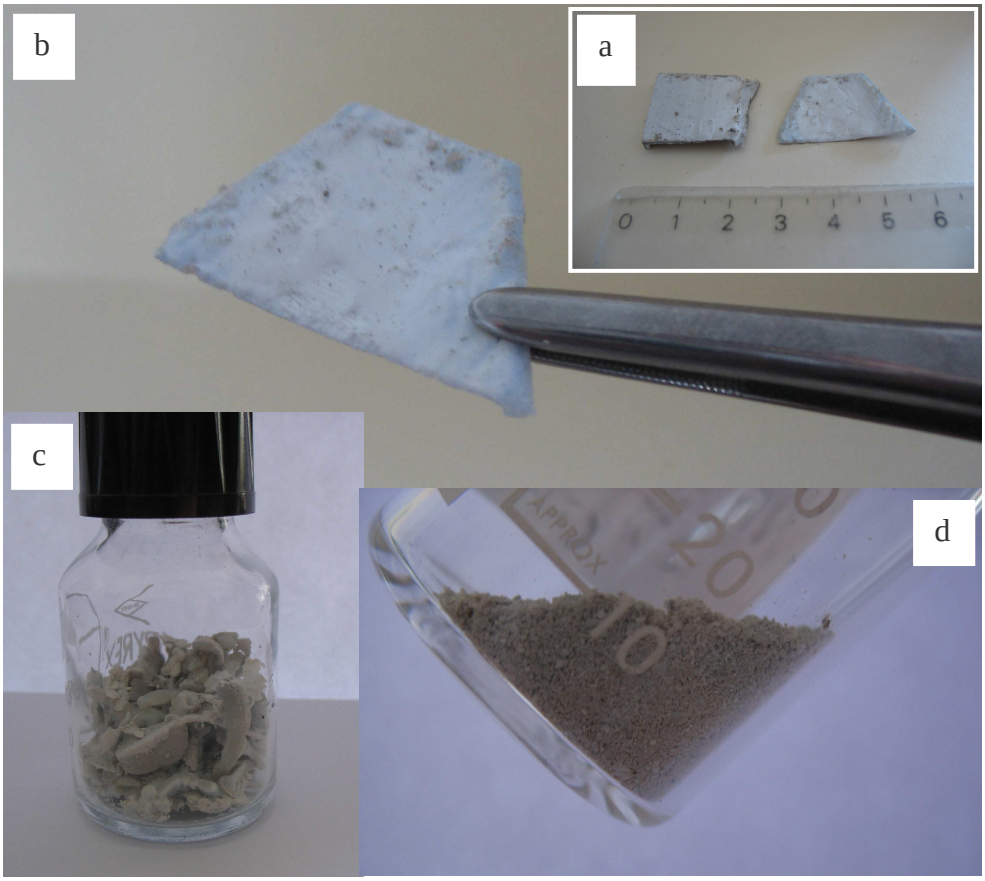


Figure II.6 : photographie de feutres de nanofils SiC reproduisant différentes formes géométriques du support de condensation (a), le feutre de nanofils est autosupporté et peut être manipulé simplement (b), il peut également être obtenu sous forme de copeaux (c) ou broyé pour donner une poudre bleutée (d)

Un spectre de diffraction des rayons X (DRX) a été enregistré sur un échantillon du produit brut. Le cliché de diffraction est présenté sur la figure II.7. On peut noter la présence des raies de diffraction à 2θ = 35,650°, 41,339°, 59,948°, 71,769° et 75,550° que nous attribuons aux raies (111), (200), (220), (222) et (311) du carbure de silicium cubique, β-SiC. Cette analyse montre clairement qu'une unique phase cristalline de type β-SiC est présente.

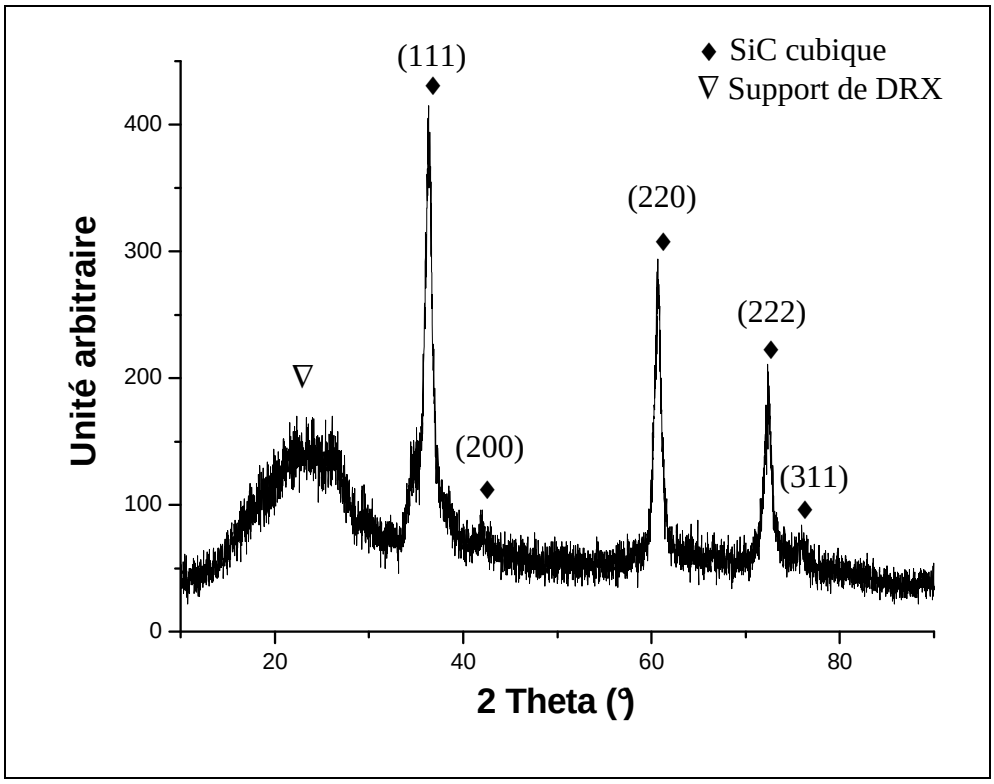


Figure II.7 : Cliché de diffraction des rayons X du solide constitué de nanofils SiC.

Une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée afin d'observer la morphologie de l'échantillon. La figure II.8 montre trois images MEB du même échantillon, prises à trois grandissements différents. Le solide est donc entièrement constitué de nanofils entremêlés. Les trois aspects les plus remarquables de notre produit sont (i) l'absence de particules résiduelles emprisonnées au milieu des nanostructures 1D, (ii) l'homogénéité des diamètres des nanofils et (iii) l'extrême longueur de ces derniers. En effet, ils possèdent des longueurs beaucoup trop importantes pour qu'il soit possible d'observer simultanément les deux extrémités d'un même nanofil sur une même image MEB. Après broyage du solide, des fragments de nanostructures de longueurs ~500 µm ont pu être observés.

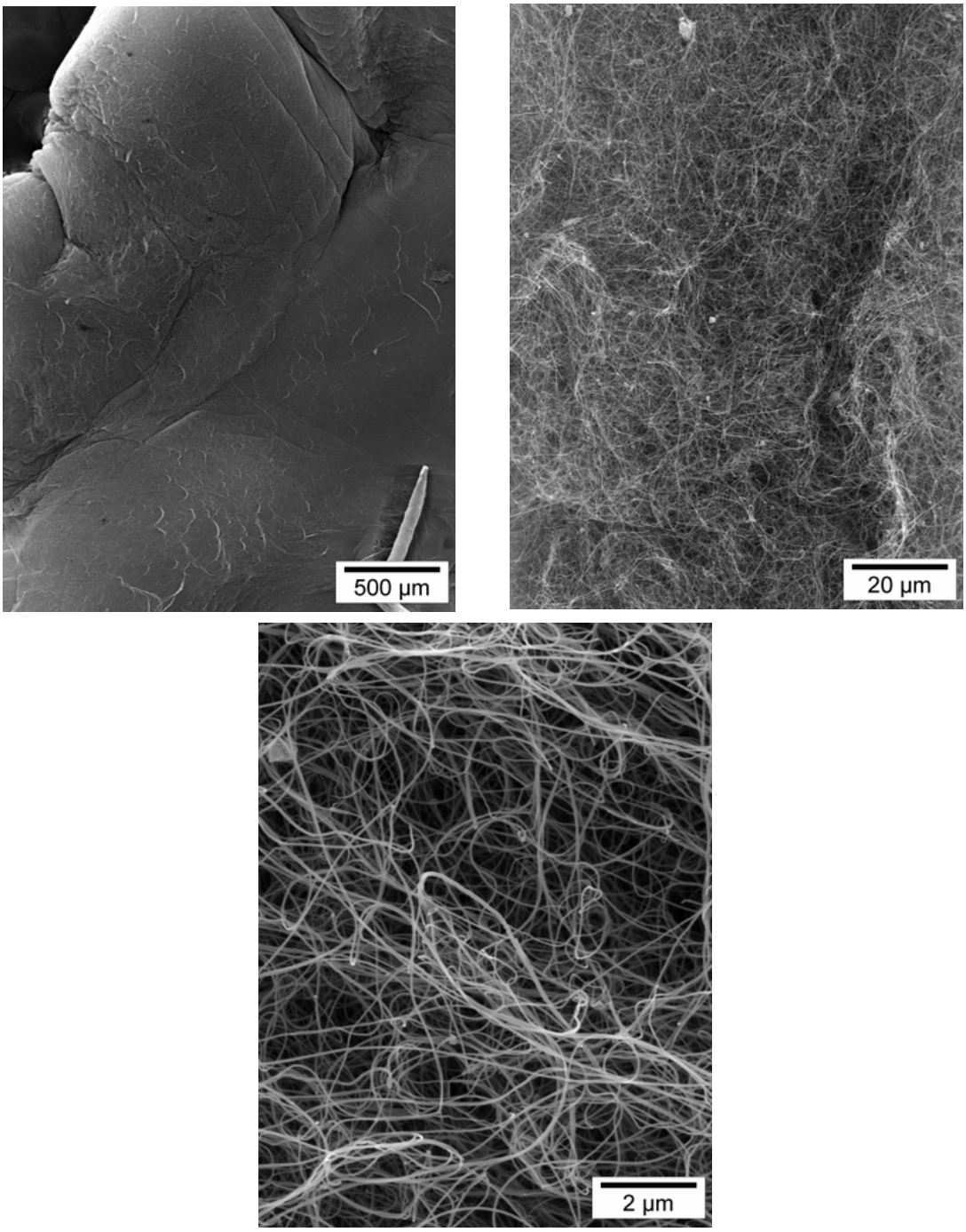


Figure II.8 : Trois images MEB caractérisant un même échantillon à trois grandissements différents

L'analyse chimique et structurale de ces nanostructures 1D a été réalisée par microscopie électronique en transmission (MET). Afin de pouvoir effectuer ces observations, les nanostructures ont été dispersées dans l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons. Une goutte de la solution obtenue est ensuite déposée sur une grille de cuivre de type "Holley Carbon". Une image MET à faible grandissement (figure II.9) montre quelques nanofibres

caractéristiques de l'échantillon. A cause de l'étape de sonication lors de la préparation de la grille, on observe seulement des fragments de nanostructures de longueurs inférieures à celles étudiées par MEB (Figure II.8). La figure II.9 confirme l'homogénéité des diamètres des nanostructures avec des valeurs comprises entre 20 et 40 nm. Une valeur moyenne de 30 nm peut être donnée après une statistique réalisée sur un échantillon de 50 nanostructures. Si l'on se réfère à leur longueur estimée de plusieurs centaines de micromètres, ces nanostructures 1D possèdent des facteurs de forme remarquables, supérieurs à 10000.

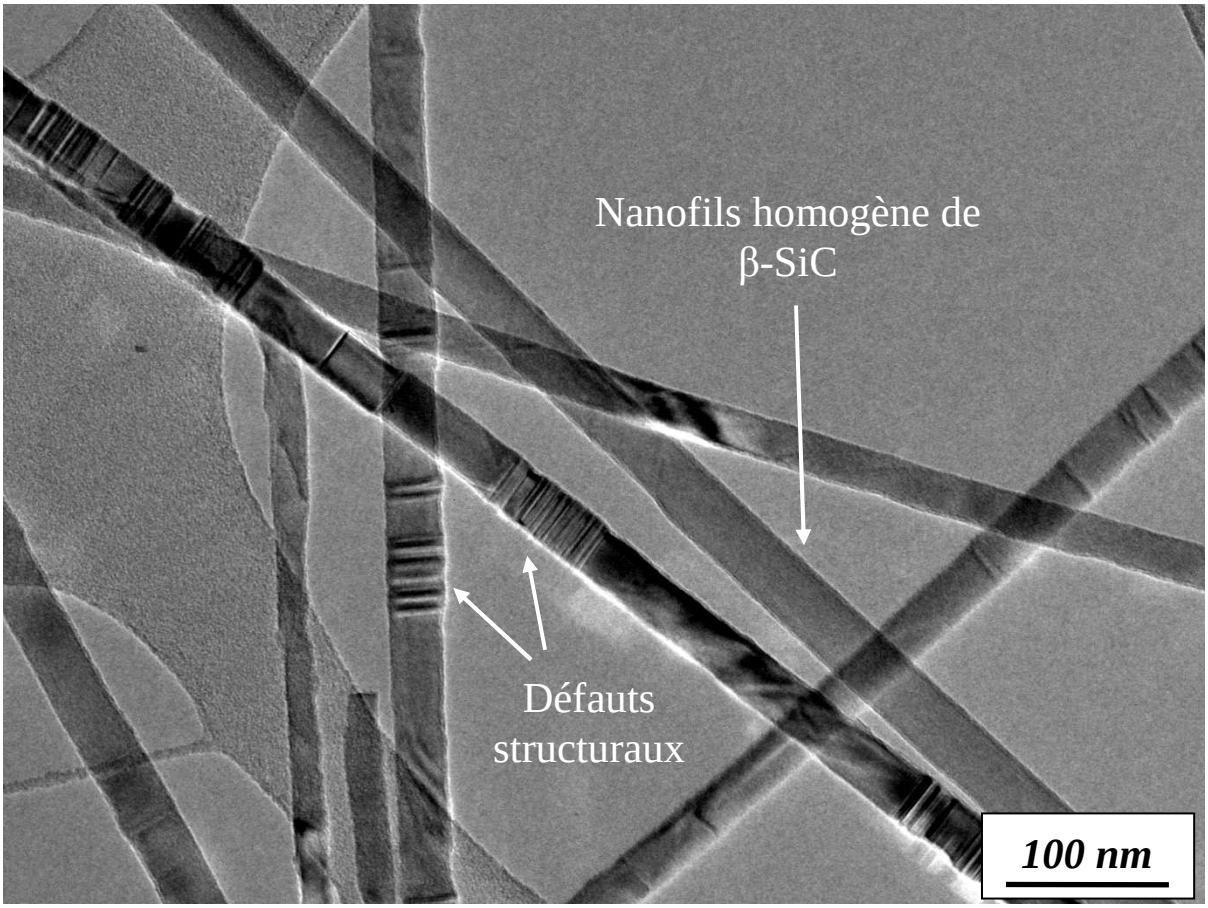


Figure II.9 : Cliché MET de l'échantillon de nanofils de SiC enregistré en mode conventionnel.

Une étude par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) a été réalisée sur ces nanofils. La figure II.10 présente un cliché METHR d'un nanofil de 40 nm de diamètre, représentatif de l'échantillon.

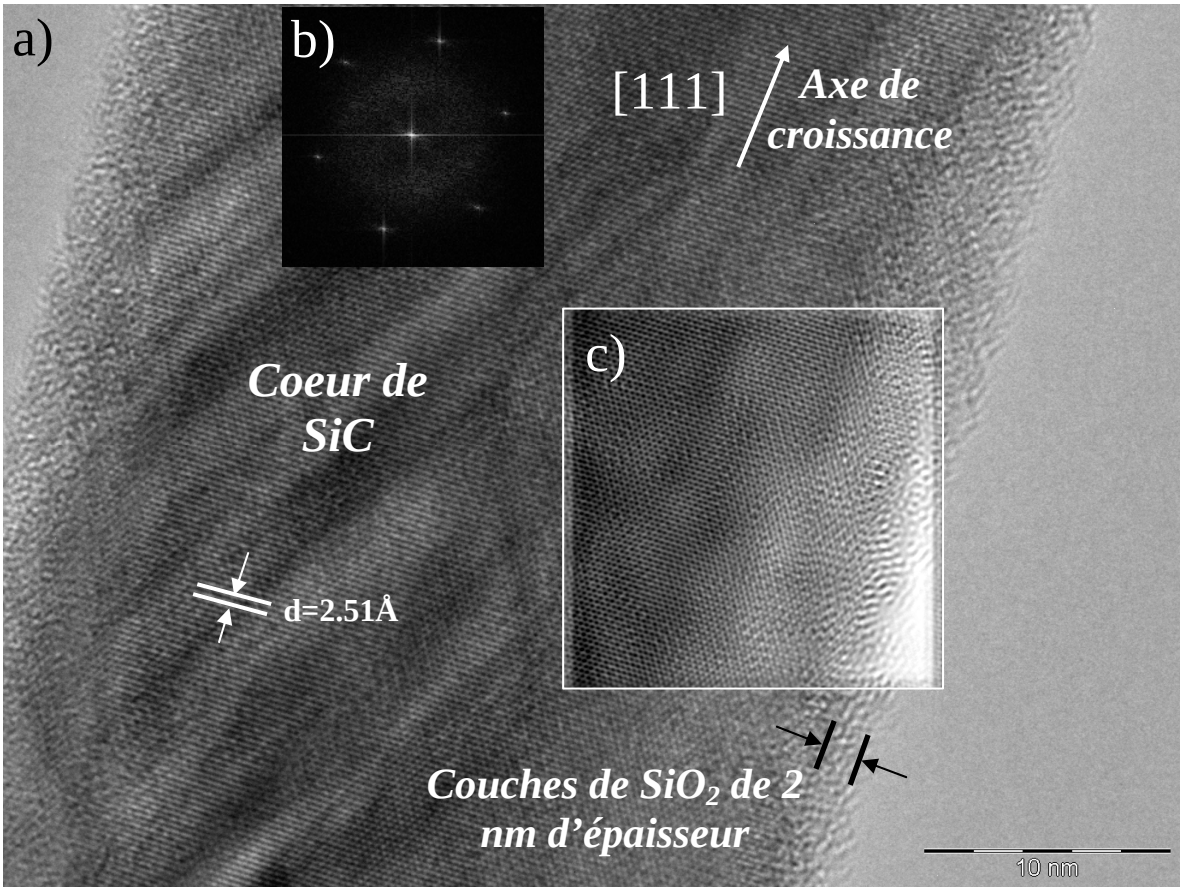


Figure II.10 : a) Image METHR d'un nanofil SiC@SiO_2 de 40 nm de diamètre. b) Transformée de Fourier de la zone encadrée en blanc calculée à l'aide de DigitalMicrograph^{TM}. c) Image reconstruite par transformée de Fourier inverse de (b).

Sur la figure II.10, le nanofil présente une structure cristalline homogène avec des distances interplans de 2,51 Å caractéristiques du β-SiC. L'axe de croissance principal est orienté [111]. On note également la présence d'une couche mince de SiO_2 d'une épaisseur régulière de 2nm. Néanmoins, ces nanofils peuvent aussi présenter des défauts structuraux importants de type fautes d'empilement (Figure. II.9). Sur la Figure II. 11, ces défauts structuraux sont clairement mis en évidence par METHR. On note que ces défauts d'empilement ne sont pas réguliers et ponctuels.

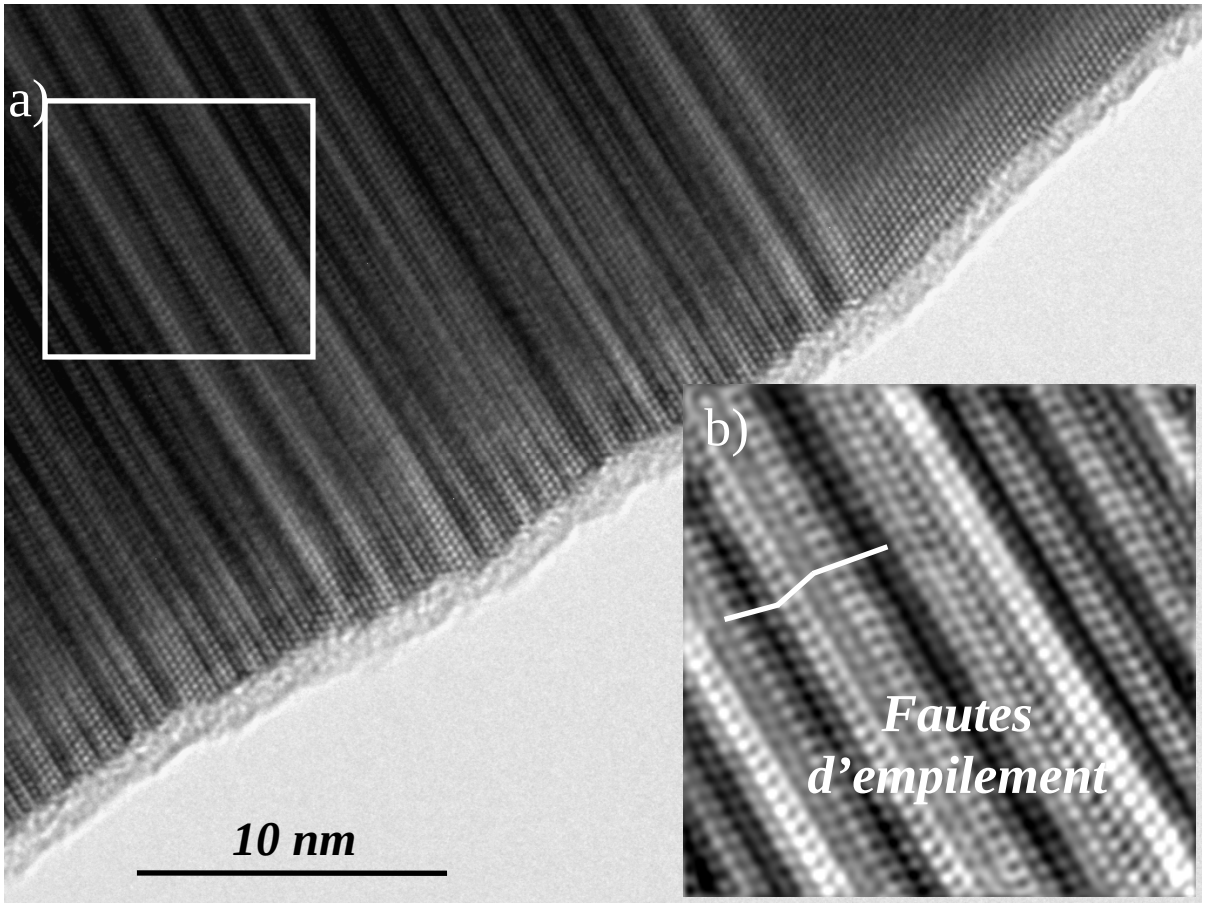


Figure II.11 : a) Image METHR d'un NC $SiC@SiO_2$ de 50 nm de diamètre. b) Image reconstruite par transformée de Fourier inverse correspondant à la zone marquée par le carré blanc.

Une analyse chimique par spectroscopie par perte d'énergie d'électrons a été réalisée sur un nanocâble $SiC@SiO_2$. Cette étude effectuée en mode "*line-scan*" a été entreprise en effectuant un balayage régulier de la sonde d'analyse suivant un segment perpendiculaire à l'axe de croissance du nanocâble. Cette étude nous permet de déterminer l'évolution de la composition chimique du nanocâble suivant ce segment transversal. La figure II.12 montre la série des spectres de perte d'énergie d'électrons en fonction des positions successives de la sonde.

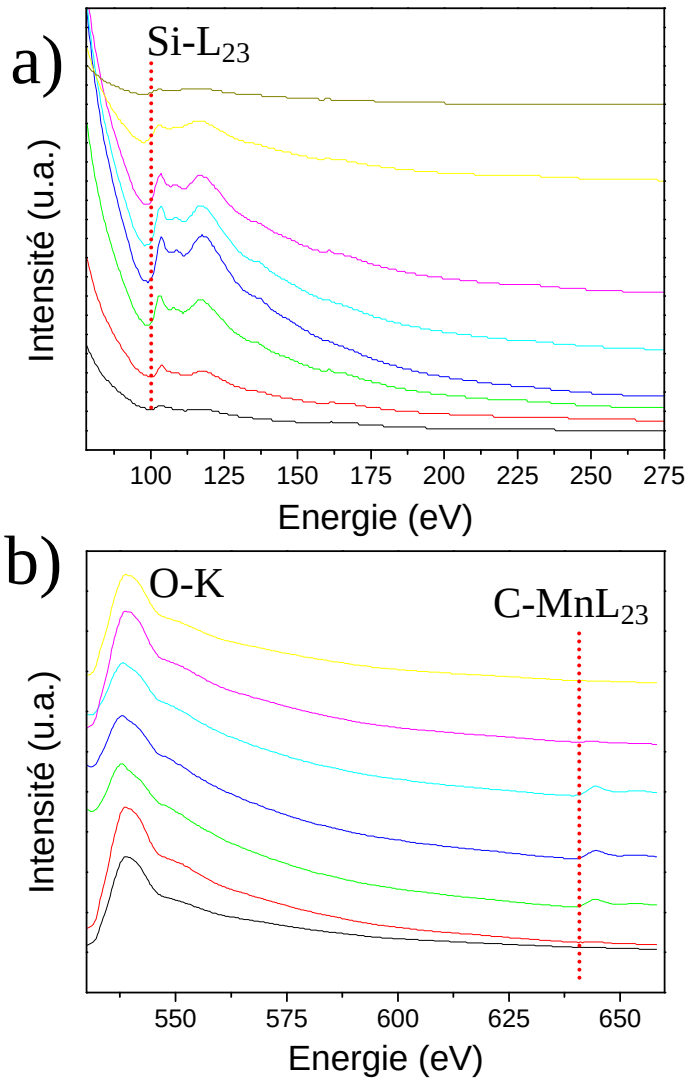


Figure II.11 : Etude par spectroscopie par perte d'énergie d'électrons de type "*line-scan*" d'un nanocâble SiC@SiO_2. (a) seuil L_{23} du silicium et (b) seuil K de l'oxygène et seuil MnL_{23} du carbone

Sur tous les spectres correspondant aux nanocâbles (*i.e.* le cœur de SiC et la couche externe de SiO_2), les pics caractéristiques du silicium et de l'oxygène ont été détectés (seuils L_{23} à 100 eV et seuil K à 532 eV respectivement). Leurs intensités varient en fonction de la position de la sonde. Pour l'oxygène, on note que cette intensité est plus grande quand la sonde est localisée sur la couche externe. Pour le silicium, on observe un comportement inverse et cette intensité décroît. L'intégration relative de ces deux signaux nous indique donc que la couche en surface observée par MET est principalement constituée de silice, SiO_2. En ce qui concerne le cœur du nanocâble, on remarque que seuls les spectres bleus et verts

montrent les pics MnL_{23} au seuil du carbone à 642eV. Cette présence de carbone est donc due au cœur de SiC du nanocâble.

Tous ces résultats obtenus par microscopie confirment l'analyse effectuée par diffraction des rayons X décrite précédemment. En résumé, il apparaît donc que le traitement thermique d'une poudre de silice et de silicium jusqu'à 1400°C, et en présence de polypropylène conduit à la formation, sur la surface d'un support de condensation, d'une grande quantité d'un solide constitué exclusivement de nanocâbles $SiC@SiO_2$ entrelacés. Ces derniers sont constitués d'un cœur de carbure de silicium cubique (β-SiC) de 30 nm de diamètre en moyenne, présentant des zones localisées à forte densité de fautes d'empilement. Une couche de silice amorphe d'une épaisseur régulière de 2 à 3 nm est systématiquement observée sur la surface des nanofibres.

En référence à l'étude bibliographique présentée en début de chapitre, le procédé original que nous avons mis au point pour la synthèse de nanofils à base de SiC est intéressant sur plusieurs points :

- les nanofils synthétisés sont obtenus purs en terme de morphologie, *i.e.* sans traces de nanoparticules résiduelles, et cela sans qu'il n'ait été nécessaire de mettre en œuvre une étape de purification. Ce résultat, associé à la quantité importante de nanomatériaux produite par "run" de synthèse, qui est bien supérieure à tout ce qui a été décrit dans la littérature, et au faible coût des produits de départ et de l'équipement technologique employé, rend notre méthode particulièrement attrayante du point de vue d'une possible production industrielle de ces nanostructures.
- les nanofils synthétisés présentent également une grande pureté chimique, par opposition notamment aux nanofils produits par VLS, ce qui ouvre des perspectives intéressantes en ce qui concerne l'étude et la modélisation des propriétés physiques de ces nanomatériaux.
- La mousse croît sur le support de condensation en adoptant sa forme géométrique. Des essais réalisés sur des supports de différentes formes ont montré une parfaite réplication de leurs géométries (Figure II.13). Comme mentionné précédemment, un feutre ou buvard de nanofils peut donc être retiré du support. Cette opération permet de récupérer un objet autosupporté qui peut être manipulé sans aucune difficulté. Pour des formes plus complexes, il est également possible de brûler à l'air à 450°C le support de condensation en graphite, les nanocâbles $SiC@SiO_2$ supportant sans altération cette opération. Ce résultat est

particulièrement intéressant dans l'optique d'une application industrielle du solide constitué de nanofils entrelacés. En effet, il est possible d'imaginer des applications de ces feutres de nanofils, par exemple comme filtres, comme support pour la croissance de cellules [173] ou comme préforme pour la synthèse de composite nanorenforcés avant infiltration par un précurseur liquide ou gazeux.

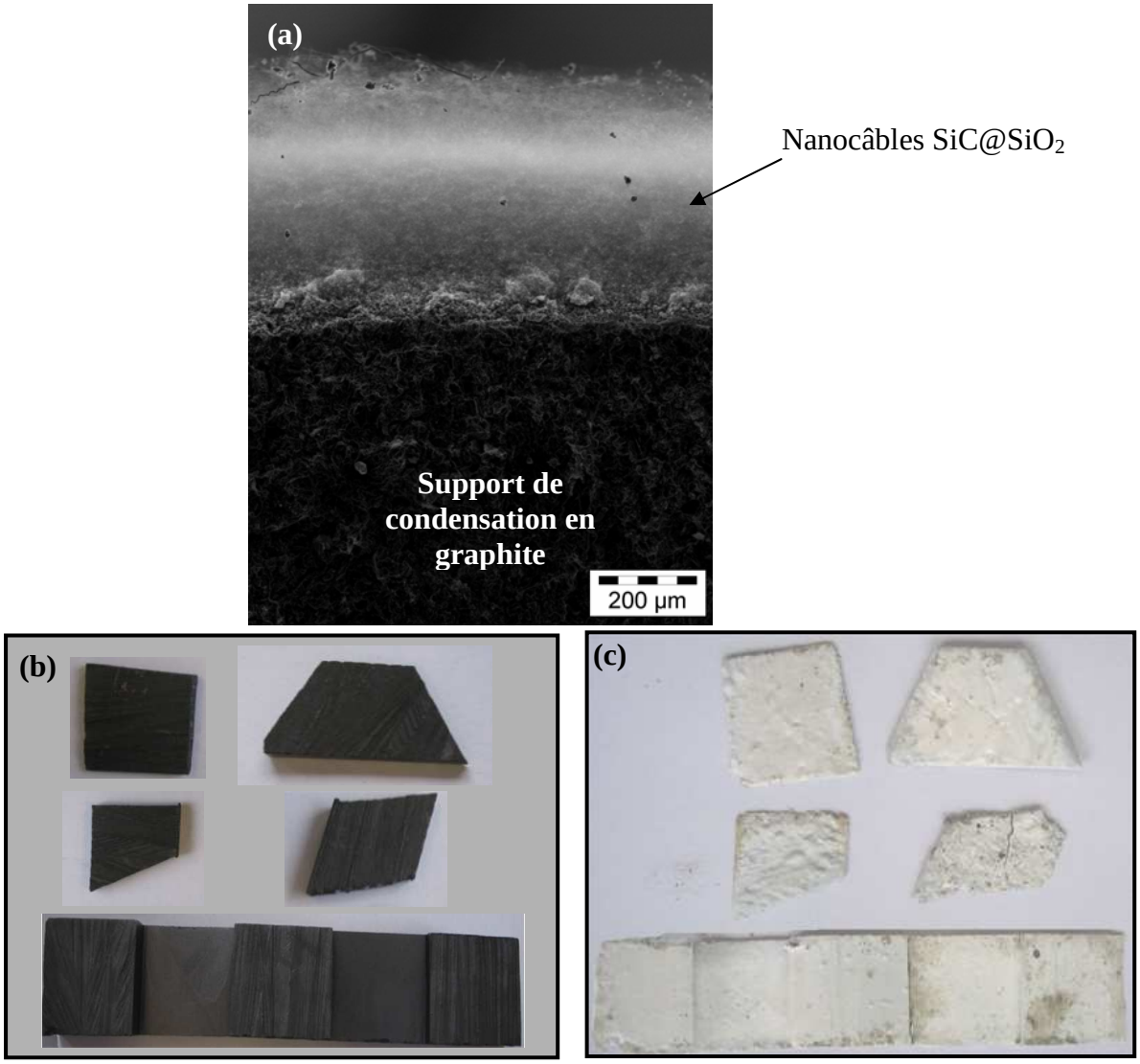


Figure II.13 : (a) Image MEB du solide constitué de nanofils SiC entrelacés sur le support de condensation en graphite et (b) différentes géométries de support de condensation et (c) les feutres résultants obtenus par réplication.

Nous allons à présent étudier l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la morphologie et la nature des nanofils obtenus. En particulier, nous attendons de cette série d'expériences qu'elle nous donne des indications sur le mécanisme de croissance mis en jeu lors de la synthèse de ces nanocâbles.

IV. Influence des paramètres expérimentaux sur la nature et la morphologie des nanofils à base de SiC

Après nous être assuré de la bonne reproductibilité de l'expérience de référence décrite précédemment, la quantité de nanofils produite étant toujours sensiblement la même (entre 200 et 300 mg / expérience avec des nanocâbles ayant toujours sensiblement la même nature chimique et la même morphologie), les paramètres que nous avons choisi d'étudier dans cette partie sont les suivants :

1) Rapport massique des sources de carbone et de silicium
2) Nature chimique de la source de carbone et de silicium
3) Paramètres de traitement thermique (température et temps)
4) Système expérimental : nature du support de condensation

IV.1. Rapport massique des sources de carbone et de silicium

Dans un premier temps, nous avons donc décidé d'étudier l'influence du rapport massique des sources de carbone et de silicium sur la nature et la morphologie des nanofils obtenus. En gardant tous les autres paramètres constants, nous avons donc modifié la quantité de polypropylène introduite dans la nacelle de départ.

a) Cas d'une atmosphère riche en précurseurs carbonés

Dans une première série d'expérience, la quantité de polypropylène introduite dans la nacelle de départ a été doublée (8g) par rapport à l'expérience de référence décrite précédemment. La première constatation qui s'impose est que le solide collecté est de couleur noir ce qui nous indique une modification de la nature chimique des nanofils. Un autre résultat important est que la quantité de nanofils récoltés est sensiblement du même ordre de grandeur que précédemment (~300 mg).

Le cliché de diffraction des rayons X du solide collecté est présenté sur la figure II.14. Ce cliché nous montre la présence du carbure de silicium SiC cristallisé sous la forme cubique mais nous voyons apparaître des pics à $2\theta = 26,4°$, ~43° et 54,5° que nous attribuons aux raies (002), (10) et (004) du carbone graphite. La raie (10) de la forme graphite du carbone se sépare normalement en deux composantes : les raies (100) et (101), à $2\theta = 42,361°$ et 44,462° respectivement. L'apparition de ces deux raies de diffraction révèle la formation d'une

structure cristalline à trois dimensions. Cette séparation n'était pas observée pour nos nanofils, nous en déduisons que le carbone présent dans notre échantillon est caractérisé par une structure bidimensionnelle de type turbostratique. Cette constatation est confirmée de plus par l'absence des réflexions (110) et (112) à 2θ = 77,25° et 83,19° respectivement du carbone graphite. Par ailleurs, la raie (002) de ce carbone est peu intense (intensité brute), elle est asymétrique et étalée sur plusieurs degrés ce qui indique une certaine proportion de désordre dans la structure.

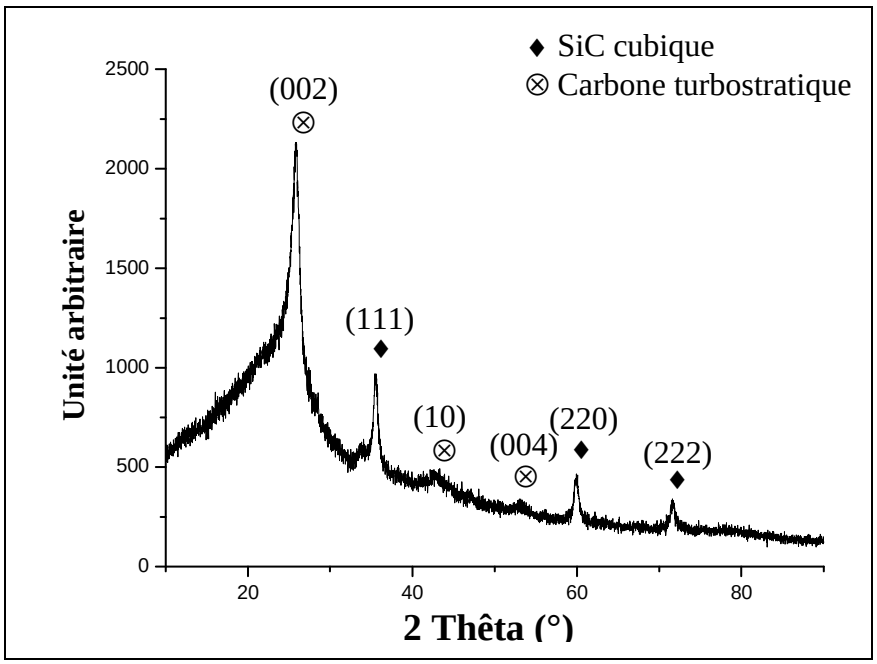


Figure II.14 : Cliché de diffraction des rayons X du solide collecté sur le support de condensation.

Une analyse MEB a été effectuée afin de déterminer la morphologie de notre produit. La figure II.15 montre une image représentative de l'échantillon. Comme précédemment, ce dernier est entièrement constitué de nanofils entremêlés, sans aucune particule résiduelle. Par contre, deux populations sont clairement visibles : des "gros" nanofils dont le diamètre apparaît très irrégulier mais de l'ordre de 80 nm, et des nanofils plus fins dont le diamètre est inférieur à 50 nm. Comme dans le cas de l'expérience de référence, la détermination de la longueur moyenne des nanofils est rendu très délicate par leur facteur de forme, mais des fragments de l'ordre de 300 μm ont été observés après sonication et dispersion dans l'éthanol en vue de leur observation.

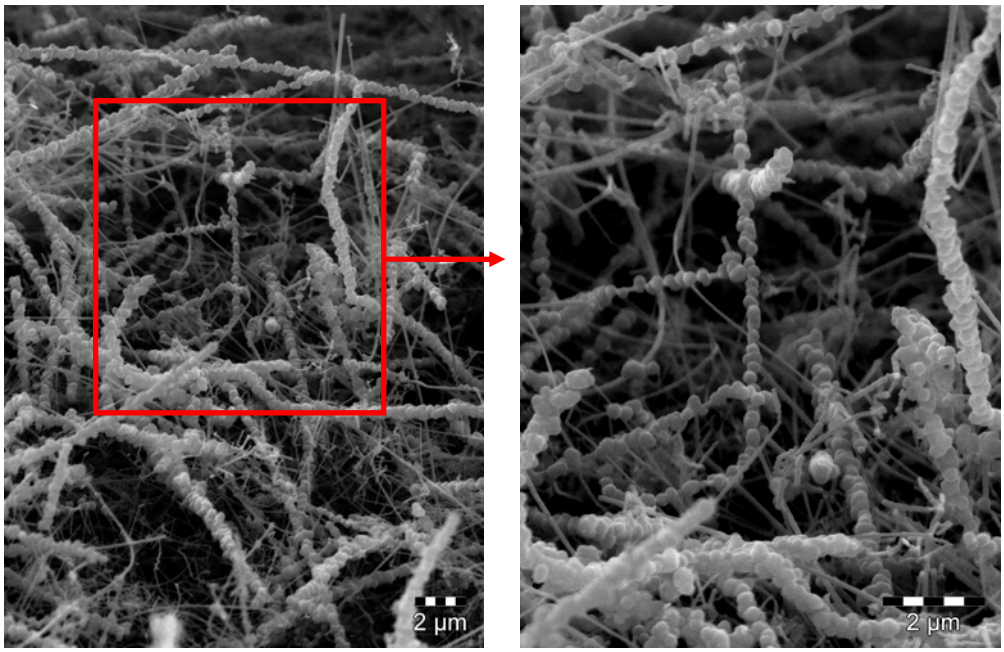


Figure II.15 : Images MEB du solide collecté sur le disque de condensation dans le cas d'une atmosphère riche en précurseurs carbonés.

L'observation par microscopie électronique en transmission réalisée sur cet échantillon a permis de confirmer qu'il est constitué de deux populations de nanofils (figure II.16). Des "gros" nanofils de diamètre très irrégulier compris entre 50 et 80 nm (flèche blanche figure II.16) sont mélangés avec des nanofils de diamètre beaucoup plus petits (~30 nm, flèche noire figure II.16). Ces derniers ont une structure plus régulière avec un diamètre plus homogène.

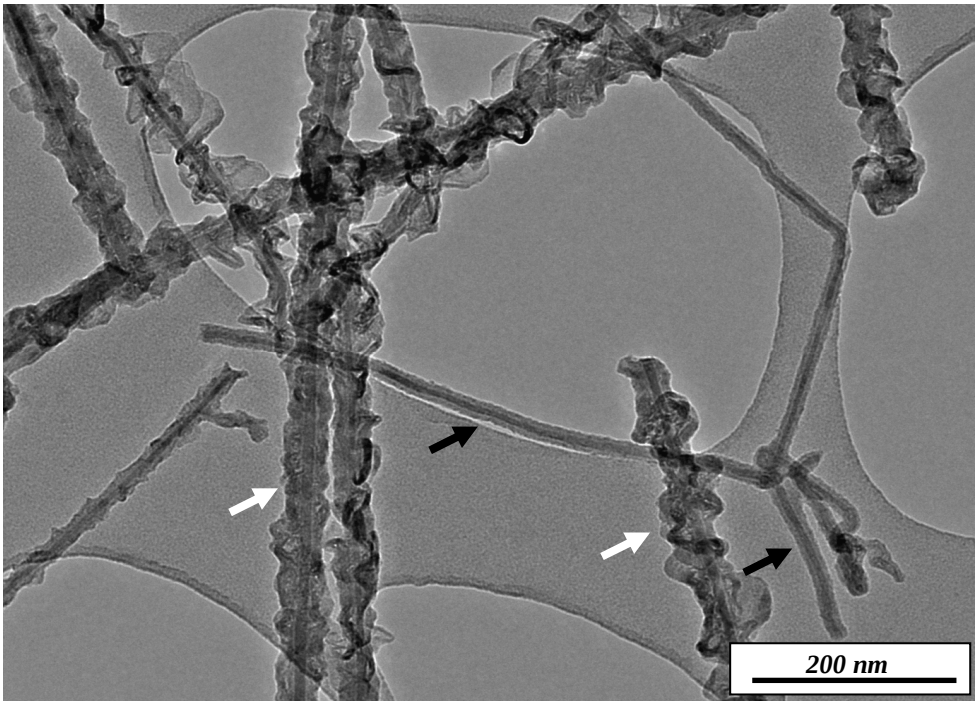


Figure II.16 : Clichés MET en mode conventionnel des nanofils montrés en figure II.15.

Une analyse structurale plus précise des nanofils a été réalisée par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR). Nous allons tout d'abord nous intéresser aux nanofils les plus fins en diamètre. La figure II.17 montre un cliché METHR d'un nanofil de 30 nm de diamètre représentatif de cette population.

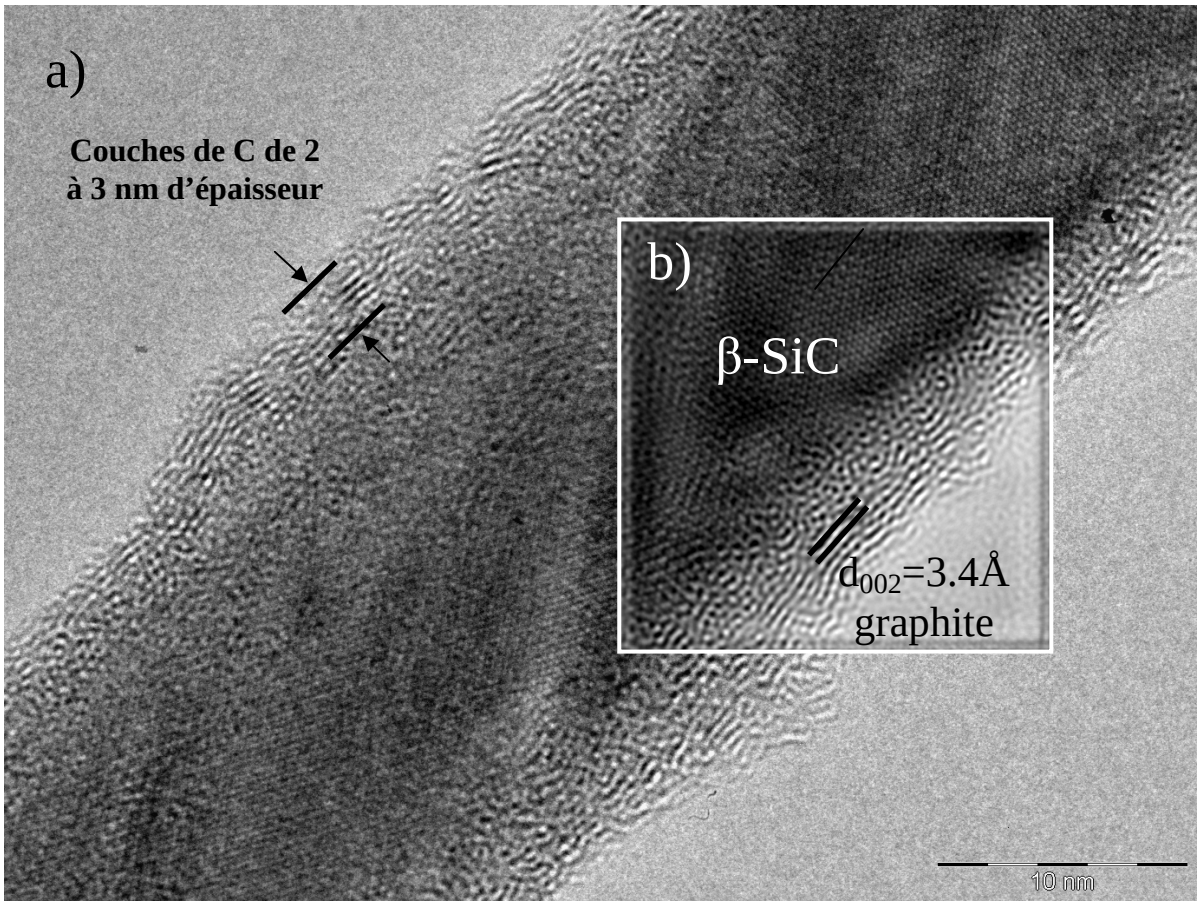


Figure II.17 : a) Image METHR d'un NC SiC@C de faible diamètre. b) Image reconstruite par transformée de Fourier inverse correspondant à la zone marquée par le carré blanc.

Comme illustré par la figure II.17, ces nanofils possèdent deux caractéristiques importantes : une nature hétérogène avec la présence d'un cœur cristallin de β-SiC d'un diamètre régulier de 20 nm recouvert par une couche d'une épaisseur relativement homogène de 2 à 3 nm. Cette couche a été analysée et s'apparente à un carbone graphite désordonné constitué d'un empilement de 3 à 5 plans graphitiques globalement alignés selon l'axe de la nanofibre. La valeur importante de la distance interplanaire d_{002} rend compte de la nature turbostratique de cette couche de carbone. Ces nanofils peuvent donc être qualifiés de nanocâbles.

Une analyse chimique par spectroscopie par perte d'énergie d'électrons de type "*line-scan*" a été réalisée sur un nanocâble possédant un dépôt de 3 nm d'épaisseur. Ainsi, la figure II.18 montre la série des spectres de perte d'énergie d'électrons en fonction des positions successives de la sonde.

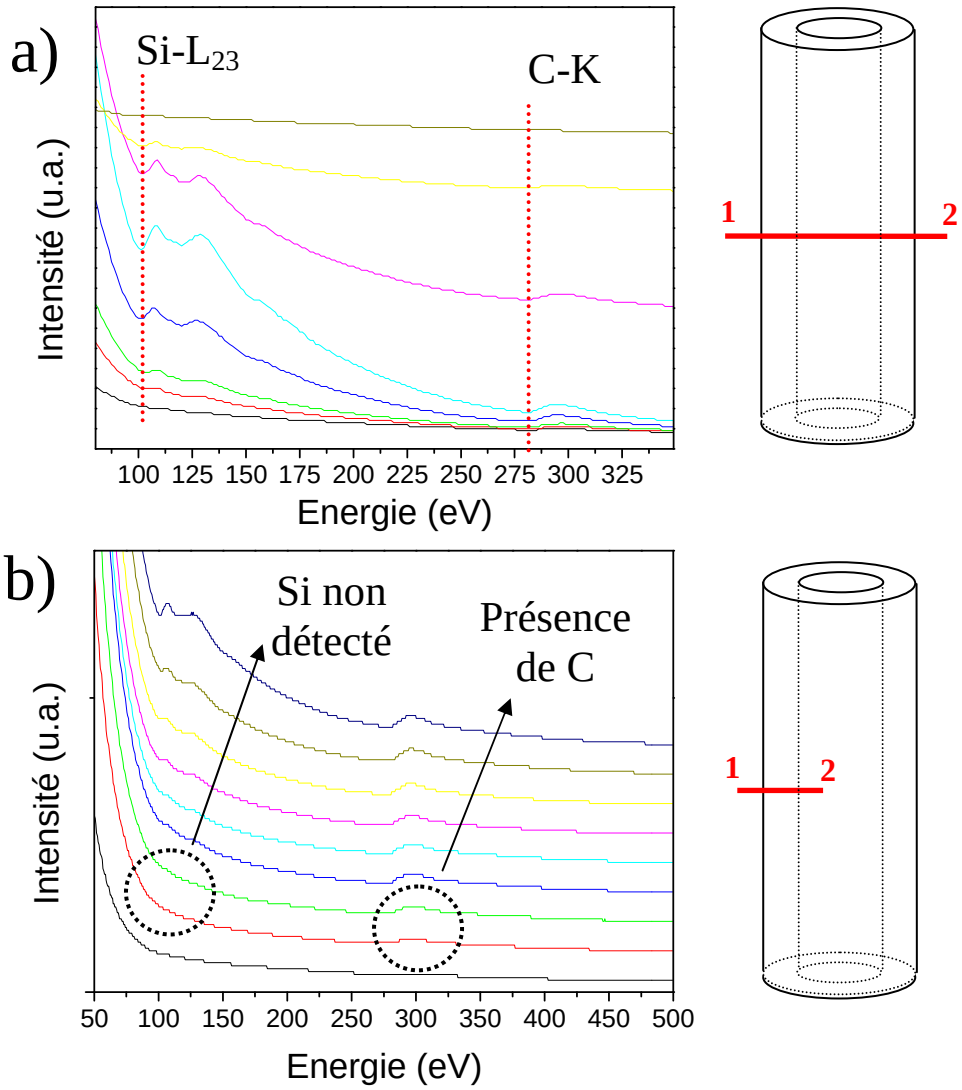


Figure II.18 : Etude par spectroscopie par perte d'énergie d'électrons de type *line-scan* d'un nanocâble SiC@C; (a) étude réalisée sur tout le diamètre du nanocâble et (b) étude réalisée autour de l'interface revêtement/coeur

Sur les premiers spectres (rouge et vert, figure II.18b) enregistrés sur la couche externe du nanocâble, seul le pic caractéristique du carbone a été détecté (seuil K à 284 eV) indiquant très clairement que celui-ci n'est constitué que de carbone à cet endroit. Sur les spectres (bleus) enregistrés à l'interface entre cette couche de C et le nanofibre de SiC, le pic correspondant au seuil K du silicium à 100 eV apparaît. Dans la série des spectres suivants,

les deux pics correspondant au carbone et au silicium sont présents. L'intégration relative de ces deux signaux nous indique que le cœur est constitué de carbure de silicium. En résumé, l'analyse chimique nous a permis de montrer que les nanofils sont constitués d'un cœur de carbure de silicium recouvert par une couche de carbone pour former des nanocâbles SiC@C.

En résumé, les analyses chimiques et structurales nous indiquent que les nanofils les plus fins présents dans le produit de synthèse sont en fait des nanocâbles SiC@C constitués d'un cœur de carbure de silicium cubique de diamètre homogène de 25 nm, recouvert par une couche de carbone turbostratique caractérisée par quelques plans graphitiques alignés selon l'axe du nanofil.

Concernant les nanofils les plus gros en diamètre, la figure II.19 montre un cliché METHR d'un nanofil de 70 nm de diamètre représentatif de cette population.

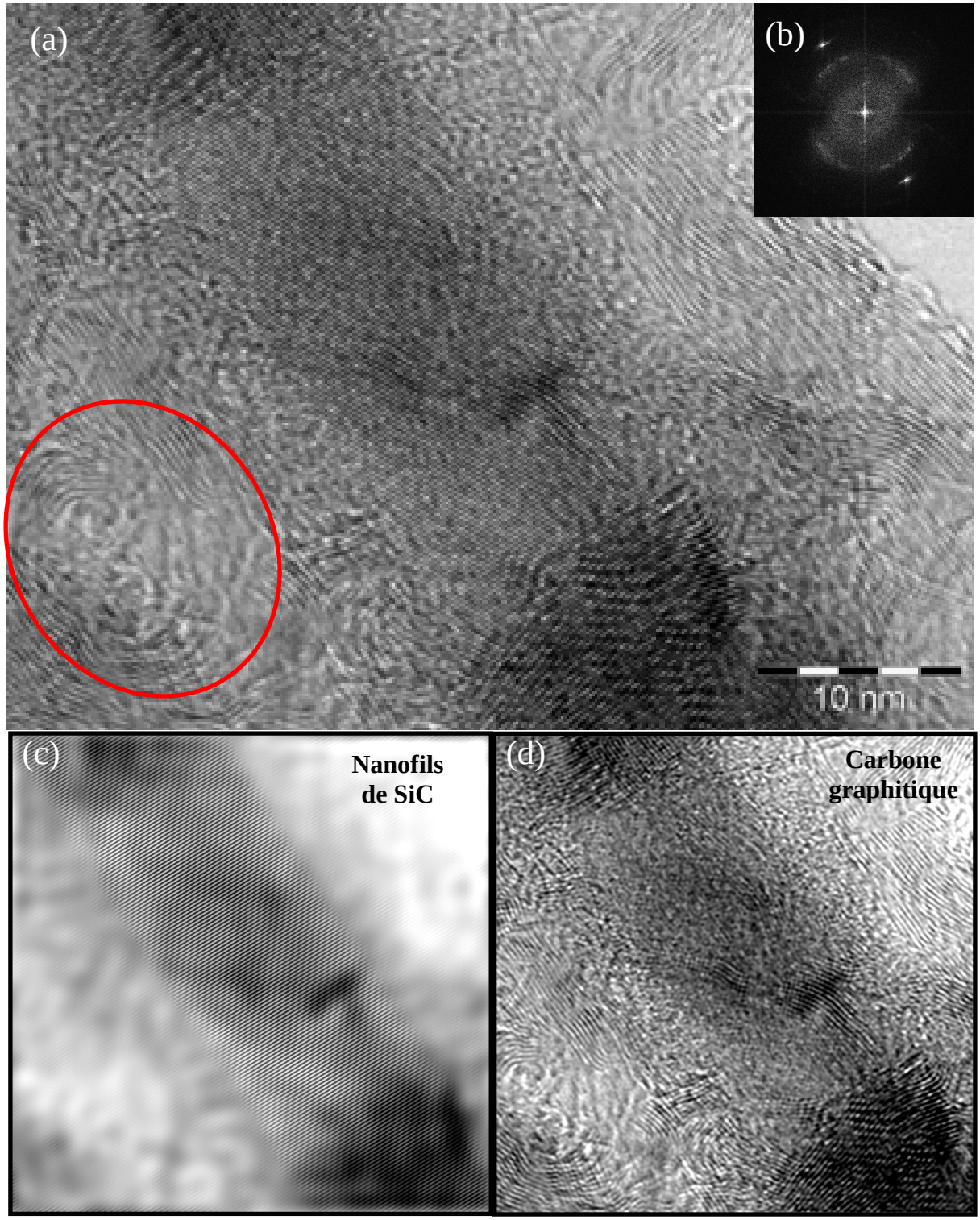


Figure II.19 : a) Image METHR d'un nanofil de 70 nm de diamètre. b) Transformée de Fourier calculée à l'aide de DigitalMicrograph™. c) Image reconstruite du NC par transformée de Fourier inverse en sélectionnant uniquement les deux points brillants de (b) correspondant à la diffraction du NF de SiC. d) Image reconstruite du NC par transformée de Fourier inverse en sélectionnant uniquement l'anneau discontinu de (b) correspondant à la diffraction du carbone graphitique.

Comme illustré par la figure précédente, ces nanofils sont caractérisés par une nature hétérogène avec la présence d'un cœur cristallin, comme l'atteste la présence de frange de réseaux, d'un diamètre régulier d'environ 20 nm, recouvert par un dépôt graphitique présentant une organisation tridimensionnelle complexe et d'épaisseur hétérogène de 10 à 30 nm. Ces nanofils peuvent donc également être qualifiés de nanocâbles.

L'analyse chimique par spectroscopie par perte d'énergie d'électrons montre que ces nanocâbles sont similaires à ceux décrits précédemment, c'est-à-dire constitués d'un cœur de carbure de silicium recouvert par une couche de carbone pour former des nanocâbles SiC@C.

Le dépôt épais de carbone autour des nanofibres de SiC a lui aussi été analysé précisément. Ce dépôt est constitué de plans graphitiques non-alignés selon l'axe de la nanofibre. Comme illustré par la figure II.19, ces plans graphitiques présentent parfois des courbures importantes qui laissent supposer qu'il pourrait s'agir en fait d'oignons de carbone [174, 175], répartis aléatoirement le long du nanofil et/ou inclus dans des domaines de carbone turbostratique (cercles rouges, figure II.19). Cette dégradation de la qualité cristalline du dépôt graphitique lors de l'accroissement de son épaisseur a déjà été observée par notre groupe dans le cas du nitrure de bore sur des nanocâbles SiC@BN, sans que nous ne puissions alors l'expliquer [109].

En résumé, les analyses chimiques et structurales nous indiquent que les nanofils les plus gros présents dans le produit de synthèse sont en fait des nanocâbles SiC@C constitués d'un cœur de carbure de silicium cubique de diamètre homogène de 20 nm, recouvert par un dépôt de carbone turbostratique pouvant inclure des oignons de carbone.

b) Cas d'une atmosphère pauvre en précurseurs carbonés

Une deuxième série d'expériences a été réalisée selon le protocole décrit dans l'expérience de référence, mais en divisant par 4 la quantité de polypropylène utilisé (1g au lieu de 4g). En fin d'expérience, une quantité légèrement plus faible de 150 mg d'un solide translucide d'une couleur blanche bleutée a été collectée.

L'analyse de l'échantillon brut par DRX et MEB (figure II.20) ne permet pas de détecter de différence notable avec les nanostructures obtenues dans l'expérience de référence

(cf. figure II.7 et II.8 page 61 et 62), aussi bien en terme d'aspect (lisse et homogène) que de paramètres géométriques (diamètre et longueur).

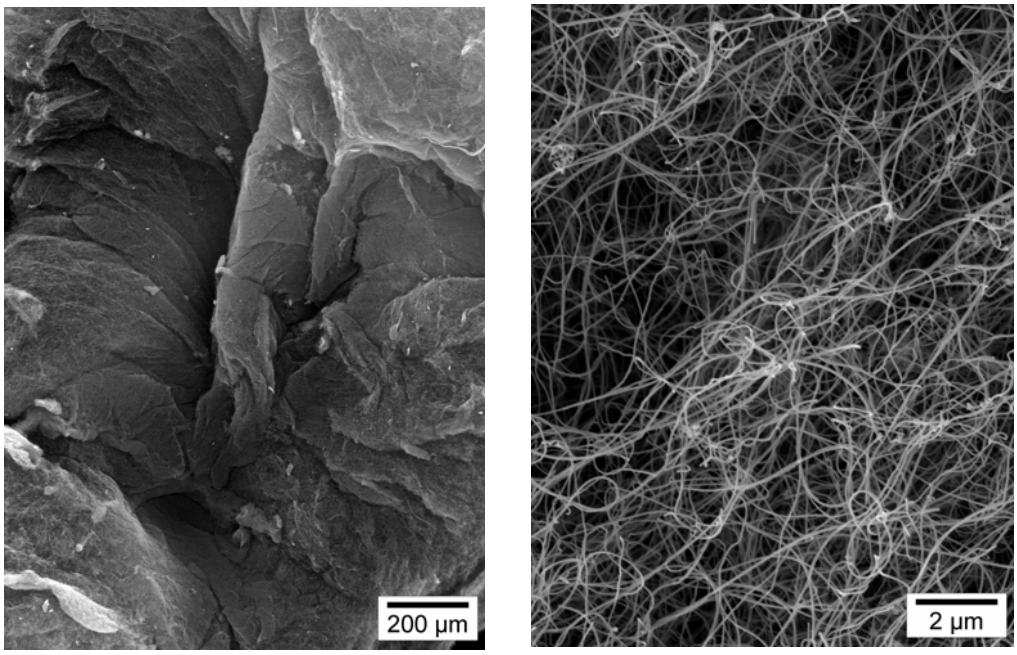


Figure II.20 : Images MEB à différents grandissements des nanostructures obtenues dans le cas de l'utilisation d'une atmosphère pauvre en précurseurs carbonés

Les analyses chimiques et structurales de ces nanofils ont été réalisées lors des observations par microscopie électronique en transmission (MET). La figure II.21, une image MET à faible grandissement, montre une vue d'ensemble de l'échantillon et confirme que ce dernier est entièrement constitué de nanofils sans nanoparticules résiduelles. Cette image confirme que les diamètres des nanofils sont compris dans l'intervalle de 30 à 70 nm. Une valeur moyenne de 50 nm peut être donnée après une analyse réalisée sur un grand nombre de nanofils. Leur longueur est estimée à plusieurs centaines de micromètres.

Le cliché MET de la figure II.21 montre également, à travers une différence de contraste très nette entre le cœur et la périphérie accentuée par une faible défocalisation lors de l'observation, que les nanofils formés sont en fait des nanocâbles. Le diamètre du cœur est estimé entre 10 et 30 nm et l'épaisseur de la couche extérieure entre 10 et 20 nm.

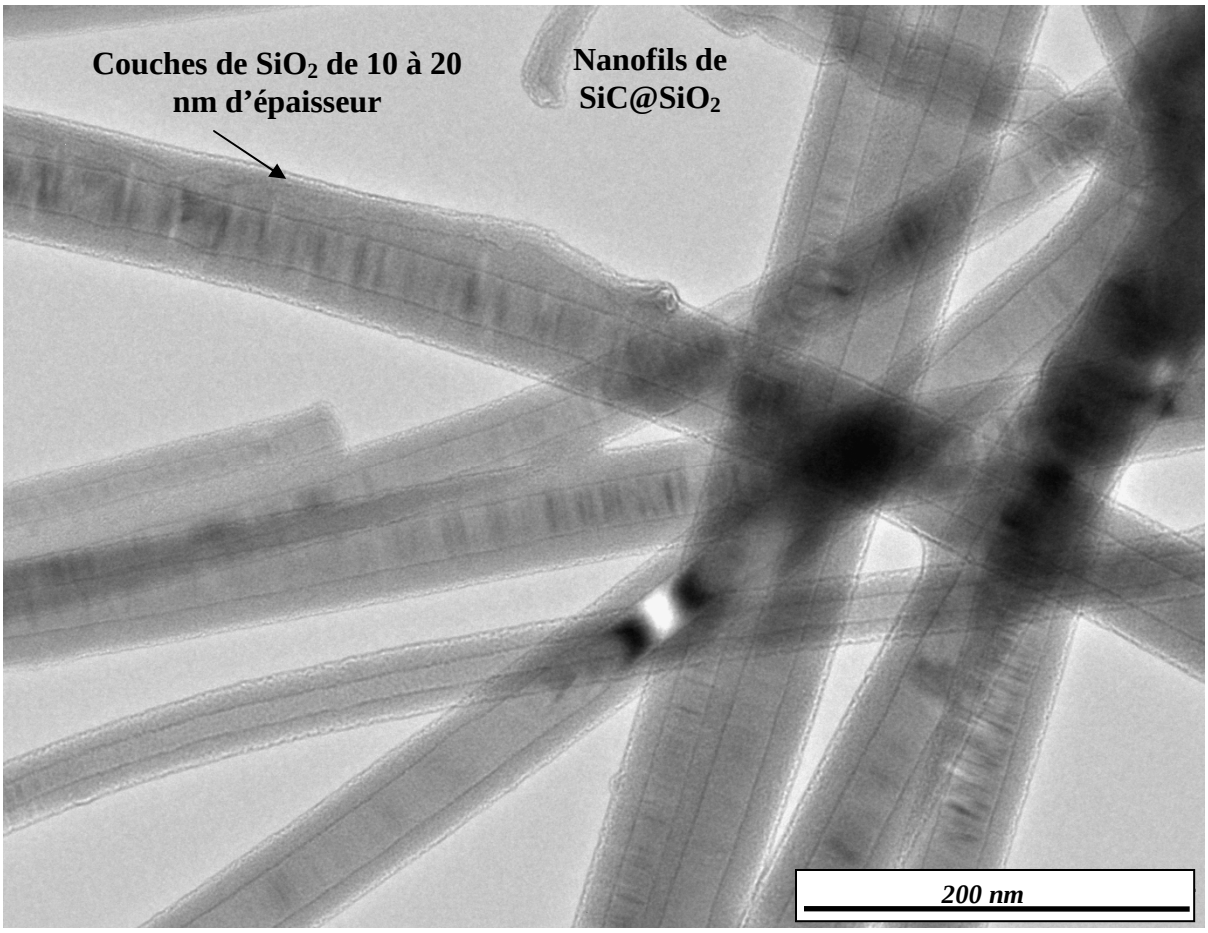


Figure II.21 : Clichés MET en mode conventionnel des nanocâbles $SiC@SiO_2$ obtenus lors d'une synthèse en atmosphère pauvre en carbone.

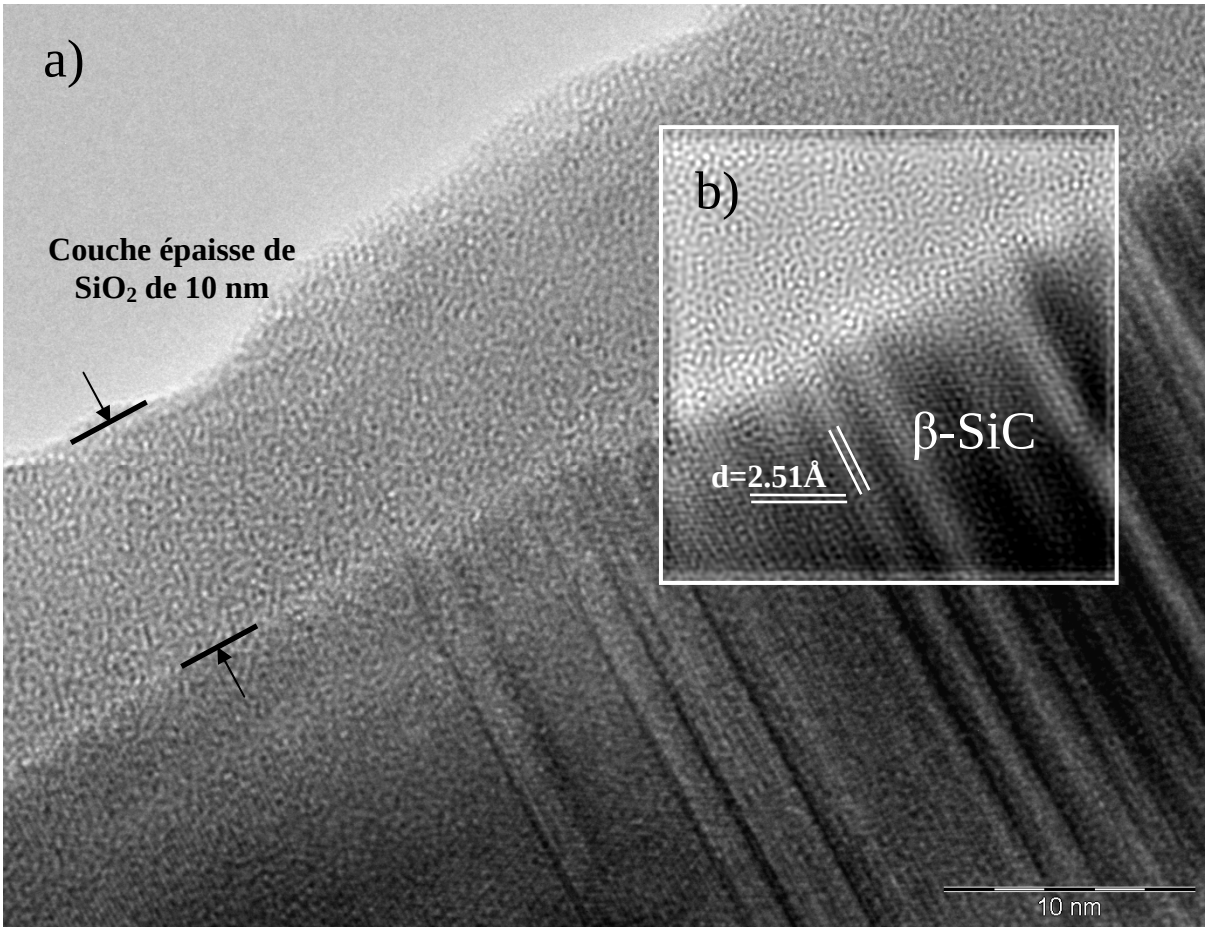


Figure II.22 : a) Image METHR d'un NC SiC@SiO_2 de 50 nm de diamètre. b) Image reconstruite par transformée de Fourier inverse correspondant à la zone marquée par le carré blanc.

Une étude par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) a été entreprise sur ces nanofils. Comme illustré sur la figure II.22 montrant une image METHR d'un de ces nano-objets de 50nm de diamètre, ces nanocâbles possèdent deux caractéristiques importantes : (i) une nature hétérogène avec la présence d'un cœur cristallin de β–SiC d'un diamètre régulier de 30 nm recouvert par un dépôt amorphe d'épaisseur homogène 10 nm, et (ii) la présence de zones de forte densité de défauts structuraux perpendiculaires à l'axe du nanofil. Cette analyse est en parfait accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

L'analyse chimique par spectroscopie par perte d'énergie d'électrons réalisée sur un nanocâble nous indique que le produit brut est similaire à celui élaboré dans l'expérience de référence, c'est-à-dire qu'il est constitué de nanofils de carbure de silicium, SiC, enrobé dans un domaine de silice, SiO_2, formant ainsi des nanocâbles SiC@SiO_2.

En résumé, nous venons de voir que le traitement thermique d'une poudre de silice et de silicium, jusqu'à 1400°C, sous balayage d'argon et en présence de polypropylène conduit à la formation, sur la surface d'un support de condensation, d'une grande quantité d'un solide constitué exclusivement de nanocâbles SiC@SiO_2 entrelacés. Ces derniers sont constitués d'un cœur de carbure de silicium cubique (β-SiC) de 10 à 30 nm de diamètre présentant en certains endroits de fortes densités de fautes d'empilement. Un dépôt de silice amorphe d'une épaisseur homogène de 10 à 20 nm est observé à la surface des nanofibres.

L'ensemble des analyses effectuées sur cet échantillon nous a permis d'établir que la diminution de la quantité de précurseurs à base de carbone conduit à la formation d'une couche de silice d'épaisseur plus importante à la surface des nanofibres de SiC.

c) Relation « quantité de précurseurs de carbone » *vs.* « caractéristiques des nanostructures résultantes ».

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que la proportion massique de précurseur de carbone par rapport au précurseur de silicium était un paramètre déterminant sur la nature et la morphologie des nanostructures formées. En examinant l'ensemble des résultats obtenus avec un même dispositif expérimental, nous avons pu établir qu'il existait une corrélation entre le rapport massique des précurseurs employés et l'épaisseur de la couche de silice à la surface des nanofils. Le tableau II.1 rassemble des données relatives au type de nanostructures obtenues, et le cas échéant à l'épaisseur de la couche de silice, en fonction du rapport massique des précurseurs de carbone et de silicium. Ces résultats ont été obtenus à 1400°C. Les valeurs des épaisseurs totales de silice et des diamètres sont des valeurs moyennes mesurées après analyse d'une cinquantaine de nanocâbles par échantillon.

Tableau II.1 : Données relatives à l'épaisseur de la couche de silice, en fonction du rapport massique des précurseurs de carbone et de silicium

m de C (g)	m de (Si + SiO_2) (g)	m de C / m de (Si + SiO_2)	Epaisseur totale de silice (nm)	diamètre (nm)	Ep. silice / diamètre
4,00	3,10	1,29	4,00	40,00	0,10
4,00	4,00	1,00	5,00	30,00	0,17
3,50	3,10	1,13	5,00	25,00	0,20
2,50	4,00	0,63	15,00	40,00	0,38
1,00	4,00	0,25	30,00	50,00	0,60
0,60	3,10	0,19	30,00	50,00	0,60

Sur la courbe de la figure II.23, nous avons porté en abscisse la quantité de carbone (polypropylène) utilisé divisée par la quantité de précurseur de silicium (mélange équimolaire de silice et de silicium), et en ordonnée l'épaisseur totale de silice par rapport au diamètre du nanocâble. Les valeurs des épaisseurs et des diamètres n'étant pas connues avec une grande précision, nous avons ajouté des barres d'erreur à 20% sur le rapport de ces grandeurs.

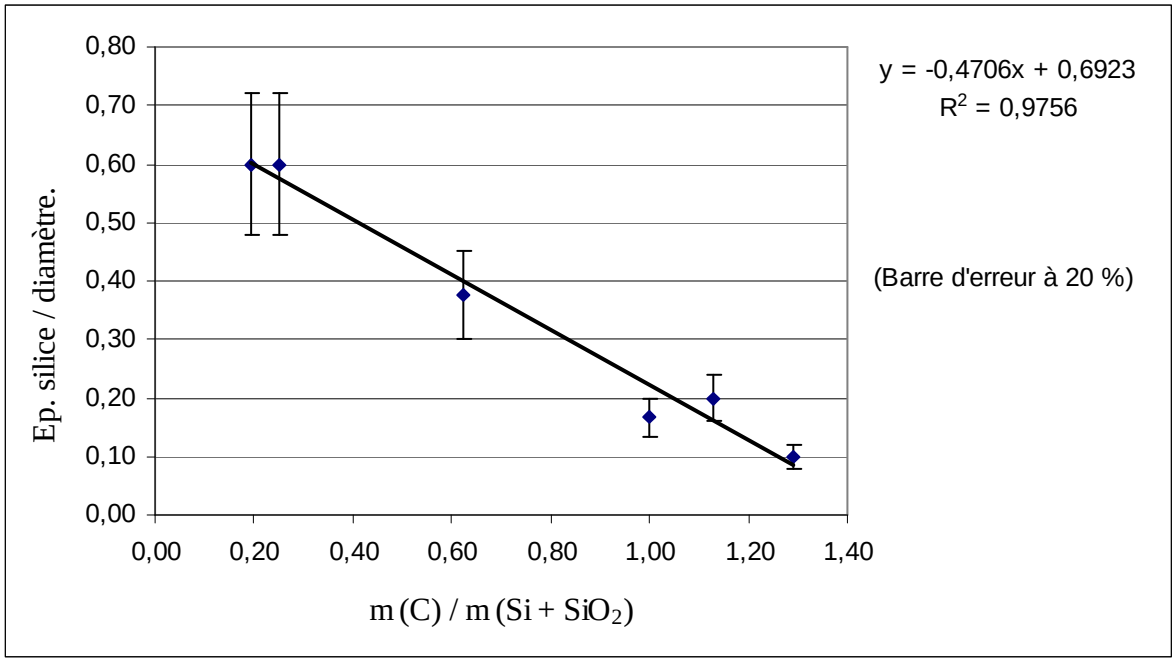


Figure II.23 : Relation quantité de matière / nanostructure résultante

Même si nous n'avons que très peu de points, ces résultats nous montrent qu'il existe une relation quasi-linéaire entre le rapport massique des précurseurs et l'épaisseur de la couche de silice formée à la surface des nanofils. Une relation empirique nous permet donc d'estimer la proportion de l'épaisseur de la couche externe (épaisseur totale de silice (nm) divisée par le diamètre de la nanostructure (nm)) en fonction du rapport des masses employées pour la synthèse :

"Epaisseur silice / diamètre" = 0,6923 -0,4706 * "rapport des masses C/(Si+SiO_2) "

Il est cependant important de noter que le tableau II.1 a été construit d'après les résultats obtenus avec le système et les conditions opératoires décrits dans la partie expérimentale de ce chapitre (tube alumine de 40 mm de diamètre et de 400 mm de longueur de chauffe efficace, vitesse de chauffe de 400°C/h et débit de 10ml/min d'argon) et que cette

équation est susceptible d'évoluer d'un système expérimental à un autre. C'est donc la linéarité de cette évolution qui est importante, plus que les valeurs numériques obtenues.

Ces résultats n'ont pas été étendus au cas des nanocâbles SiC@C en raison de la trop grande hétérogénéité de la couche de carbone. Nous avons quand même remarqué sans le quantifier que l'épaisseur de la couche externe de carbone augmente avec la proportion de précurseur de carbone employé. Par ailleurs, d'après l'équation précédente, il existe une valeur du rapport massique (rapport massique C/Si > 1,5) à partir de laquelle nous ne devrions plus obtenir de revêtement surfacique de silice ("Epaisseur de silice / diamètre" devient négatif). En effet, nous avons montré expérimentalement que cette valeur correspondait grossièrement à la proportion à partir de laquelle nous obtenions des nanocâbles SiC@C à la place des nanocâbles SiC@SiO_2. Nous pouvons donc en déduire la relation suivante qui permet de prévoir la composition chimique des nanostructures formées en fonction du rapport des précurseurs employés :

Tableau II.2 : Relation proportion de précurseurs / type de nanostructure résultante

masse de carbone décomposé (g) / masse du mélange équimolaire Si + SiO_2 (g)	Type de nanostructure obtenue
> 1,5	SiC@C
< 1,5	SiC@SiO_2

En conclusion, le rapport massique des précurseurs employés lors de la synthèse est donc un point clé de notre procédé puisqu'il permet de moduler la nature chimique du dépôt formé en surface des nanofils de SiC, carbone turbostratique ou silice, mais également d'en contrôler l'épaisseur dans le cas des nanocâbles SiC@SiO_2.

IV.2. Influence de la nature des sources de carbone et de silicium

a) Source de carbone

A ce stade, on peut se poser légitimement la question du choix du polypropylène comme source de carbone. Nous avions besoin, pour la synthèse, d'un précurseur gazeux de carbone qui puisse réagir à haute température avec $SiO_{(g)}$ pour former SiC selon une réaction de carboréduction. Nous aurions pu choisir de travailler avec une source de carbone gazeux, comme le méthane $CH_{4\,(g)}$ ou le propane $C_3H_{8\,(g)}$. Mais il est important de se rappeler que

notre objectif était de trouver une méthode simple et commercialement compétitive pour la croissance des nanofils. Or l'utilisation d'une source de carbone gazeux, même si elle présente des avantages importants en terme de contrôle, nécessite un matériel coûteux et des mesures de sécurité adéquates. Nous avons donc pris le parti, de façon similaire à certaines croissances de nanotubes de carbone ou de "whiskers" de SiC, de choisir des réactifs de départ peu coûteux. Pour le carbone, nous avons eu l'idée d'utiliser des polymères organiques comme source solide de carbone. En effet, ces derniers sont disponibles commercialement sous forme de pastilles et l'on peut même imaginer valoriser certains produits industriels comme des emballages recyclés. Parmi cette famille de composés, le polyéthylène et le polypropylène nous ont semblé les plus intéressants car ne contenant pas d'autres éléments chimiques susceptibles de contaminer les nanofils. Nous avons au LMI une bonne expérience de l'utilisation du polypropylène, qui sert de référence pour les opérations de filage en fondu de fibres micrométriques continues, c'est donc tout naturellement vers ce précurseur que nous nous sommes tournés en premier.

La décomposition thermique du polypropylène a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte. La courbe de la figure II.24 montre que le polypropylène commence à se décomposer dès 350°C et que la perte de masse est complète dès 500°C.

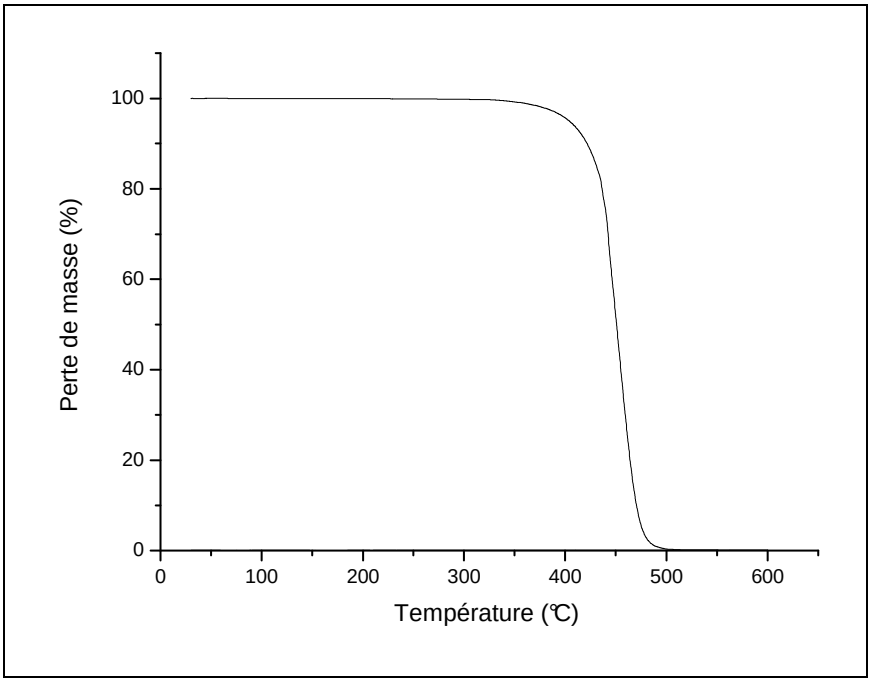


Figure II.24 : Courbe d'ATG du polypropylène sous atmosphère inerte.

Le gaz dégagé pendant la décomposition du polypropylène a été analysé par Chromatographie Gazeuse couplée Spectrométrie de Masse (CG/SM) à différentes températures. La liste complète des produits libérés à 490°C est donnée en annexe de ce manuscrit. Cette étude a permis d'établir que la phase gazeuse libérée par le polypropylène est constituée d'un très grand nombre d'isomères d'hydrocarbures saturés et insaturés, cycliques et/ou linéaires, principalement constitués de 4 à 8 atomes de carbone. Nous noterons ces espèces $C_xH_{y\ (g)}$ dans la suite de ce manuscrit.

Il est également important de noter que nous travaillons à débit extrêmement faible en gaz vecteur (10 $mL.h^{-1}$). Ce paramètre implique que les précurseurs gazeux $C_xH_{y\ (g)}$ issus de la décomposition de polypropylène vont demeurer dans l'atmosphère réactionnelle pendant toute la durée de l'expérience et donc être disponibles pour des réactions de carboréduction bien au delà de la température finale de décomposition du polypropylène (500°C). De plus une portion de cette phase gazeuse se condense dans la partie froide du four au niveau des flasques d'étanchéité du tube d'alumine qui sont refroidies par circulation d'eau. Cette phase liquide a été étudiée par RMN ^1H et s'avère être formée essentiellement de dérivés carbonés aromatiques (noyaux benséniques) en parfait accord avec l'analyse CG/MS présentée ci-dessus. Il est vraisemblable qu'une fraction de ce condensat soit continuellement entraînée par le gaz vecteur pendant toute la durée de l'expérience, et cela même pour des temps de réaction très longs.

Selon notre procédé, la nature chimique de la source de carbone importe peu tant que ce dernier est susceptible de libérer des précurseurs gazeux de carbone dans l'atmosphère réactionnelle. Nous avons validé cette hypothèse en réalisant une série d'expériences avec des sources variées de carbone : carbone amorphe ("charcoal" animal), noir végétal, polyéthylène, saccharose, toluène, cyclohexane, etc.

Suivant les différentes sources de carbone employées, à quantité équivalente de carbone passé en phase gazeuse, aucune différence notable en termes de morphologie et de composition chimique n'a été observée sur les nanostructures résultantes. A titre d'exemple, le système expérimental employé dans le cas de précurseur liquide est présenté ci-dessous.

Du fait de son caractère volatil, il n'est pas possible d'introduire un précurseur liquide de carbone comme le cyclohexane dans une nacelle (cf. figures II.4 et II.5). Les étapes de

purge du système expérimental, sous vide et sous atmosphère contrôlée, ne permettraient pas de maîtriser précisément la quantité de précurseur employé lors de l'expérience. Par analogie avec les systèmes employés en MOCVD, nous avons utilisé un barboteur pour entraîner le précurseur par balayage du gaz vecteur (figure II.25).

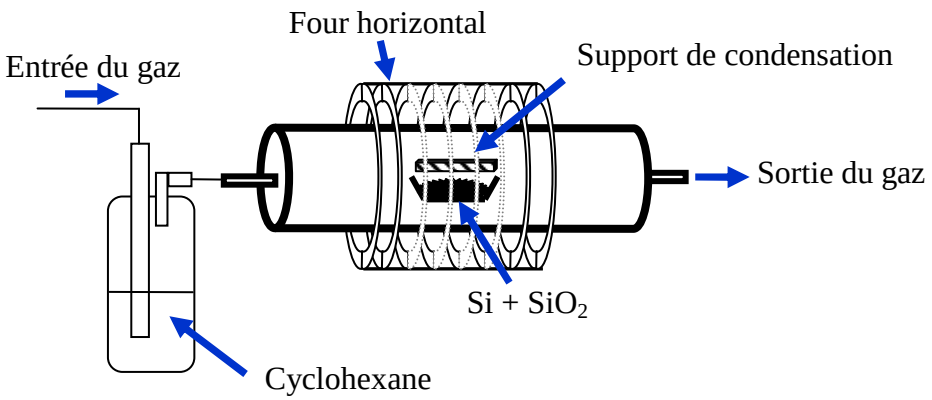


Figure II.25 : Représentation schématique du procédé expérimental employé dans le cas d'une source liquide de carbone

Aucune différence notable n'a été constatée en ce qui concerne la morphologie et la composition chimique des nanofils formés lors des synthèses effectuées à partir de précurseurs liquides de carbone.

Par ailleurs, nous avons réalisé une expérience identique à l'expérience de référence mais en omettant la source de carbone dans le four. En fin d'expérience, une masse de 50 mg d'un solide de couleur blanche est collectée sur le support de condensation. Ce solide a été analysé par DRX, MEB et MET. Toutes ces analyses nous ont permis d'établir que ce solide était constitué de nanocâbles Si@SiO_2. Ces nanocâbles sont constitués d'un cœur de silicium d'un diamètre homogène de 10 nm couvert par une couche de silice de 4 nm d'épaisseur. A titre d'illustration, la figure II.26 présente un cliché METHR d'un nanocâble Si@SiO_2. L'obtention de ce type de nanofil est en parfait accord avec les travaux de Zhang *et al.* [176], qui ont montré que l'évaporation de SiO sur un substrat de Mo conduisait à des nanocâbles Si@SiO_2.

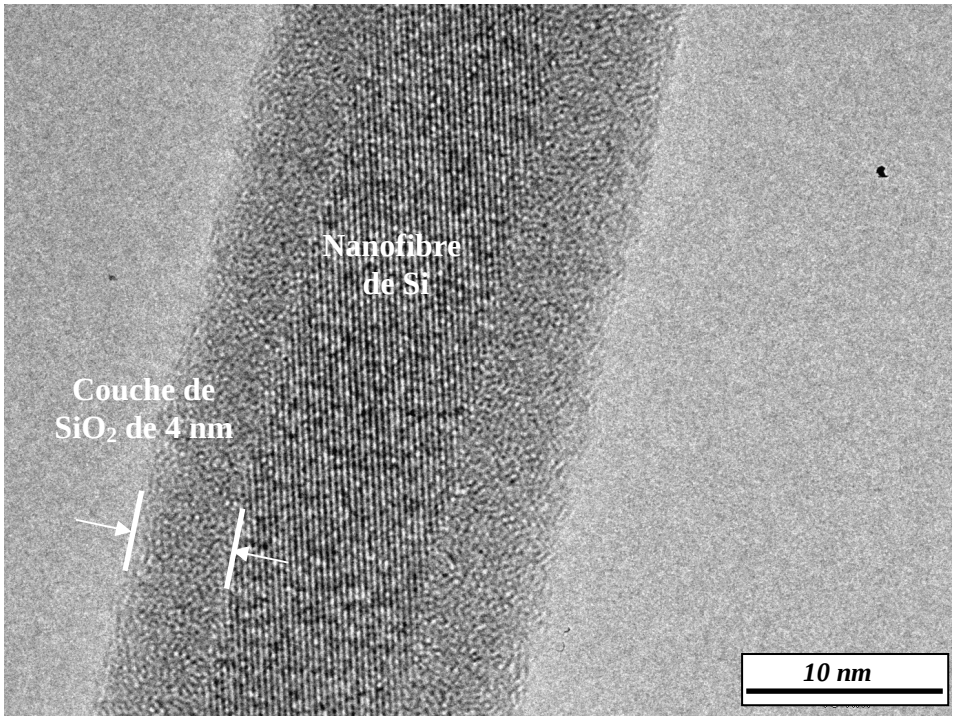


Figure II.26 : photo TEM des nanocâbles Si@SiO2

La présence d'une source de carbone est donc absolument nécessaire à la fabrication des nanofils à base de carbure de silicium. La nature chimique de ce dernier, sous réserve que les précurseurs gazeux dégagés soit des hydrocarbures C_xH_y $_{(g)}$, n'est pas un paramètre déterminant pour la morphologie et la composition chimique des nanostructures synthétisées.

b) Source de silicium

Dans l'expérience de référence, un mélange stoechiométrique (en mole) de poudres de Si, et de SiO_2, compose la source de silicium. Ce mélange va servir à générer *in situ* un précurseur de silicium volatil, le monoxyde de silicium SiO $_{(g)}$. Plusieurs expériences réalisées sur différents types de poudre de silicium et de silice de granulométries différentes n'ont pas conduit à des différences notables sur les nanofils à base de SiC obtenus.

Il est intéressant de noter que si une expérience est conduite en l'absence de source de silicium, une quantité de 20 mg d'un solide noir pulvérulent est collectée sur toute la surface du support de condensation. Ce dernier a été caractérisé par MEB puis MET comme un ensemble de nanoparticules de carbone (CNPs) agglomérées. En raison de leur morphologie particulière et comme illustré par la figure II.27, cet assemblage de nanoparticules est dénommé "corail de CNPs" [174,175]. Ce corail de carbone n'ayant jamais été observé dans

l'échantillon final, nous pensons donc qu'il joue un rôle fondamental pour amorcer la croissance des nanofils à base de SiC, et que cette croissance entraîne la consommation intégrale de ces CNPs.

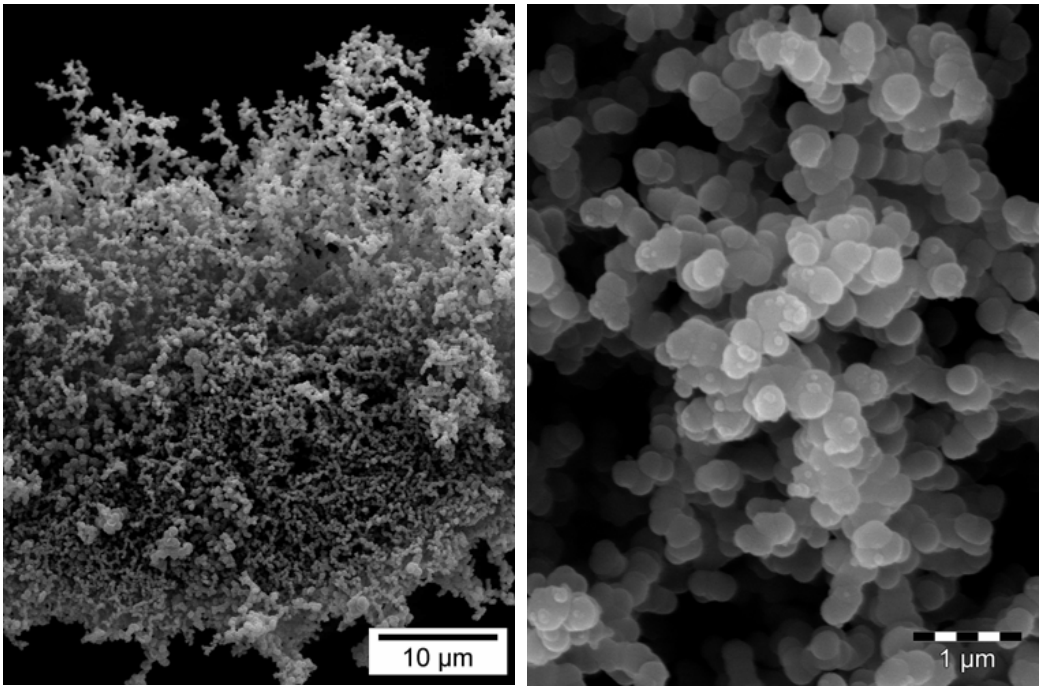


Figure II.27 : images MEB à différents grandissements du corail de nanoparticules de carbone

IV.3. Influence du traitement thermique sur la croissance des nanofils

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence des paramètres du traitement thermique sur la nature et la morphologie des nanofils. Deux paramètres ont été étudiés : la température et la durée du palier.

a) Influence de la température de palier

Ces essais ont été réalisés en utilisant la même procédure expérimentale que celle décrite dans l'expérience de référence. Le tableau II.3 regroupe les différents résultats obtenus avec la masse de nanostructures collectées en fonction de la température de palier entre 1100 et 1400°C. Nous n'avons pas dépassé cette valeur de 1400°C car elle correspond à la température limite maximale d'utilisation de notre système expérimental. En d'autres termes, la source de Si est toujours à l'état solide.

Tableau II.3 : Masse de nanofils à base de SiC collectés en fonction de la température du palier.

Température (°C)	Masse (en mg)
1100	0
1200	<1
1300	50
1400	250

Les résultats reportés dans le tableau II.3 indiquent très clairement que la masse croît de façon non linéaire avec la température. Le meilleur résultat est obtenu à 1400°C mais comme cette température est la température maximale de fonctionnement de notre système expérimental, il est possible que le rendement soit encore plus important à des températures supérieures.

Des analyses systématiques par MEB et MET ont été effectuées sur les échantillons préparés à différentes températures. Aucune différence notable n'a été observée en terme de diamètre et de composition chimique des nanofils obtenus. Par contre, il nous est impossible de comparer les longueurs moyennes des différents nanofils pour déterminer si celles-ci augmentent avec la température.

Sachant que le polypropylène est complètement décomposé à partir de 500°C et que $SiO_{(g)}$ se forme à partir de 1100°C [176], l'augmentation du rendement en nanofils avec la température peut être attribuée à une augmentation de la cinétique de croissance des nanofils avec la température, et/ou à une augmentation de la cinétique d'évaporation de $SiO_{(g)}$ avec la température.

b) Influence de la durée du palier

Des essais ont été réalisés en utilisant la même procédure expérimentale que celle décrite ci-dessus et en utilisant une température de palier de 1300°C. A cette température, nous avons fait varier la durée du palier de 5H à 45H. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Influence de la durée du palier sur le rendement en nanofils.

Durée (h)	Masse (en mg)
5	23
10	50
15	75
45	300

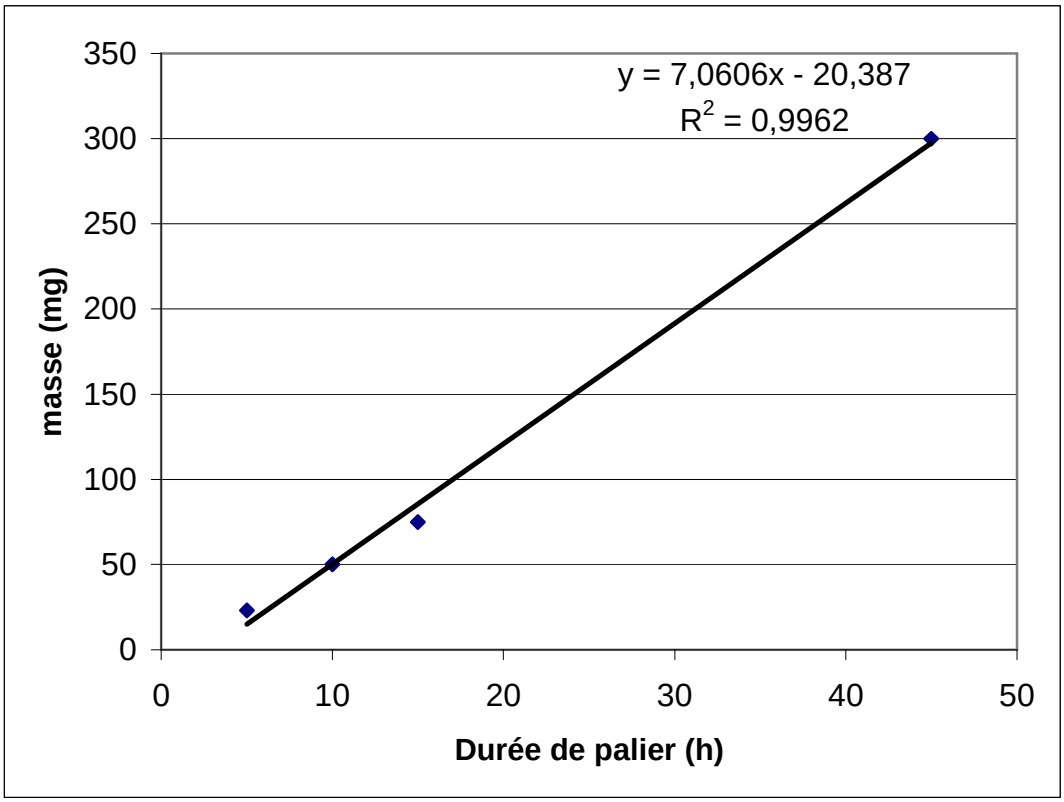


Figure II.28 : Relation entre la durée du palier et la masse de nanofils produite

Même si nous n'avons que peu de points expérimentaux, la figure II.28 montre que le rendement en nanofils augmente linéairement avec la durée du palier. On peut donc en déduire que la croissance des nanofils semble gouvernée par des paramètres cinétiques et qu'aucun équilibre ne s'établit même pour des temps très longs. Aucune différence notable n'a été observée sur les nanofils formés avec différents temps de palier

IV.4. Influence de la nature et de la morphologie du support de condensation

Un dernier élément dont nous avons étudié l'influence, afin d'en préciser le rôle lors de la croissance, est le support de condensation. Dans une première série d'expériences identiques en tous points à l'expérience de référence, nous avons remplacé le support en graphite par un support en alumine. Il est important de préciser que des précautions doivent être prises lors de la duplication de cette expérience car le produit, collecté sur la face inférieure du disque d'alumine, s'enflamme spontanément à l'air. Cette combustion, qui ne dure que quelques secondes, conduit à la formation d'une masse de 50 mg d'un solide de couleur marron, qui peut être prélevé sur le disque en alumine. Ce solide a été analysé par MET. Les observations ont révélé qu'il est constitué de nanoparticules cristallisées enrobées dans une gaine amorphe et connectées entre-elles par ce même matériau amorphe (figure II.29). Les analyses chimiques et structurales nous ont montrés que les nanoparticules cristallisées sont des nanoparticules de silicium (SiNPs) et le matériau amorphe est de la silice. Les nanofils formés sont donc des nanostructures de type SiNPs@SiO_2. Ces nanostructures ne sont pas sans rappeler les nanocâbles Si@SiO_2 formés dans le cas de l'utilisation d'une atmosphère gazeuse pauvre en précurseurs carbonés.

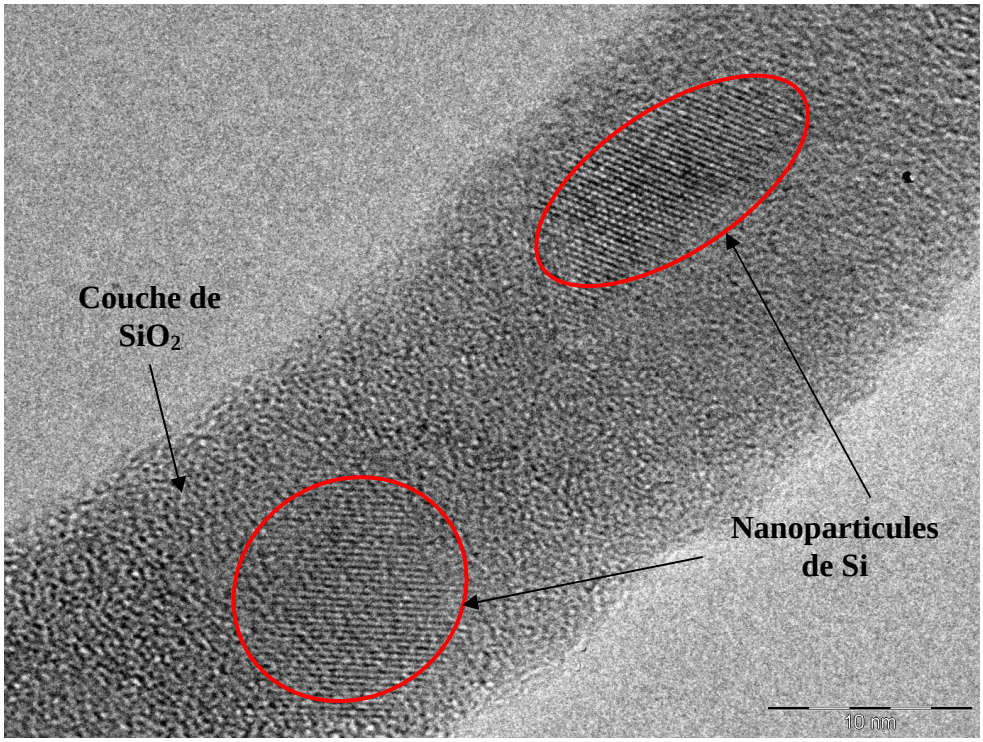


Figure II.29 : Image METHR des nanostructures SiNPs@SiO_2

Afin de mieux comprendre la formation de ces nanostructures SiNPs@SiO_2, une série d'expériences a été réalisée avec le support de condensation en alumine mais sans source de silicium. Dans ce cas, aucun produit n'a pu être collecté en quantité significative sur le support d'alumine. Ce résultat vient confirmer notre hypothèse sur le rôle joué par la nature chimique du support de condensation (graphite ou alumine) sur la formation du corail de nanoparticules de carbone. De plus, nous pouvons également en déduire que c'est bien le corail de nanoparticules de carbone qui joue le rôle d'amorceurs pour la croissance des nanofils SiC et qu'en son absence, nous n'obtenons pas de carbure de silicium à la température de travail.

Sur la base de ce résultat et pour expliquer la synthèse des NSs SiNPs@SiO_2, nous pouvons nous appuyer sur la méthode de synthèse de nanocâbles Si@SiO_2 par évaporation de $SiO_{(g)}$ [176]. Nous pensons que dans le cas d'un support en alumine, l'atmosphère gazeuse est plus riche en dérivés hydrocarbonés que dans le cas d'un support en graphite, du fait de l'absence de réaction de formation de nanoparticules de carbone. Si la couche de silice en surface des nanofils de silicium s'est formée pendant la croissance, comme Zhang *et al.* [176] l'ont suggéré, une réaction de carboréduction a très bien pu avoir lieu à haute température avec les dérivés $C_xH_{y\ (g)}$. Cette réaction a pu conduire à l'élimination de $SiO_{2\ (s)}$ par formation de $SiO_{(g)}$, $CO_{(g)}$, $CO_{2\ (g)}$ et/ou $H_2O_{(g)}$, conduisant à la synthèse de nanofils de Si non passivés et possédant une forte densité de liaisons terminales Si-H. La mise à l'air du produit à température ambiante s'est alors traduite par une oxydation spontanée des nanofils de Si, dont la morphologie de solide très finement divisé a pu conduire à une combustion spontanée comme dans le cas de nanoparticules métalliques, et donc à une oxydation en silice. La présence de nanoparticules résiduelles enrobées dans une matrice de silice amorphe pourrait être due à des zones localisées où le diamètre des nanofils était suffisamment important pour supporter une oxydation surfacique sans être totalement consommée.

Il apparaît donc au vu des expériences décrites ci-dessus que la nature chimique du support de condensation est un des points clés pour la formation des nanostructures à base de SiC. Nous avons donc étudié l'influence de la qualité du graphite, en terme de porosité et de taux de graphitisation, sur les nanomatériaux élaborés. Différentes qualités de graphite ont été employées (Carbone Lorraine C2120, porosité 7%, total des impuretés : 11ppm ; Carbone Lorraine C2191, porosité 12%, total des impuretés : 11ppm). Nous n'avons observé aucune

différence notable entre les expériences réalisées avec les différents graphites comme support, ce qui laisse penser que c'est uniquement sa nature chimique qui est déterminante.

Notons ici que le disque de condensation ne doit pas recouvrir de façon étanche la nacelle pour permettre la circulation du flux gazeux à l'intérieur de cette dernière, mais nous n'avons pas observé d'influence de paramètres géométriques du disque (longueur, largeur, épaisseur,...) sur les nanomatériaux formés.

IV.5. Conclusion

Il apparaît de ces séries d'expériences que la présence d'une source de carbone (*i.e.* polypropylène) et d'un support de condensation en carbone graphite sont les deux points clés permettant la fabrication de nanofils à base de SiC. Un avantage majeur du procédé mis au point au LMI est également apparu avec le contrôle de la nature chimique du revêtement surfacique des nanofils de SiC par le rapport massique des précurseurs de Si et de C, et même de son épaisseur dans le cas des nanocâbles SiC@SiO_2. La croissance apparaît gouvernée par des paramètres cinétiques dans la gamme de température et de durée d'expérience étudiée, avec une augmentation de la quantité de nanostructures produites avec la température et le temps de croissance.

V. Mécanisme de croissance des nanofils à base de SiC

La confrontation entre l'étude bibliographique et l'ensemble des résultats expérimentaux décrits dans les parties précédentes nous permet d'envisager deux hypothèses pour expliquer la croissance des nanofils SiC.

V.1. Hypothèse d'une croissance assistée par une phase oxyde (Oxide-Assisted Growth, OAG)

Le mécanisme de croissance assistée par une phase oxyde (Oxide-Assisted Growth, OAG) a été proposé par Lee *et al.* [114,115] pour la synthèse des nanofils de silicium. Ces auteurs ont suggéré que la croissance de nanofils de Si peut être réalisée à partir de gouttes liquides nanométriques d'une phase oxyde riche en silicium de type Si_xO (x>1), générées *in situ* sur un substrat de Mo par évaporation (*i.e.* transport en phase gazeuse puis condensation sur une partie plus froide) de SiO. D'après Lee *et al.*, la nucléation de nanoparticules de Si à l'intérieur de cette phase oxyde est supposée se produire par dismutation de SiO en Si et SiO_2. Les NPs de Si ainsi formées vont servir de germes pour la croissance des NFs Si recouvertes par une couche de silice comme illustrée par la figure II.30.

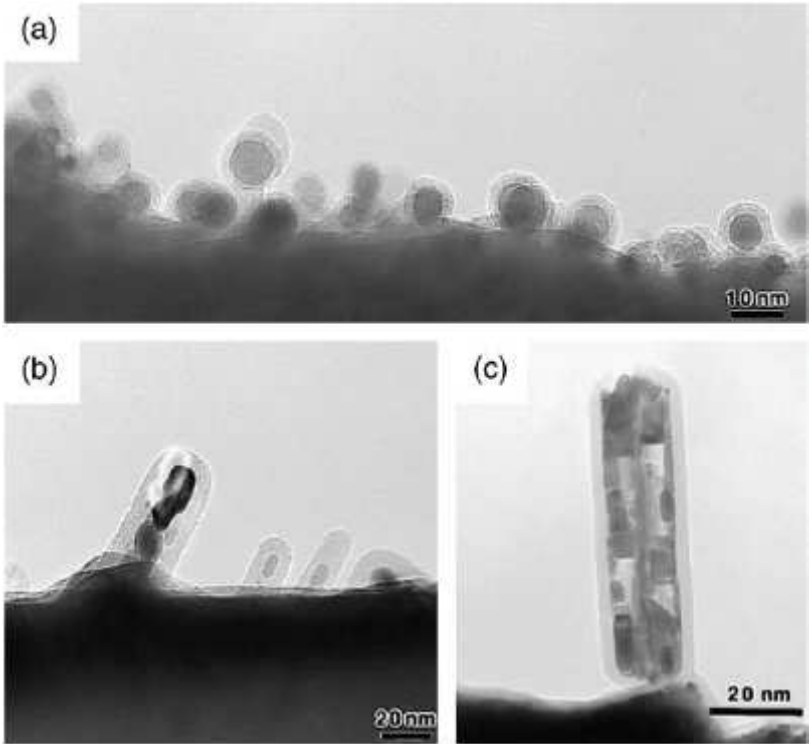


Figure II.30 : Images MET de NPs Si sur une grille de Mo (a) et stade initial de nucléation de nanofils à base de Si (b et c) [114,115]

Ce mécanisme pourrait également être impliqué dans la croissance de nos nanofils car nos conditions expérimentales présentent des similitudes avec celles de Lee *et al.*. Nous pouvons alors envisager la succession d'étapes suivantes :

1) Décomposition du polypropylène dans le four dès 500°C.

Le support de condensation en graphite permet le craquage des espèces hydrocarbonées, $C_xH_{y\ (g)}$, libérées pour former une poudre constituée de nanoparticules de carbone (CNPs) agglomérées. Cette poudre, que nous avons qualifiée précédemment de corail de CNPs, a été caractérisée dans le cas d'une expérience conduite en l'absence de précurseurs de silicium (figure II.27, page 87). Comme mentionné précédemment, nous pensons que c'est la nature chimique du support qui est déterminante. Le choix d'un support en carbone graphite est un point clé du procédé car lui seul permet la formation du corail de CNPs. Comme mentionné précédemment, ces nanostructures n'ont pas été formées en quantité significative dans le cas de l'utilisation d'un support en alumine.

2) Evaporation de SiO de la nacelle contenant la source de silicium vers la face inférieure du disque de condensation.

On suppose que le moteur de ce transport est la différence de concentration de $SiO_{(g)}$ dans la phase gazeuse entre la nacelle et le support de condensation. Contrairement à *Lee et al.*, nous pouvons envisager que les gouttelettes nanométriques liquides, formées à partir de $SiO_{(g)}$ et qui servent d'amorceurs à la croissance, ne soient pas formées d'une phase non stœchiométrie d'oxyde de silicium Si_xO mais plutôt d'un oxycarbure de silicium de type $Si_xC_yO_z$. Des phases de ce type étant susceptibles d'être stables dans la gamme de température utilisée [177], nous pensons que cette phase d'oxycarbure de silicium pourrait se former à partir du corail de CNPs et de $SiO_{(g)}$.

3) Nucléation puis croissance de nanofils de SiC

La nucléation de SiC pourrait avoir lieu spontanément à la surface de la goutte nanométrique d'oxycarbure $Si_xC_yO_z$ (Eq. 1) et permettre la croissance de nanofils SiC. L'association d'une forte vitesse de croissance, attestée par l'extrême longueur des NFs, et d'une basse température (1400°C est dans la limite basse pour l'épitaxie de SiC en phase vapeur [178]), doit limiter la croissance latérale des plans (111) et favoriser une croissance verticale, c'est-à-dire dans la direction [111]. La croissance de nanofils de SiC est permise car les nanoparticules de $Si_xC_yO_z$ sont susceptibles de se recharger en silicium et en carbone

pendant toute la durée de la croissance à partir de la phase gazeuse, riche en $C_xH_{y\,(g)}$ et $SiO_{(g)}$. Au fur et à mesure de cette croissance de SiC, il est vraisemblable qu'une fraction de la phase d'oxycarbure de silicium soit entraînée le long des nanofils de SiC formant un dépôt d'épaisseur homogène, en accord avec les travaux de Lee *et al.* (cf. figure II.30, page 93). Ce mécanisme de nucléation-croissance de SiC à partir de la goutte de précurseurs est illustrée par la figure II.31. La décomposition des précurseurs gazeux $C_xH_{y\,(g)}$ et $SiO_{(g)}$ à la surface de la goutte d'oxycarbure de silicium pourrait être associée avec un dégagement de $CO_{(g)}$, $CO_{2\,(g)}$ et/ou $H_2O_{(g)}$.

$$Si_xC_yO_{z\,(l)} \longrightarrow SiC_{(s)} + Si_{x-1}C_{y-1}O_{z\,(l)} \qquad (1)$$

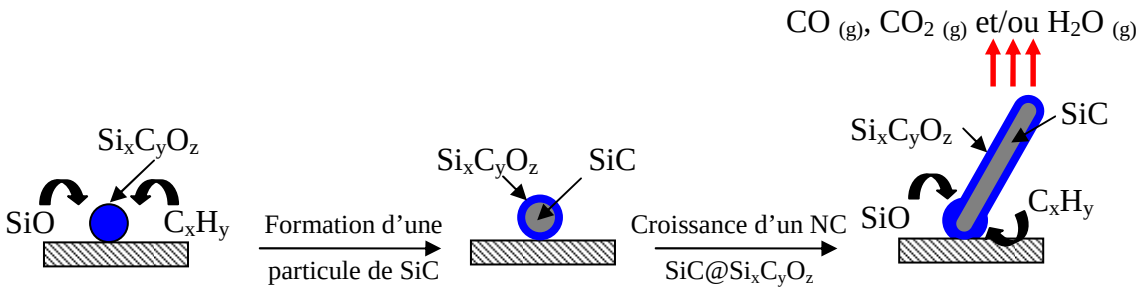


Figure II.31 : Représentation schématique de la croissance d'un nanocâble SiC@ $Si_xC_yO_z$ selon un mécanisme de type OAG

Ce mécanisme de croissance de type OAG est cohérent avec un certain nombre de résultats expérimentaux. Il permet en effet d'expliquer le rôle du support de condensation en graphite et de la source de carbone, qui sont nécessaire à la formation du corail de CNPs. Il est également tout à fait cohérent avec une augmentation de la quantité de NFs de SiC produites avec le temps. Pour ce qui est de la température, nous pouvons envisager que l'augmentation de la quantité de NFs produite peut être reliée à la cinétique de la réaction de formation de SiC, avec une augmentation de la vitesse de croissance avec la température. Un aspect qui nous semble plus complexe à interpréter concerne la nature chimique du revêtement des nanocâbles (SiO_2 ou C) ainsi que la possibilité de contrôler l'épaisseur de SiO_2 par la proportion des sources de carbone et de silicium. Deux hypothèses peuvent cependant être envisagées :

a) La croissance du nanofil de SiC se fait sans entraînement de la phase précurseur d'oxycarbure de silicium ; le revêtement se forme à haute température par décomposition de précurseurs gazeux avec une cinétique plus lente.

Comme mentionné dans le point précédent, cette proposition n'est pas en accord avec les travaux de Lee *et al.* sur les nanocâbles $Si@SiO_2$. La nature chimique du SiC et la présence de liaisons pendantes en surface semblent peu compatibles avec un démouillage complet du monocristal au fur et à mesure de sa formation. Mais ce démouillage pourrait quand même avoir lieu si la quantité de liquide n'augmente pas au cours du temps alors que la nanofibre croit très rapidement. Si l'on suppose alors la formation de telles nanofibres de SiC non recouvertes, il est tout à fait possible d'envisager que la surface du SiC joue un rôle catalytique à haute température :

(i) soit pour permettre l'oxydation de $SiO_{(g)}$ en $SiO_{2(s)}$ dans le cas d'une atmosphère pauvre en précurseurs carbonés, probablement par $CO_{(g)}$

(ii) soit pour permettre le craquage des précurseurs carbonés $C_xH_{y\ (g)}$ en carbone turbostratique dans le cas d'une atmosphère riche en précurseurs carbonés, avec libération de $H_{2\ (g)}$

Ces deux possibilités sont illustrées par la figure II.32

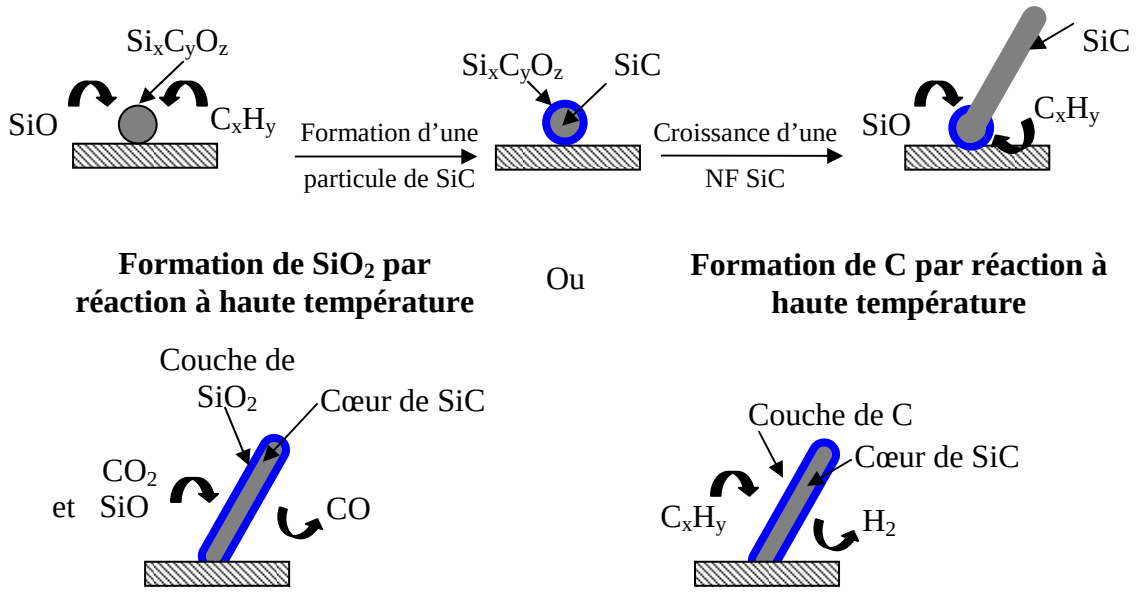


Figure II.32 : Représentation schématique de la croissance d'une nanofibre SiC par un mécanisme de type OAG et formation d'un revêtement de SiO_2 ou C par réaction à haute température.

La formation de ces revêtements de C ou SiO_2 est supposée se produire à haute température comme pour la croissance des nanofils, mais avec une cinétique plus lente que celle de la croissance cristalline de SiC. La nature chimique du revêtement ainsi que son épaisseur sont ainsi directement reliées aux pressions partielles de $SiO_{(g)}$ et/ou $C_xH_{y(g)}$ dans le four, donc également à la proportion de précurseurs solides introduits.

De plus, cette théorie est intéressante car elle permet d'expliquer pourquoi dans certains cas l'épaisseur de carbone est très importante et rappelle le corail de CNPs avec des oignons de carbone agglomérés (cf. figure II.19 page 75 et figure II.27 page 87). En effet, nous avions proposé, pour la formation du corail de CNPs, que la surface de carbone joue un rôle catalytique dans le craquage des précurseurs carbonés. Lorsque les nanofils de SiC se recouvrent de carbone, certains ont une structure graphitique presque parfaite avec des feuillets alignés dans le sens de l'axe des nanofils, traduisant une vitesse de formation du dépôt de carbone lente. D'autres dépôts ont une structure turbostratique ou de qualité cristalline inférieure, probablement à cause d'une vitesse de formation plus rapide. Cette hétérogénéité des vitesses de dépôts pourrait être due à des hétérogénéités locales dans la composition chimique de la phase gazeuse, liées à des problèmes de diffusion. La structure imparfaite, obtenue dans le cas d'une vitesse de craquage élevée, rappelle celle du graphite commercial utilisé pour fabriquer le support de condensation. Ce revêtement généré *in situ* pourrait donc servir de catalyseur pour le craquage des $C_xH_{y\ (g)}$. Ce phénomène autocatalytique pourrait permettre d'expliquer pourquoi certains nanocâbles SiC@C sont très volumineux et systématiquement mal cristallisés alors que d'autres sont très fins et bien cristallisés.

b) Le revêtement de C ou SiO_2 est généré par l'évolution à haute température de la fraction de phase amorphe qui a été entraînée latéralement lors de la croissance du cœur de SiC.

Si l'on écarte l'éventualité d'une formation de nanofibres de SiC non recouvertes émergeant d'une phase amorphe d'oxycarbure de silicium, nous devons alors envisager que le revêtement de carbone ou de silice se soit formé par décomposition de la fraction de phase amorphe entraînée par la croissance du nanofil. Dans le cas d'une expérience réalisée en excès de précurseurs carbonés, il est envisageable que la phase amorphe $Si_xC_yO_z$ soit très riche en carbone (y grand par rapport à x et z). La quantité importante de carbone dans ce revêtement pourrait donc conduire à une consommation très rapide du silicium dissous pour former du

SiC à la surface du coeur et à une élimination de l'oxygène sous forme de CO_2 (Eq. 2), laissant un dépôt de carbone surfacique. Ce mécanisme est illustré par la figure II.33.

$$Si_xC_yO_{z\ (l)} \longrightarrow Si_{x-1}C_{y-3}O_{z-2\ (l)} + SiC_{(s)} + CO_{2\ (g)} + C_{(s)} \qquad (2)$$

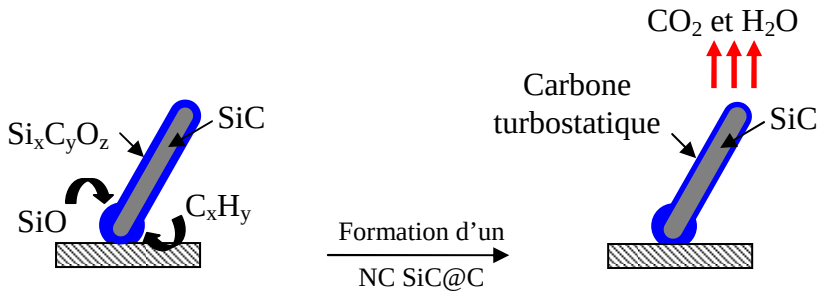


Figure II.33 : Représentation schématique de la croissance d'un nanocâble SiC@$Si_xC_yO_z$ par un mécanisme de type OAG. Ce revêtement amorphe va évoluer pour donner un revêtement de C en augmentant le diamètre du cœur de SiC.

Le revêtement de carbone en surface est susceptible d'être plus ou moins bien cristallisé suivant son épaisseur, phénomène déjà observé par notre groupe sur des objets nanométriques à base de BN [109].

Dans le cas d'une atmosphère pauvre en précurseur carboné, il est légitime de penser que la phase amorphe $Si_xC_yO_z$ entraînée le long du cœur au cours de la croissance soit pauvre en carbone (y petit par rapport à x et z). Le carbone serait alors entièrement consommé par la formation de SiC (Eq. 3), formant une épaisseur de silice autour du cœur (figure II.34)

$$Si_xC_yO_{z\ (l)} \longrightarrow Si_{x-2}C_{y-1}O_{z-2\ (l)} + SiC_{(s)} + SiO_{2\ (s)} \qquad (3)$$

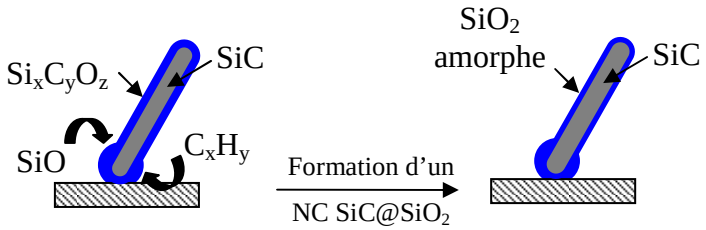


Figure II.34 : Représentation schématique de la croissance d'un nanocâble SiC@$Si_xC_yO_z$ par un mécanisme de type OAG. Ce revêtement amorphe va évoluer pour donner un revêtement de SiO_2 en augmentant le diamètre du cœur de SiC.

En résumé, le mécanisme OAG peut nous permettre d'expliquer la croissance de nanocâbles à base de carbure de silicium recouvert par un revêtement de carbone ou de silice. Il est cependant difficile d'expliquer les variations d'épaisseurs du revêtement de SiO_2 avec les conditions expérimentales. En effet, la seule possibilité pour expliquer ce résultat est de supposer un démouillage du monocristal de SiC au fur et à mesure de sa croissance à partir de la goutte liquide d'oxycarbure de silicium, ce qui nous semble peu probable.

V.2. Hypothèse d'une croissance par un procédé de type vapeur-Solide

La croissance de nanofils de SiC selon un mécanisme de type Vapeur-Solide (VS) a été largement décrite dans la littérature, comme l'atteste l'étude bibliographique spécifique présentée au début de ce chapitre. Il est cependant important de noter que la plupart des auteurs omettent de justifier la formation d'un revêtement de silice ou de carbone en surface des nanofibres de SiC.

Nous pouvons tout à fait envisager que la croissance de nos nanofils se soit déroulée selon un mécanisme de type VS. La succession d'étapes suivantes peut alors être envisagée :

1) Décomposition du polypropylène dans le four dès 500°C

Cette étape a déjà été décrite précédemment dans le cas de l'hypothèse d'une croissance par un mécanisme de type OAG et conduit à la formation d'un corail de nanoparticules de carbone à la surface du disque de condensation en graphite.

2) Evaporation du SiO de la nacelle contenant la source de silicium vers la face inférieure du disque de condensation

La réaction de formation de $SiO_{(g)}$ débute vers 1100°C. Dans le cas d'un mécanisme OAG, nous avions envisagé que la réaction de $SiO_{(g)}$ avec le corail de CNPs conduise à la formation d'une phase amorphe de type oxycarbure de silicium. Dans le cas d'un mécanisme VS, nous pouvons envisager plus simplement que la réaction de carboréduction de $SiO_{(g)}$ sur le corail de CNPs conduise à la nucléation de nanocristaux de SiC et à l'élimination de CO ou CO_2 (Eq. 4et 5).

$$SiO_{(g)} + 2\,C_{(s)} \longrightarrow SiC_{(s)} + CO_{(g)} \qquad (4)$$

$$2\,SiO_{(g)} + 3\,C_{(s)} \longrightarrow 2\,SiC_{(s)} + CO_{2\,(g)} \qquad (5)$$

3) Nucléation-Croissance de nanofils de SiC

Comme illustré par la figure II.35, les nanocristaux de SiC ainsi formés pourraient servir de germe pour la croissance de nanofibres de SiC à partir de la phase gazeuse riche en $SiO_{(g)}$, $C_xH_{y\,(g)}$, et même éventuellement $CO_{(g)}$.

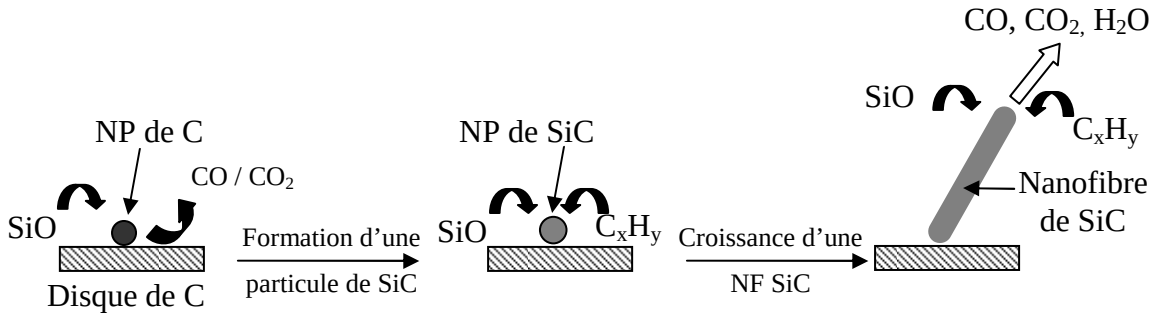


Figure II.35 : Représentation schématique de la croissance d'une nanofibre SiC par un mécanisme de type VS

4) Formation d'un revêtement à la surface des nanofils de SiC par décomposition des précurseurs gazeux.

La formation d'un revêtement de carbone ou de silicium à la surface des nanofibres pourrait alors être réalisée comme mentionné précédemment, par décomposition des précurseurs gazeux à la surface du SiC avec une action catalytique de ce dernier (cf. figure II.32)

En conclusion, ce mécanisme de croissance de type VS n'est donc pas très éloigné de celui proposé précédemment de type OAG. Il présente l'avantage d'une plus grande simplicité et de permettre de justifier très simplement la formation d'un revêtement à la surface des nanofils SiC de composition chimique et d'épaisseur modulable. Même si l'ensemble des résultats expérimentaux collectés ne nous permet pas de trancher de façon définitive entre ces deux mécanismes de croissance, le fait qu'en fin de réaction nous n'ayons jamais observé de NP à l'une des extrémités des nanofibres nous amène à privilégier l'hypothèse d'un mécanisme de type VS. De plus, la formation de nanofibres extrêmement longues pour des temps de réactions très courts, par rapport notamment aux vitesses de dépôt dans le cas de couches minces épitaxiées de SiC [178], laisse supposer une croissance par l'extrémité des nanofibres plutôt que par la base (via une nanoparticule d'oxyde) et donc un mécanisme de type VS.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit un procédé original de fabrication de nanofils de SiC qui présente un grand nombre d'avantages par rapport aux méthodes décrites dans la littérature :

- Les nanofils sont obtenus en grande quantité à partir de réactifs peu coûteux et d'un équipement expérimental simple. Le procédé que nous avons mis au point nous semble donc très compétitif en vue d'une possible production à grande échelle de nanofils de SiC pour des applications industrielles.
- Le procédé de synthèse permet la fabrication de nanocâbles à base de SiC avec un revêtement de nature chimique contrôlable (C ou SiO_2) et d'épaisseur ajustable. Ce résultat permet d'envisager une modulation de certaines propriétés physico-chimiques des nanocâbles en jouant sur les caractéristiques de ce revêtement.
- Les nanofils sont obtenus sans étape de purification intermédiaire. Les techniques de synthèse décrites dans la littérature nécessitent systématiquement une étape de purification pour séparer les nanofils de co-produits. Ce paramètre renforce l'attrait de notre procédé de synthèse en vue d'une possible industrialisation de la fabrication des nanofils de SiC.
- Par opposition notamment aux nanofils produits par VLS, les nanofils synthétisés présentent une grande pureté chimique, ce qui ouvre des perspectives intéressantes en ce qui concerne l'étude et la modélisation des propriétés physiques de ces nanomatériaux.
- Le réseau isotrope de nanofils entrelacés croît sur le support de condensation en adoptant sa forme géométrique. Des essais réalisés sur des supports de différentes géométries ont montré une parfaite réplication de ces derniers (cf. Figure II.13) ce qui ouvre des perspectives intéressantes en terme d'application comme filtre, préforme d'infiltration ou support pour la croissance cellulaire.
- Les nanofils préparés présentent des longueurs très importantes ce qui leur confère des facteurs de forme très élevés.

Pour expliquer la croissance de ces nanomatériaux, deux mécanismes ont été proposés : une croissance assistée par une phase oxyde de type OAG ou une croissance de type Vapeur-Solide (VS). Les résultats expérimentaux obtenus ne nous permettent pas de trancher définitivement entre ces deux mécanismes de synthèse.

VII. Partie expérimentale : Description d'une expérience de référence pour la synthèse de nanocâbles SiC@SiO_2[1]

Une poudre formée d'un mélange équimolaire de silicium (1,30 g, Aldrich, 95 mesh) et d'oxyde de silicium (2,70 g, Fluka, purum) est placée dans une nacelle d'alumine. Cette nacelle est ensuite recouverte par un support de condensation en graphite (Carbone Lorraine C2120, total des impuretés : 11ppm) et introduite dans un four tubulaire. Une deuxième nacelle contenant du polypropylène (4,00 g, Aldrich, purum) est placée en amont de la nacelle contenant le silicium dans le sens du trajet du gaz vecteur. Le four a été préalablement dégazé sous vide à 500°C et les nacelles sont introduites sous contre-courant de gaz inerte. Après analyse du profil thermique du four, nous avons déterminé que la zone de chauffage s'étend sur 25 cm et que les deux nacelles sont donc placées à la même température.

La rampe de montée en température, la durée du palier ainsi que la vitesse de refroidissement sont contrôlées à l'aide d'un régulateur électronique. Des débitmètres permettent le contrôle des débits de gaz en entrée de four. Dans l'expérience de référence, le four est chauffé sous balayage d'argon (Argon, alphagaz 2, débit=10mL.mn^{-1}) jusqu'à 1400°C (vitesse de chauffe 400°C.h^{-1}) et maintenu 10h à cette température T. Le four revient ensuite à la température ambiante en 4 heures. En fin d'expérience, une masse d'environ 250 mg d'un solide de couleur bleu - vert est collectée sur le disque de condensation.

[1] *NB. Comme nous n'avons aucune donnée précise sur la toxicité éventuelle de ces nano-objets, des précautions sont systématiquement prises concernant la manipulation des nanofils (port de gants, masque…)*

Chapitre III

Modification Chimique et Structurale des Nanofils à base de SiC

Sommaire

I. Introduction……107

II. Des nanofils de SiC aux nanocâbles multifonctionnels……108

II.1. Nanocâbles à base de SiC et de BN……..… 108

a) Etat de l'art dans le domaine des nanofils à base de SiC et BN……..… **108**

b) Synthèse directe de NCs SiC@BN…….....……**110**

c) Synthèse indirecte de NCs SiC@BN…….....……**117**

d) Conclusion sur la synthèse des nanofils à base de BN et de SiC…… **122**

II.2. Nanocâbles à base de SiC et de ZnO……123

III. Modification structurale des nanofils à base de SiC lors de traitement thermique sous atmosphère contrôlée……...…128

III.1. Oxydation à haute température des NCs SiC@C…….....… 128

III.2 Comportement des NCs SiC@SiO_2 à haute température sous atmosphère d'azote……...135

III.3. Comportement des NFs SiC sous ammoniac à haute température : formation de nanorods de Si_3N_4……...…138

III.4. Comportement des Nanocâbles SiC@SiO_2 sous argon à haute température……141

III.5. Comportement des NCs SiC@C sous argon à haute température…..…144

IV. Conclusion……...… 148

V. Partie expérimentale……..……149

V.1. Synthèse directe de NCs SiC@BN…….....…149

V.2. Synthèse indirecte de NCs SiC@BN…….....… 149

V.3. Nanocâbles à base de SiC et de ZnO……150

V.4. Oxydation à haute température des NCs SiC@C……...…151

V.5. Comportement des NCs SiC@SiO_2 à haute température sous atmosphère d'azote, synthèse de nano-"colliers de perle" SiC@SiO_2……..…151

V.6. Comportement des NFs SiC sous ammoniac à haute température : formation de nanorods de Si_3N_4……..…… 151

V.7. Comportement des NFs SiC sous argon à haute température……...…151

V.8. Comportement des NCs SiC@C sous argon à haute température…...… 152

I. Introduction

Compte tenu des propriétés intrinsèques du carbure de silicium, la nouvelle méthode de synthèse de nanofils SiC présentée dans le chapitre précédent ouvre des perspectives nouvelles en matière d'applications. Ces nanomatériaux pourraient par exemple représenter une alternative intéressante aux nanotubes de carbone comme agents de renforcement dans les matériaux composites, notamment pour les applications haute température sous atmosphère oxydante. Dans ce contexte, la possibilité de générer, pendant la croissance et de façon sélective, un revêtement de carbone turbostratique à la surface des nanofils de SiC est un premier résultat intéressant, car ce dernier serait susceptible de jouer le rôle d'interphase dans des composites à matrice céramique renforcés par des nanofils.

Dans la première partie de ce chapitre, le premier challenge que nous nous sommes fixé est de déterminer s'il est possible de dépasser le cadre de la synthèse de nanocâble SiC@SiO_2 et SiC@C pour préparer des matériaux plus complexes de type nanocomposite 1D multifonctionnel. Pour cela, nous avons choisi deux exemples complémentaires : (1) la formation d'un revêtement de nitrure de bore, BN, en surface des nanofils de SiC. Cette étude est motivée par le fait que BN est un matériau de choix à la fois pour la réalisation d'interphase dans les composites à matrice céramique compte tenu de sa structure lamellaire déviant les fissures, mais également pour ses propriétés d'absorption dans le domaine des micro-ondes et les applications militaires qui en découlent en terme de furtivité ; (2) la formation d'un dépôt d'oxyde de zinc, ZnO, matériau fonctionnel par excellence qui trouve des applications dans les domaines de l'énergie, de l'environnement et de l'optoélectronique (photovoltaïque, dépollution, capteur, diode laser, etc.).

Une possible utilisation des nanofils à des températures élevées et sous des atmosphères variées requiert une connaissance du comportement de ces matériaux dans ces conditions extrêmes. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous intéresserons donc au comportement des nanofils à base de SiC à haute température et sous différentes atmosphères (oxydante, azotée et inerte), et aux modifications chimiques, structurales et/ou morphologiques qui résultent de ces traitements thermiques.

II. Des nanofils de SiC aux nanocâbles multifonctionnels

II.1. Nanocâbles à base de SiC et de BN

a) Etat de l'art dans le domaine des nanofils à base de SiC et BN

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux nanocâbles à base de carbure de silicium et de nitrure de bore. La littérature scientifique contient quelques exemples de nanomatériaux de ce type. Un travail de thèse réalisé au LMI a montré la possibilité de générer *in situ* des revêtements de BN autour de nanofibres de SiC et Si_3N_4, par traitement thermique d'un mélange de poudres de BN amorphe et de SiC [109,149]. Par ailleurs, W. Han *et al.* [179] ont également préparé en 1999 des nanocâbles SiC@BN par une méthode de type "*templating chimique*" à partir de nanotubes de carbone pyrolysés à 1500°C sous diazote en présence de $Si_{(s)}$, $SiO_{2\,(s)}$ et de $B_2O_{3\,(s)}$. Ils ont envisagé la suite de réactions suivantes mais sans pouvoir justifier convenablement la structure concentrique des nanomatériaux formés :

$$B_2O_3 + 3\,C\,(\text{nanotubes}) + N_2 \longrightarrow 2\,BN\,(\text{nanotubes}) + 3\,CO$$

$$SiO_2 + Si \longrightarrow 2\,SiO_{(g)}$$

$$SiO + CO \longrightarrow SiC\,(\text{nanofibres}) + CO_2$$

$$SiO + 2\,C\,(\text{nanotubes}) \longrightarrow SiC\,(\text{nanofibres}) + 3\,CO$$

Zhang *et al.* [120] ont décrit en 1998 la synthèse de nanocâbles de type $SiC@SiO_2@BN$ par ablation laser à partir d'une pastille compressée, formée d'un mélange de poudre de BN, C, SiO et Li_3N. En 2005, Jang *et al.* [180] ont réalisé la synthèse de nanocâbles SiC@BN à partir d'un réseau de nanofils de SiC, préparés par le procédé VLS sur un wafer de silicium. Selon leur procédé, un mélange de poudre de B et B_2O_3 est activé par "*ball-milling*" pendant 20h, puis pyrolysé à 1200°C sous ammoniac dans une nacelle recouverte par le wafer de silicium contenant les nanofils. Les nanocâbles résultants présentent autour d'un cœur de SiC cubique un revêtement de BN polycristallin qui confère aux nanocâbles un aspect épineux ("thorn-like nanostructures") (figure III.1).

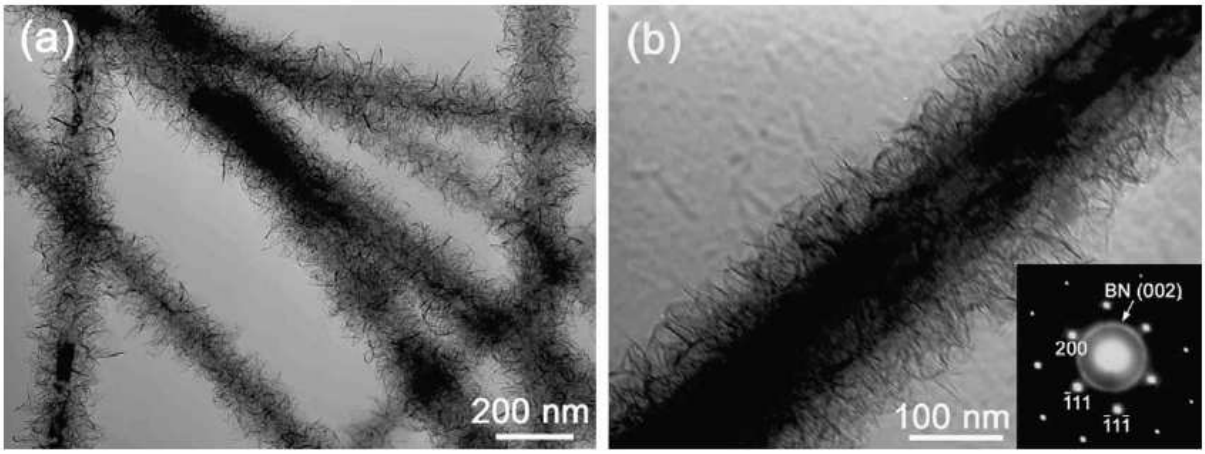


Figure III.1 : Image MET des nanocâbles "épineux" obtenus par Jang *et al.* [180] à partir d'un réseau de nanofils de SiC.

En 2002, Tang *et al.* [181,182] ont publié une méthode de synthèse de nanocâbles SiC@BN selon un procédé de type VLS en utilisant des nanoparticules de Ni-C comme promoteurs. Les réactifs gazeux, $SiO_{(g)}$ et $B_2O_{2\,(g)}$, ont été générés *in situ* par la pyrolyse, à 1500°C et sous azote, d'un mélange de B et de SiO_2.

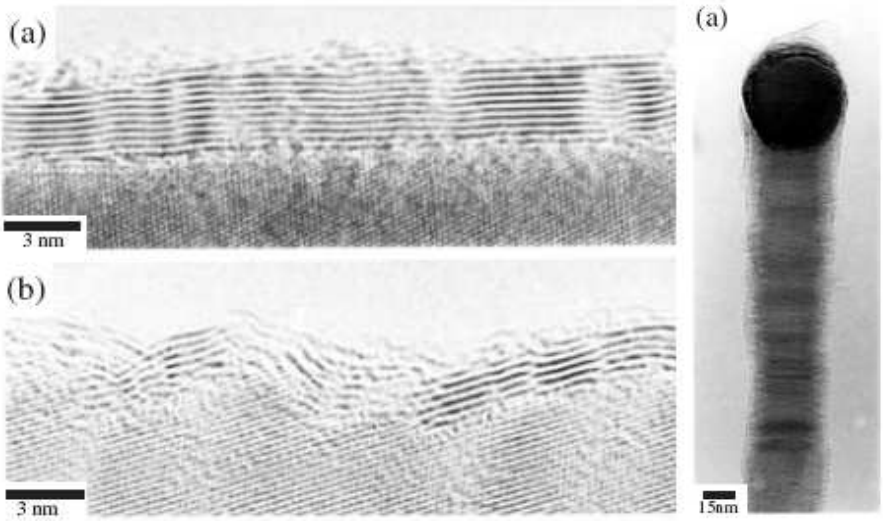


Figure III.2 : Images MET et METHR des nanocâbles SiC@BN préparés par Tang *et al.* selon un mécanisme de type VLS [182].

En 2005, le même groupe a décrit la synthèse de nanocâbles SiC@BN par traitement thermique d'un mélange de Si et In_2O_3 dans un creuset de nitrure de bore à 1600°C et sous atmosphère de $CH_{4\,(g)}$ [183]. Les nanocâbles obtenus présentent la particularité d'être ouvert et de ne pas présenter de continuité atomique entre le revêtement et le cœur, avec la présence de cavité entre ces deux constituants du nanocâble (Figure III.3).

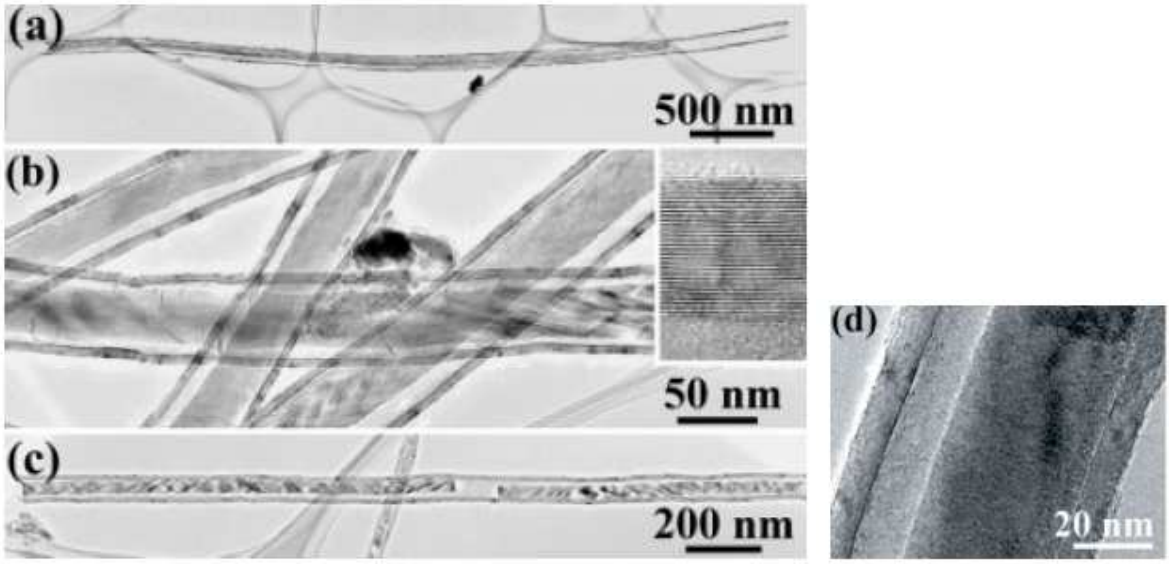


Figure III.3 : Image MET et METHR des nanocâbles SiC@BN obtenus par le groupe de Bando par traitement thermique d'un mélange de Si et In_2O_3 dans un creuset de BN [183].

Les auteurs ont précisé que le mécanisme de formation n'était pas encore parfaitement compris. Ils ont suggéré une première étape d'oxydation du Si en $SiO_{(g)}$ qui pourrait permettre la formation de nanocâbles $SiC@SiO_x$ par réaction avec le méthane, $CH_{4\,(g)}$. Par ailleurs, le BN pourrait être oxydé en B_2O_3 par le dioxygène généré par la décomposition de In_2O_3. L'azote libéré pourrait permettre, selon les auteurs, une (re)formation de BN en présence du carbone généré par le craquage de CH_4, selon la réaction suivante :

$$B_2O_3 + N_2 + 3\,C \longrightarrow 2\,BN + 3\,CO$$

Le BN pourrait s'être formé à la surface de nanocâbles $SiC@SiO_x$ pour donner des nanocâbles $SiC@SiO_x@BN$. Dans une dernière étape, les auteurs ont suggéré une évaporation de la couche intermédiaire de silice pour conduire aux nanocâbles à cœur discontinu décrit précédemment.

b) Synthèse directe de NCs SiC@BN

Afin d'essayer de construire des nanocomposites 1D d'architecture différente (SiC@BN) et avec un coût de fabrication très bas, nous avons décidé de substituer la poudre de silice par une poudre d'acide borique. L'acide borique, H_3BO_3, est connu pour subir une réaction de déshydratation à partir de 175°C pour donner de l'oxyde de bore, B_2O_3, selon l'équation :

$$2\,H_3BO_{3\,(s)} \longrightarrow B_2O_{3\,(s)} + 3\,H_2O_{(g)}$$

Nous avons préféré utiliser une source d'acide borique, solide pulvérulent, plutôt que de l'oxyde de bore, solide massif vitreux, car il est beaucoup plus facile expérimentalement de mélanger intimement les poudres d'acide borique et de silicium. La nacelle contenant le mélange de Si et H_3BO_3 est préalablement chauffée jusqu'à 175°C sous azote, avant d'être placée dans une configuration de type "croissance de nanofils", c'est-à-dire recouverte d'un support de condensation et en aval d'une nacelle contenant une source de carbone. Le mélange de B_2O_3 et Si a été choisi afin de générer à haute température des précurseurs gazeux de bore et de silicium, $SiO_{(g)}$ et $B_2O_{2\,(g)}$ selon l'équation suivante :

$$B_2O_{3\,(l)} + Si\,(s) \longrightarrow B_2O_{2\,(g)} + SiO_{(g)}$$

Par ailleurs, nous nous plaçons dans des conditions expérimentales (rapport massique des sources de carbone / silicium) correspondant à la synthèse de nanocâbles SiC@C, c'est-à-dire avec une atmosphère gazeuse riche en précurseurs carbonés. Nous avons choisi de plus d'opérer sous balayage d'azote et non d'argon, ce paramètre n'affectant pas la croissance des nanofils à base de SiC mais étant susceptible de favoriser la nitruration de l'oxyde de bore. Le détail du protocole expérimental est présenté dans la dernière partie de ce chapitre.

En fin d'expérience, une masse d'environ 500 mg d'un solide de couleur blanche est collectée sur la face interne du support de condensation. La première remarque est que la quantité de solide collectée est beaucoup plus importante que ce que nous avions l'habitude d'obtenir dans les conditions de croissance des nanocâbles SiC@C. Nous attribuons ce résultat à un accroissement de la cinétique de formation de $SiO_{(g)}$, qui peut être relié à un meilleur contact entre les grains de Si et l'oxyde de bore dont le point de ramollissement se situe autour de 550°C.

Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) enregistré sur l'échantillon brut montre la présence du carbure de silicium SiC cristallisé dans la phase cubique. L'analyse MEB (figure III.4) effectuée afin d'observer la morphologie de l'échantillon nous indique qu'il est entièrement constitué de nanofils entrelacés. Nous constatons immédiatement que les nanofils obtenus ne sont pas des nanocâbles SiC@C en raison de la morphologie spécifique de ces derniers (cf. figure II.15, page 71, chapitre II). Les diamètres de ces nanostructures sont homogènes de l'ordre de 50nm et leurs longueurs sont estimées à plus de 500 micromètres.

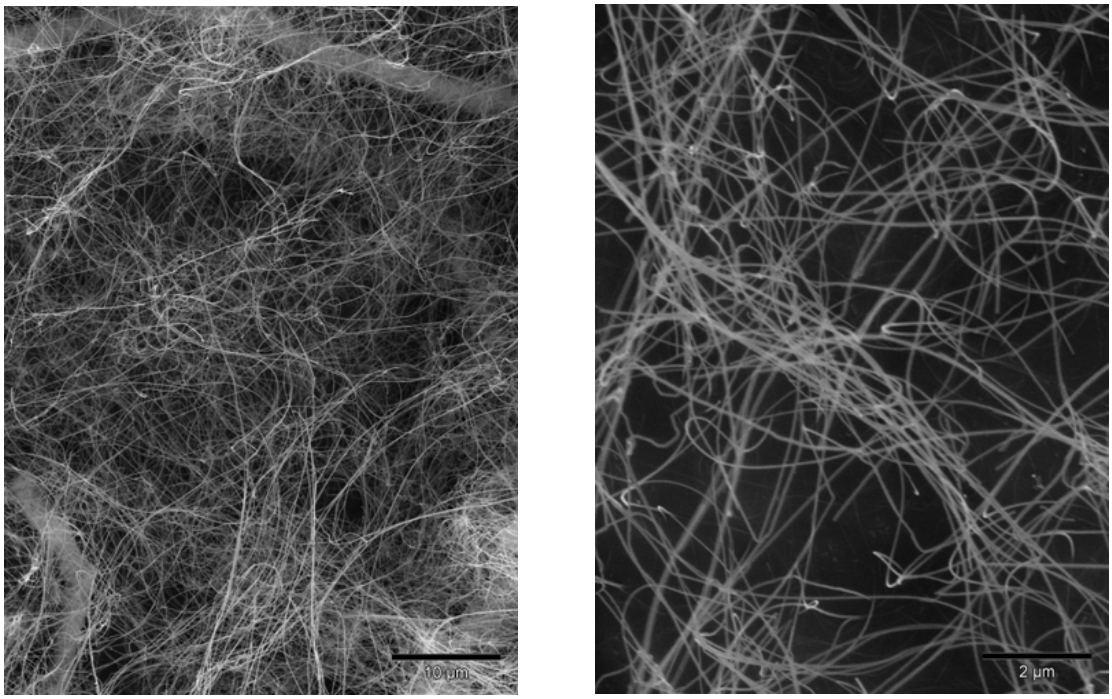


Figure III.4 : Image MEB des nanocâbles SiC@BN

L'observation par microscopie électronique en transmission réalisée sur cet échantillon a permis de confirmer que l'échantillon ne contient que des nanofils. Les diamètres ont été évalués entre 30 et 40 nm mais des nanofils encore plus fins (20 nm) ont pu être observés. Des analyses chimiques et structurales ont été réalisées lors de l'observation des nanofils par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR). La figure III.5 montre un cliché METHR d'un nanocâble. L'observation d'un grand nombre de nanocâbles a mis en évidence la présence systématique d'un dépôt de structure lamellaire (3 à 4 plans) et d'une épaisseur d'environ 1 nm, autour d'un cœur cristallin.

La transformée de Fourier (figure III.5b) a montré que le carbure de silicium présent au cœur du nanofil est cristallisé dans la phase cubique, β-SiC. La majorité des nanofils présentent un axe de croissance parallèle à la direction cristallographique [111]. De plus, le dépôt surfacique d'un nm d'épaisseur est composé de l'empilement de trois plans alignés selon l'axe de la nanofibre et séparés d'une distance de ~ 0,33 nm. Ce paramètre est en parfait accord avec la distance interplanaire dans le nitrure de bore hexagonal (0,333 nm) ou le carbone graphite (0,337 nm). La faible épaisseur de ce dépôt est la raison pour laquelle cette phase n'a pu être détectée lors de l'analyse par DRX de l'échantillon brut.

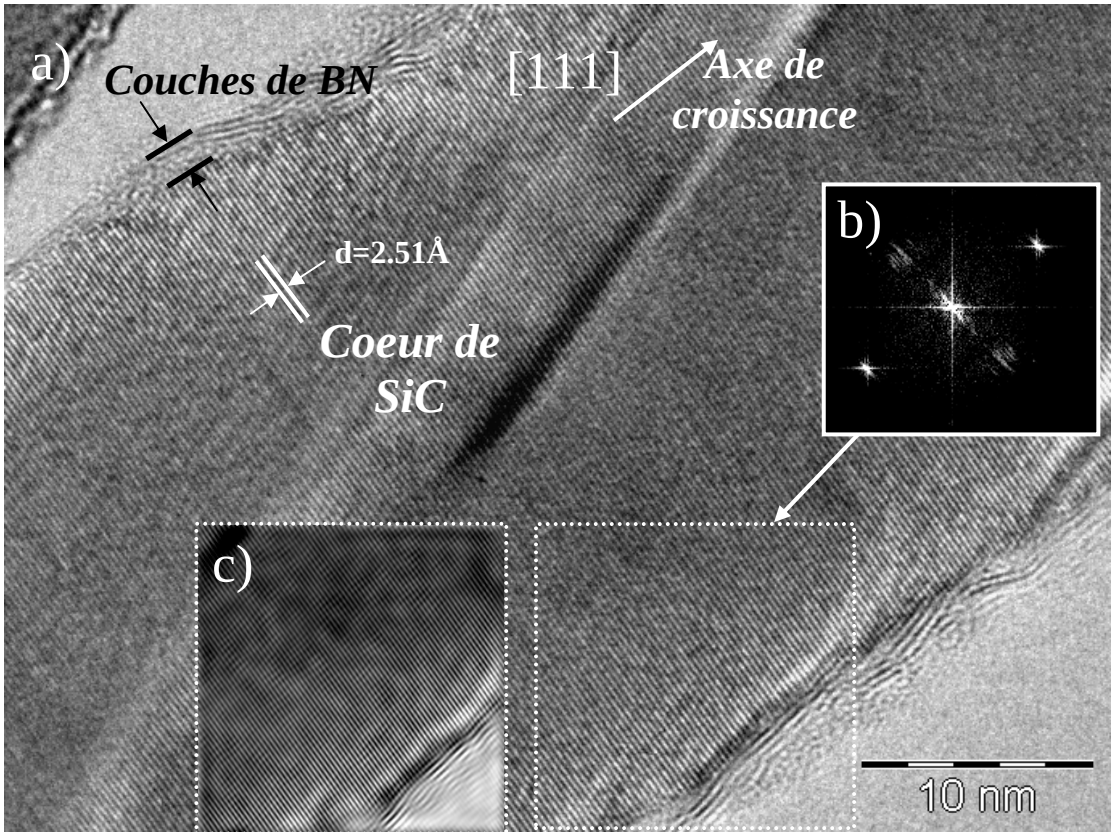


Figure III.5 : (a) Image de METHR d'un nanocâble de SiC@BN de 30 nm de diamètre (b) Transformée de Fourier effectuée sur la zone en pointillés blancs de l'image METHR. (c) Image reconstruite de la zone encadrée en pointillés blancs de l'image METHR montrant le cœur β-SiC et les feuillets graphitiques du BN.

Pour vérifier la nature chimique de ce dépôt, une analyse chimique a été réalisée par spectroscopie par perte d'énergie d'électrons, en effectuant un balayage régulier de la sonde d'analyse suivant un segment perpendiculaire à l'axe de croissance du nanocâble. Cette étude nous permet de déterminer l'évolution de la composition chimique du nanocâble suivant ce segment transversal. La figure III.6 montre la série des spectres de perte d'énergie d'électrons en fonction des positions successives de la sonde.

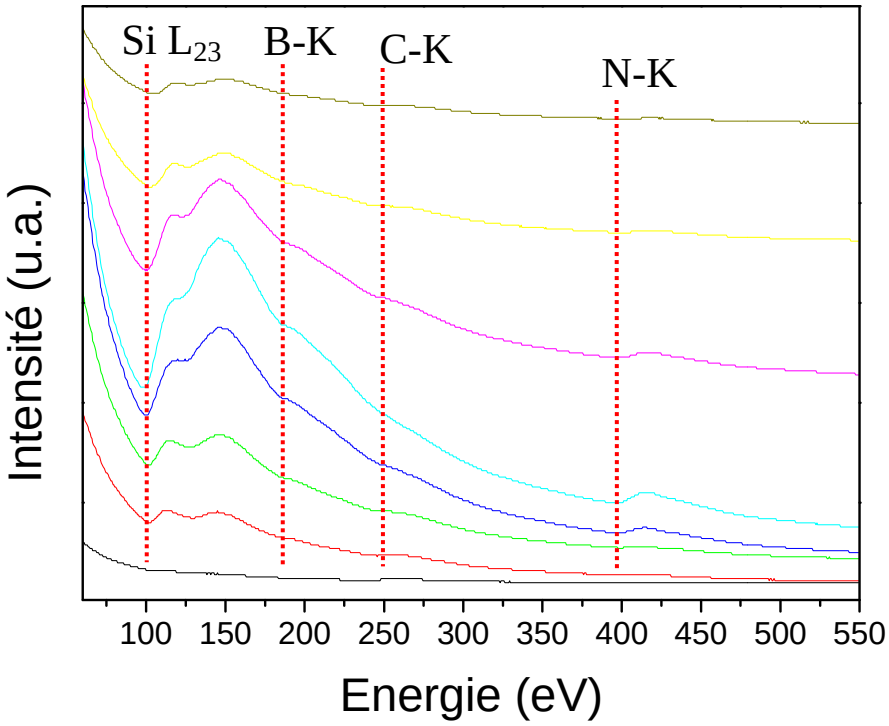


Figure III.6 : Spectres EELS des NCs SiC@BN

Sur tous les spectres, on note la présence du pic caractéristique du silicium (seuil Si L_{23} à 100 eV). Sur cet échantillon, il n'a pas été possible de discriminer la partie lamellaire de BN spécifiquement à la surface, même si les pics du bore (seuil à 188 eV) et de l'azote (seuil à 400 eV) ont été détectés sur une grande partie du nanocâble. Deux raisons peuvent être avancées : d'une part, la couche de BN n'a pas une épaisseur suffisante (quelques plans atomiques seulement) par rapport à la taille de la sonde (3 nm), et d'autre part, cette couche n'est pas parfaitement cristallisée. Au vu de l'ensemble des expériences de caractérisations réalisées sur ces nanofils, nous pouvons néanmoins en conclure que ces nanocâbles sont constitués de SiC et de BN.

Dans cette expérience, la formation de $SiO_{(g)}$ et de $B_2O_{2\,(g)}$ se fait conjointement par réaction entre Si et B_2O_3. Nous supposons que la première étape de notre procédé est la croissance de nanofibres de carbure de silicium. Cette hypothèse est confortée par le fait que le cœur de SiC possède des caractéristiques morphologiques tout à fait identiques à celles des nanocâbles SiC@C obtenus sans présence de bore. D'après le chapitre II, cette croissance peut être due à deux mécanismes de croissance de type OAG ou plus vraisemblablement VS. Dans ce contexte, les deux mécanismes suivants ont été envisagés pour expliquer la croissance des nanocâbles SiC@BN.

(i) Croissance d'une nanofibre de SiC non revêtue (mécanisme OAG ou VS) puis formation d'un dépôt de BN à partir de la phase gazeuse

Dans le chapitre 2, nous avions envisagé un mécanisme qui supposait la formation d'une nanofibre de SiC non revêtue par OAG ou plus vraisemblablement par VS, puis la formation dans un deuxième temps d'un dépôt surfacique de C ou SiO_2 autour du cœur de SiC. Ce dépôt provenait de la décomposition du précurseur présent en quantité la plus abondante dans le ciel réactionnel ($SiO_{(g)}$ ou $C_xH_{y\ (g)}$), décomposition qui pourrait être catalysée ou assistée par la surface du carbure de silicium. Cette hypothèse reste tout à fait valable dans le cas de figure qui nous intéresse ici, puisque $B_2O_{2\ (g)}$ est bien présent en quantité importante dans l'atmosphère réactionnelle. Nous suggérons donc que la formation du dépôt de BN cristallin s'est produite selon l'équation suivante qui met en jeu du diazote et un réducteur, $R_{(g)}$, qui est soit un dérivé hydrocarboné C_xH_y, soit CO, ou soit H_2 :

$$B_2O_{2\ (g)} + N_{2\ (g)} + 2\ R_{(g)} \longrightarrow 2\ BN_{(s)} + 2\ RO_{(g)}$$

L'ensemble du mécanisme de formation est résumé schématiquement sur la figure III.7.

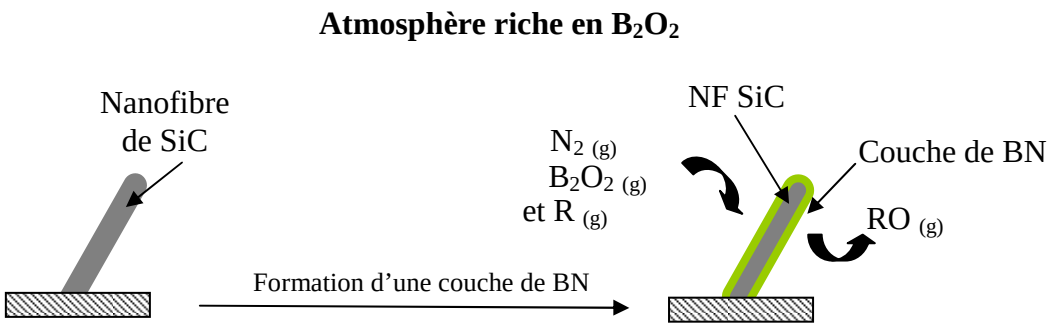


Figure III.7 : Représentation schématique de la croissance d'un nanocâble SiC@BN à partir d'une nanofibre SiC

(ii) Croissance d'une nanofibre de SiC revêtue par une phase oxyde de type $Si_xO_yC_zB_w$ puis évolution à haute température du dépôt amorphe en BN hexagonal (mécanisme OAG)

Une des applications industrielles de l'oxyde de bore est comme agent additif dans l'industrie du verre, B_2O_3 étant miscible à SiO_2 pour former des verres borosilicatés.[1] Dans ce

[1] A titre d'exemple, le PYREX, qui est une appellation commerciale de verre de type borosilicate et qui présente l'avantage d'offrir de faible coefficient de dilatation thermique, est principalement constitué de silice (80%) et d'oxyde de bore (13%)

contexte et dans l'hypothèse d'un mécanisme de type OAG, nous pouvons supposer que la phase oxyde nanostructurée, qui sert d'amorceur à la croissance des nanofils SiC, est riche en bore en raison de la présence de $B_2O_{2\ (g)}$ dans le ciel réactionnel. La formation de cette phase amorphe de type $Si_xO_yC_zB_w$ résulterait donc de la réaction simultanée de $SiO_{(g)}$ et $B_2O_{2\ (g)}$ sur le corail de nanoparticules de carbone, comme illustré par la figure III.8. Dans un deuxième temps, et conformément à ce que nous avions proposé pour la croissance des nanocâbles SiC@C et SiC@SiO_2 dans le chapitre II, nous pouvons supposer que la nanofibre de SiC formée entraîne une fraction de la phase amorphe au fur et à mesure de sa croissance. Dans une dernière étape, ce revêtement amorphe réagit avec des réducteurs présents dans la phase gazeuse ($CO_{(g)}$, $H_{2\ (g)}$, $C_xH_{y\ (g)}$, etc.) en présence de $N_{2\ (g)}$ pour former un revêtement de BN, par élimination d'espèces gazeuses de type SiO, CO_2 et/ou H_2O.

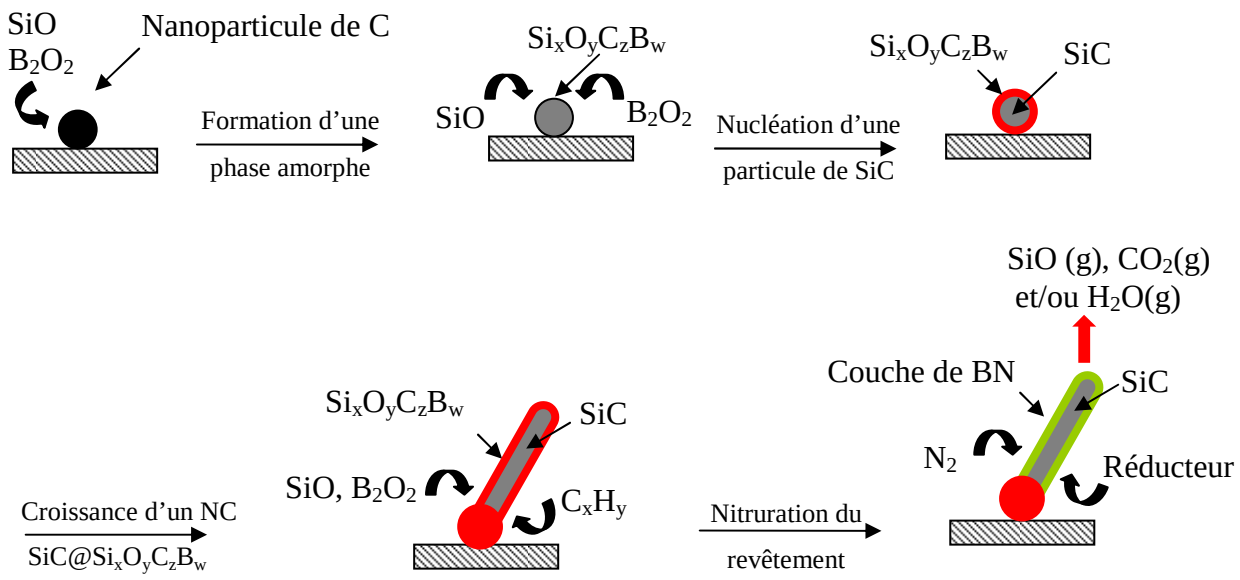


Figure III.8 : Représentation schématique de la croissance d'une nanocâble SiC@BN selon un mécanisme OAG

Le premier mécanisme proposé (croissance d'une nanofibre SiC par VS puis formation d'un revêtement de BN à partir de la phase gazeuse) nous semble le plus probable. La formation d'une nanofibre SiC de cœur non revêtue par un mécanisme VS est en effet privilégiée d'après le chapitre II. De plus, nous n'avons jamais observé de domaine oxyde résiduel dans la couche en surface des nanofils, ce qui laisse supposer qu'elle s'est formée directement à partir de la phase gazeuse.

c) Synthèse indirecte de NCs SiC@BN

Afin d'essayer de recueillir des résultats expérimentaux nous permettant de trancher entre les différents mécanismes de croissance proposés dans les parties précédentes, nous nous sommes intéressés à la synthèse indirecte, c'est à dire en deux étapes, de nanocâbles SiC@BN. Pour cela, nous nous sommes inspirés de l'expérience de Jang *et al.* [180] qui ont synthétisé en 2005 des nanocâbles SiC@BN à partir de nanofils de SiC préparés par VLS et disposés sous une nacelle contenant un mélange équimolaire de bore, B, et d'oxyde bore, B_2O_3. L'expérience est conduite sous NH_3 à 1200°C. La couche de BN obtenue par Jang *et al.* est de mauvaise qualité cristalline et confère une morphologie particulière aux nanocâbles, qualifiés alors d'épineux ("thorn-like BN NSs", cf. Figure III.1 page 109). Dans l'expérience de Jang *et al.*, la nacelle contenant un mélange équimolaire de bore, B, et d'oxyde bore, B_2O_3 va conduire à la formation de $B_2O_{2\,(g)}$ selon l'équation :

$$B\,(s) \;+\; B_2O_3\,(s) \longrightarrow 2\,B_2O_2\,(g)$$

L'utilisation de NH_3 comme gaz vecteur leur permet d'obtenir une phase gazeuse à la fois réductrice et azotée. L'ammoniac avait également été employé par Economy *et al.* [184] pour la nitruration de fibres d'oxyde de bore en fibres de BN. Ce sont donc des conditions expérimentales similaires que nous avons employées.

Comme mentionné précédemment, pour des questions de commodité expérimentale, nous plaçons de la poudre d'acide borique mélangée intimement à une poudre de bore dans une nacelle, que nous déshydratons sous atmosphère inerte à 175°C. Dans un deuxième temps, cette nacelle contenant la source de bore est recouverte par un buvard constitué de nanofibres de SiC entremêlées. Ce dernier est préparé selon la méthode décrite au chapitre II avec des proportions de polypropylène et SiO de telle sorte à ce que le dépôt surfacique de silice soit le moins épais possible (2 à 3 nm d'épaisseur). De plus et comme mentionné dans la partie expérimentale de ce chapitre, toute trace de silice à la surface du réseau de nanofils de SiC a été éliminée par un traitement par $HF_{aq.}$ (48%) préalablement à son utilisation comme support pour la croissance des nanocâbles SiC@BN.

Après 5 heures de chauffage à 1200°C sous balayage d'ammoniac, le buvard est récupéré à la surface de la nacelle et analysé par DRX, MEB et MET. Le spectre de diffraction des rayons X enregistré sur cet échantillon montre uniquement la présence du carbure de silicium SiC bien cristallisé.

L'analyse MEB effectuée afin d'observer la morphologie de l'échantillon ne permet de détecter aucune différence avec les NFs du départ. L'échantillon est toujours constitué des nanostructures 1D entrelacées. Aucune structure en épine ("thorn-like NSs"), telle que celle décrite par Jang *et al.* dans des conditions similaires [180], n'a été observée dans l'échantillon.

L'analyse par microscopie électronique en transmission en mode conventionnel réalisée sur cet échantillon a permis de confirmer que l'échantillon ne contient que des nanofils. Les diamètres ont été évalués entre 30 et 40 nm, soit globalement du même ordre de grandeur qu'avant l'expérience. Une observation par METHR a révélé la présence d'un revêtement lamellaire d'environ 2 nm d'épaisseur sur toute la longueur des NFs. La figure III.9 présente un cliché METHR d'un nanocâble.

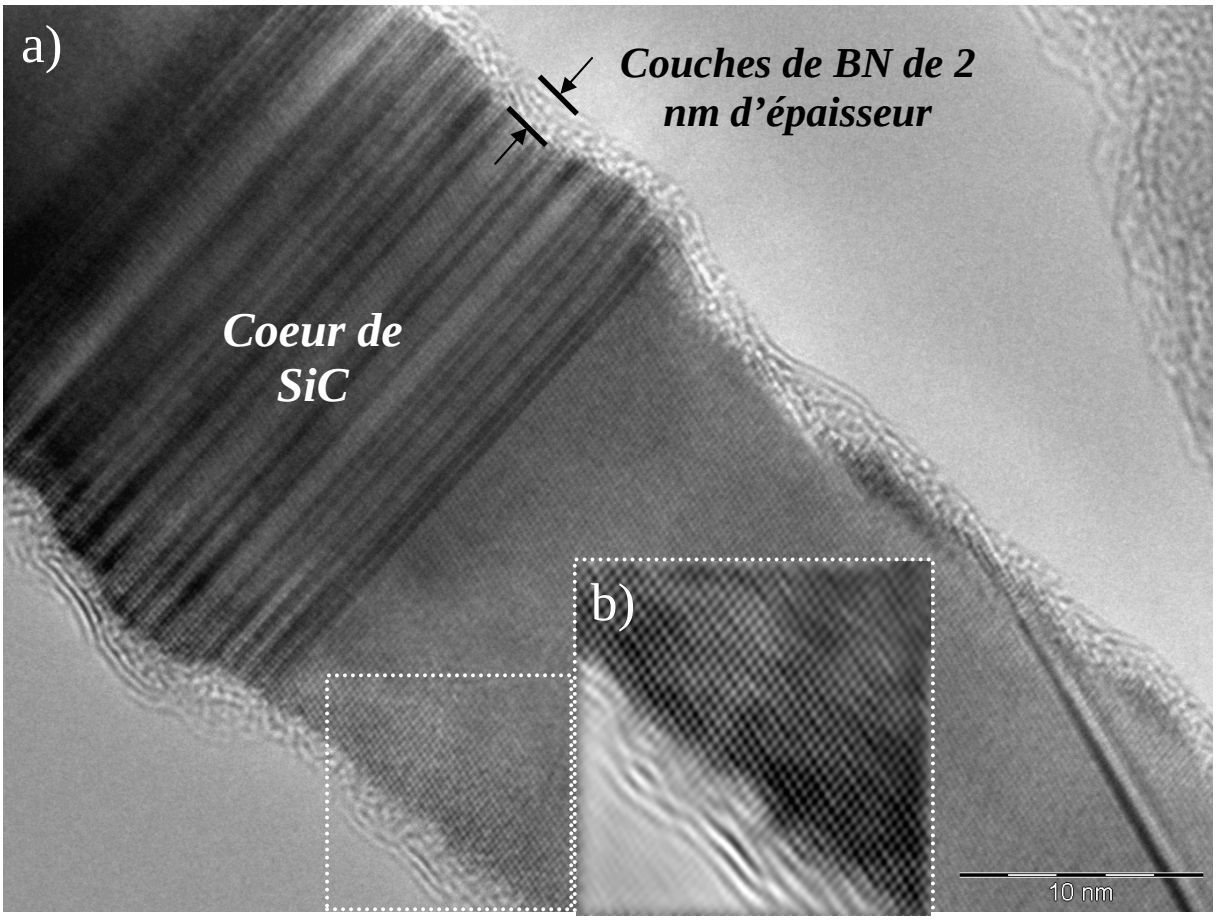


Figure III.9 : (a) Image de METHR d'un nanocâble de SiC@BN de 20 nm de diamètre (b) Image reconstruite de la zone encadrée en pointillés blancs de l'image METHR montrant le cœur β-SiC et les feuillets graphitiques du BN.

L'analyse chimique par spectroscopie par perte d'énergie électronique a révélé une parfaite similitude avec les nanocâbles présentés dans la partie précédente. Sur les spectres correspondant au dépôt graphitique, seuls les pics caractéristiques du bore (seuil à 188 eV) et de l'azote (seuil à 400 eV) ont été détectés. Par contre, le spectre correspondant au cœur de la nanofibre contient les pics du silicium et du carbone. De plus, il est intéressant d'observer sur l'image METHR (Figure III.9) que le revêtement de BN présente un degré de cristallisation légèrement moins important que celui des nanocâbles obtenus par synthèse directe (Figure III.5, page 113), ce que nous pouvons attribuer à une température de synthèse plus basse. Cette hypothèse est confortée par les températures habituellement employées pour la cristallisation de *h*-BN (autour de 1800°C) [185].

Concernant le mécanisme de croissance, nous savons qu'à haute température $B_2O_{2\ (g)}$ est généré dans l'atmosphère réactionnelle. Nous savons par ailleurs que l'oxyde de bore peut être nitruré par l'ammoniac, sous forme moléculaire $NH_{3\ (g)}$ ou plus vraisemblablement dissocié $N_{2\ (g)}$ et $H_{2\ (g)}$, pour donner du nitrure de bore. D'après les résultats des analyses chimiques et structurales, cette réaction s'est produite spécifiquement et de façon homogène sur la surface des nanofils de SiC, démontrant ainsi le rôle de promoteur ou de catalyseur de la surface de ce matériau pour la formation de BN. A l'échelle atomique, nous suggérons que ce mécanisme implique la formation de liaisons *Si-O-B* à la surface des nanofils, permettant ainsi la localisation de la réaction de synthèse de BN à la surface des fils. Le mécanisme réactionnel est représenté schématiquement sur la figure II10.

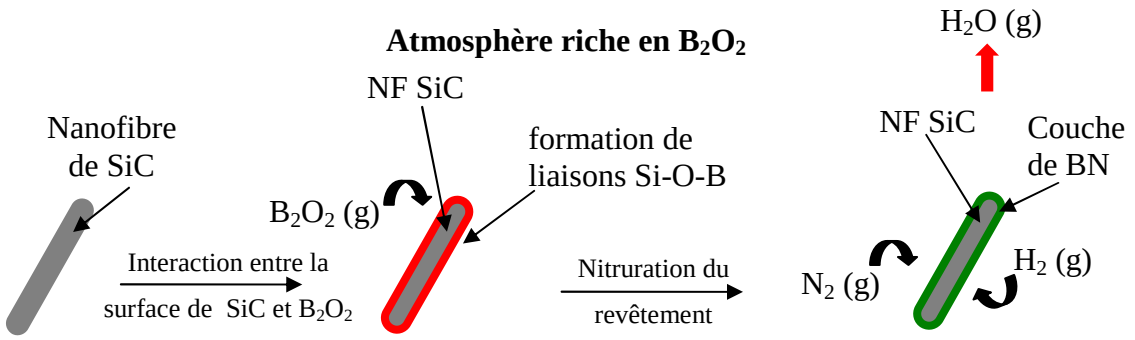


Figure III.10 : Représentation schématique de la croissance de la formation d'un nanocâble SiC@BN à partir d'une nanofibre SiC

Afin de confirmer le mécanisme de formation proposé ci-dessus, nous avons réalisé la même expérience mais en augmentant la durée du palier à 1200°C. Après 30 heures de palier

à 1200°C, le buvard de nanofils est récupéré. Les figures III.11 et III.12 présentent des clichés MET et METHR des nanofils obtenus.

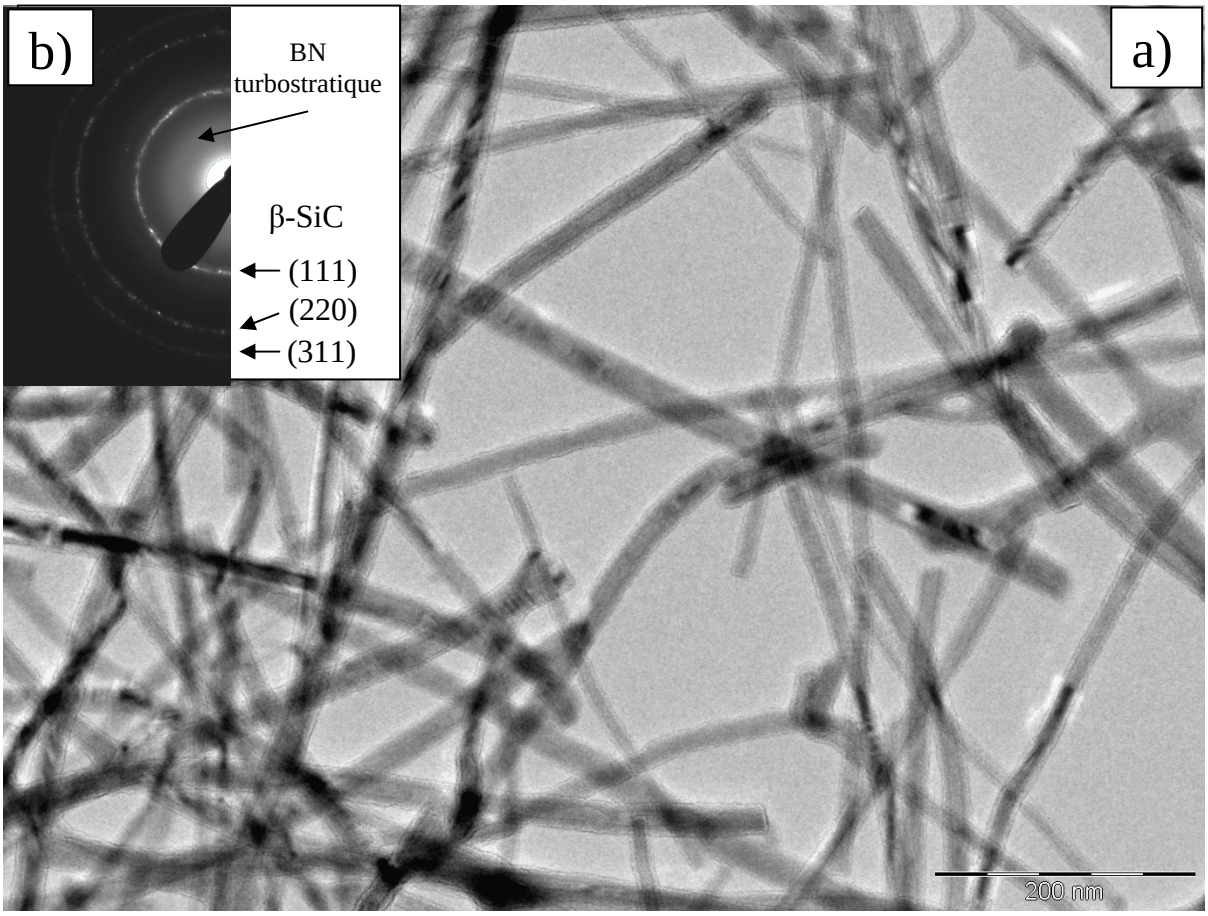


Figure III.11 : (a) Clichés de MET en mode conventionnel des nanofils de SiC@BN (b) Diagramme de diffraction effectué sur un large zone de l'échantillon.

Un revêtement est systématiquement observé à la surface des nanofils. La figure III.11a enregistrée en mode conventionnel illustre l'homogénéité de ce revêtement en terme d'épaisseur (~8 nm). Nous pouvons aussi remarquer que le cœur est cristallin et présente des zones de forte densité de fautes d'empilement. La figure III.12 montre très clairement que le revêtement est composé d'une zone mal organisée (au contact du cœur) et d'une zone cristallisée en périphérie.

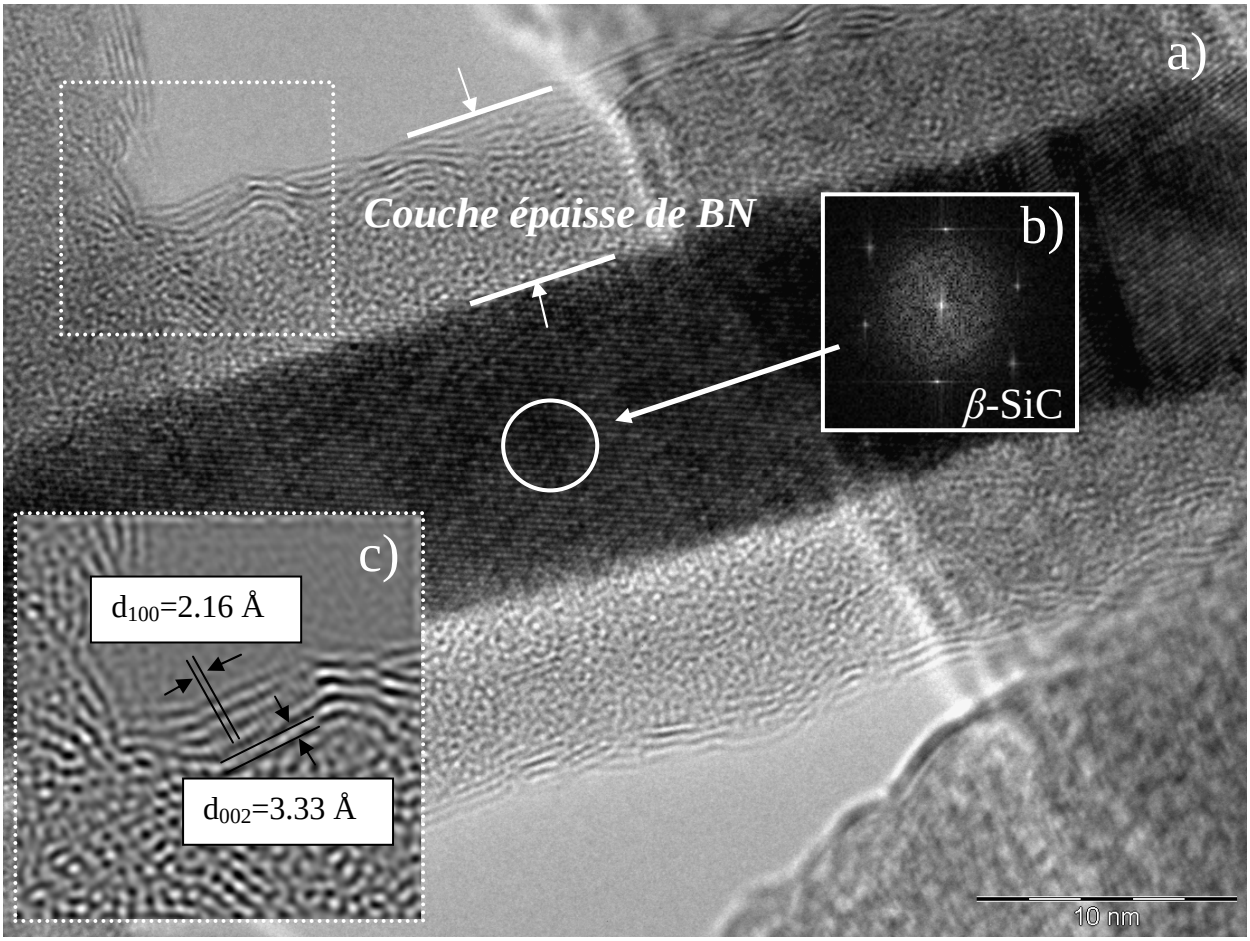


Figure III.12 : (a) Image de METHR d'un nanocâble de SiC@BN (b) Transformée de Fourier effectuée sur le cœur de β-SiC. (c) Image reconstruite de la zone encadrée en pointillés blancs de l'image METHR montrant les feuillets graphitiques du BN.

Les analyses structurales ont révélé que le cœur est toujours formé de la phase cubique du SiC. Pour le revêtement, la zone périphérique est constituée de 3 à 4 plans de BN alignés selon une direction parallèle à l'axe de croissance de la nanofibre. Pour la zone intermédiaire, également constituée de BN, nous pouvons la qualifier de globalement turbostratique car même si elle semble amorphe sur la figure III.12, quelques domaines nanométriques de *h*-BN ont été détectés, mais ils ne sont pas résolus sur l'image de la figure III.12 car orientés de façon aléatoire par rapport à l'axe de la NF. Ce gradient de degré de cristallisation entre le cœur et la périphérie du revêtement de BN a déjà été observé par notre groupe sur des nanocâbles SiC@BN préparés selon un autre procédé [109,149]. Nous attribuons ce gradient à une cinétique de cristallisation qui s'opère différemment pour le BN entre la périphérie et le cœur du fil, probablement en raison d'interaction surface / flux gazeux.

Ce résultat est très important car il permet de démontrer expérimentalement que la synthèse d'une couche de composition chimique BN et la cristallisation de cette couche sont deux étapes discontinues du procédé de fabrication du revêtement de nitrure de bore à la surface des nanofils.

d) Conclusion sur la synthèse des nanofils à base de BN et de SiC

Nous avons montré que nous étions capables de synthétiser en une étape des nanocâbles SiC@BN. D'autre part, un revêtement de BN d'épaisseur modulable peut également être formé à la surface de nanofibres de SiC. Nous avons donc démontré la faisabilité de la synthèse, à grande échelle et avec des coûts réduits, de ces nanocâbles qui sont d'un intérêt important en vue d'une intégration dans des composites thermostructuraux nanorenforcés.

Par ailleurs, la confrontation des différentes expériences a permis de dégager un certain nombre de résultats concernant la modification de surface du SiC par BN :

- La surface de SiC joue le rôle de promoteur ou de catalyseur pour la formation du dépôt de BN, sans doute via la formation de liaisons *Si-O-B* en surface des nanofils.
- La synthèse et la cristallisation du dépôt de BN sont deux étapes discontinues du procédé d'élaboration du revêtement.
- Même si une croissance simultanée des deux matériaux ne peut pas être complètement exclue, la synthèse indirecte de NCs SiC@BN tend à prouver que le revêtement de BN est synthétisé post-croissance des nanofibres SiC de cœur.

II.2. Nanocâbles à base de SiC et de ZnO

Après l'élaboration de nanocâbles pour des applications mécaniques (thermostructurales), le challenge que nous nous sommes fixés dans cette partie est la synthèse de nanocâbles multifonctionnels, susceptibles de combiner les performances mécaniques du SiC à la propriété spécifique d'un matériau fonctionnel. Il est ainsi possible d'imaginer que le nanocomposite résultant puisse servir d'élément de base pour la construction d'un nanocapteur ou d'un nanosystème électro-mécanique (Nano-Electro-Mechanical Systems, NEMS). Afin de démontrer la faisabilité de l'élaboration de nanocâbles multifonctionnels, nous avons arbitrairement choisi de recouvrir un nanofil à base de SiC par de l'oxyde de zinc, ZnO. Ce dernier présente en effet des caractéristiques optiques et électroniques qui laissent envisager des applications dans des domaines industriels variés. Par exemple, le gap élevé de ZnO (3.37 eV, gap direct) lui permet de générer/absorber de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet (UV) à température ambiante. Cette propriété lui confère un grand nombre d'applications dans de nombreux secteurs tels que la cosmétique (crème anti-UV), l'énergie (cellule photovoltaïque), l'environnement (dépollution avec l'oxydation de polluant) ou l'optoélectronique (nanolaser UV). La stratégie que nous avons envisagée pour atteindre cet objectif est l'imprégnation d'un buvard de nanofils à base de SiC dans une solution de précurseur de ZnO.

Pour la synthèse de la solution de précurseur à base de ZnO, nous avons utilisé un mode opératoire extrêmement simple décrit dans la littérature et permettant de préparer des nanoparticules de ZnO de très faibles dimensions [186]. Ce procédé consiste en la préparation à basse température d'une suspension d'acétate de zinc, $Zn(OAc)_2$, dans l'éthanol. Après addition au goutte à goutte d'une solution de KOH dans l'éthanol, la solution de précurseur devient limpide. Un feutre de nanofibres de SiC, préparé selon la méthode décrite au chapitre II et lavé avec une solution de $HF_{aq.}$ afin d'éliminer toute trace de silice en surface, est alors immergé à 0°C dans la solution de précurseur. Le feutre est ensuite séché à l'air pendant 48H à température ambiante. L'échantillon obtenu est observé par MEB (Figure III.13).

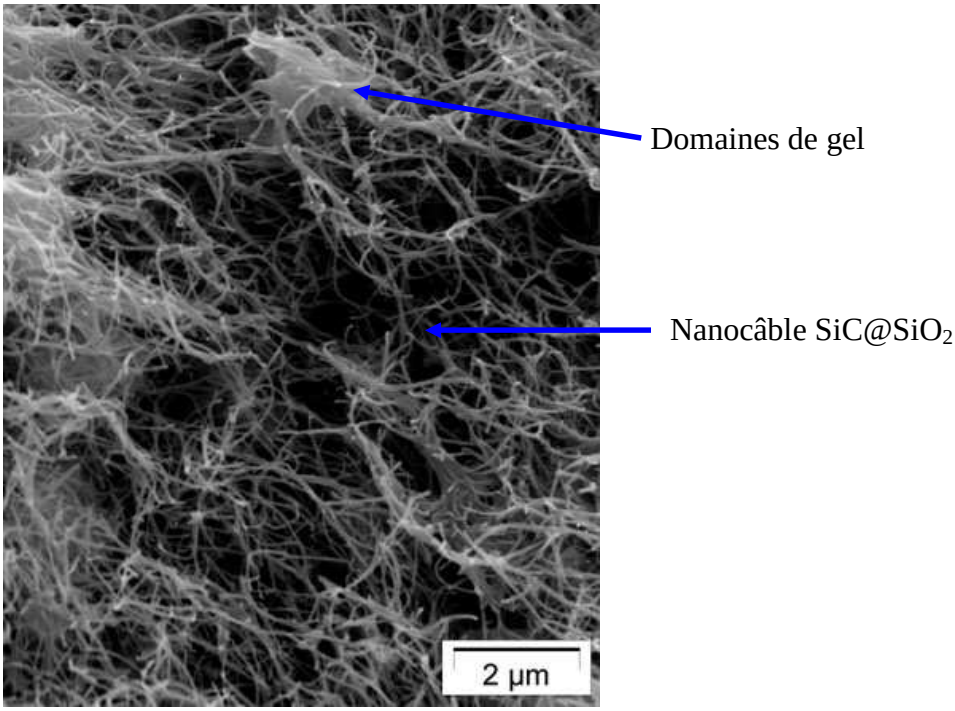


Figure III.13 : Image MEB des nanofibres SiC imprégnées par un sol de ZnO

La figure III.13 montre clairement que des domaines de gel sont inclus aléatoirement dans le réseau de nanofibres entrelacées. Ceci tend à soutenir l'hypothèse qu'il n'y a aucune interaction entre le sol de ZnO et le réseau de nanofibres SiC. Ce résultat doit être relié à la faible affinité de SiC avec la solution d'éthanol. Afin de remédier à cet inconvénient, une expérience en tout point semblable a été réalisée avec un réseau de nanocâbles SiC@SiO_2.

Un échantillon de nanocâbles SiC@SiO_2 a donc été préalablement préparé selon la méthode décrite au chapitre 2. De la même manière, nous avons simplement immergé le réseau de nanocâbles dans la solution de précurseurs à 0°C pendant 1 minute. Le feutre est ensuite séché à l'air pendant 48H à température ambiante. L'échantillon obtenu est ensuite chauffé sous Argon (pour éviter l'oxydation complète du carbure de silicium) jusqu'à 200°C, 400°C et 600 ^{o}C. Un palier de 2h est réalisé à la température finale.

Une analyse par diffraction de rayons X a été entreprise sur une série d'échantillons bruts, puis chauffés à 200°C, 400°C et 600°C. Les différents clichés de diffraction sont notés respectivement de (a) à (c) sur la figure III.14.

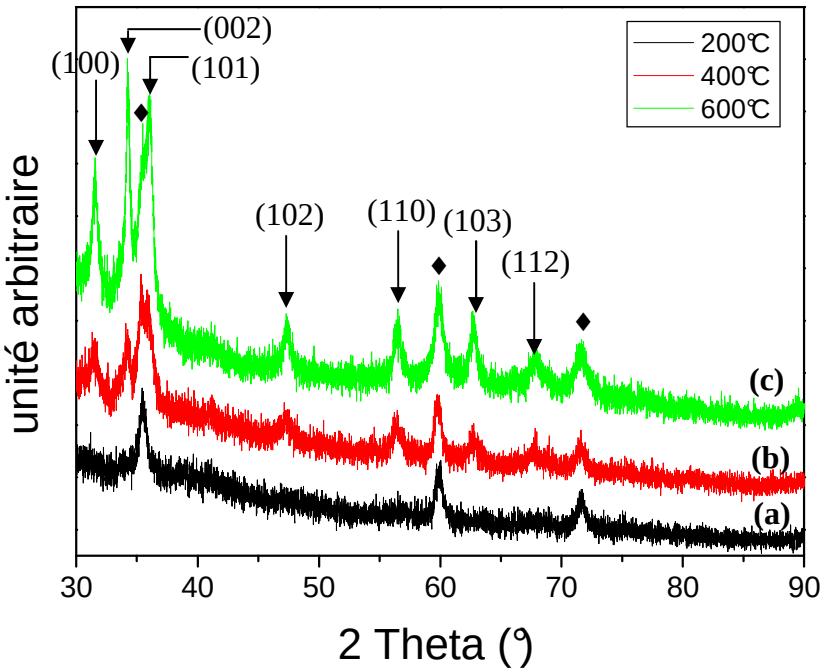


Figure III.14 : (a)-Clichés de diffraction du produit chauffé à 200°C,(b)-chauffé à 400°C, et (c)-chauffé à 600°C. Les pics caractéristiques de l'oxyde de zinc de type "wurtzite" sont annotés sur la figure. Les pics notés ♦ correspondent au carbure de silicium cubique.

Le cliché de DRX de la figure III.14 illustre très clairement la cristallisation progressive entre 200°C et 600°C de la phase "wurtzite" de l'oxyde de zinc avec l'apparition puis l'affinement des pics caractéristiques de cette phase.

Une analyse MEB a été réalisée. La figure III.15 montre une image MEB du produit traité à 600°C.

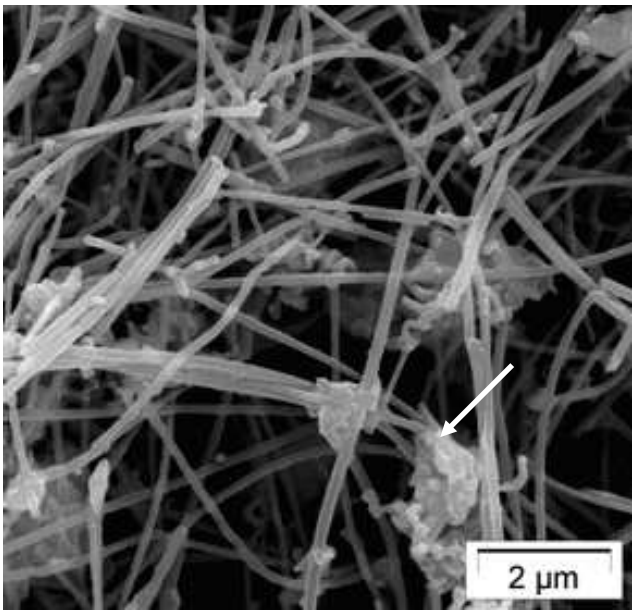


Figure III.15 : Image MEB du produit brut après traitement thermique à 600°C

Comme illustré par la figure III.15, le produit brut obtenu est toujours constitué de nanostructures entrelacées. On ne remarque pas de différence notable sur le diamètre moyen des nanostructures, il est ainsi difficile de conclure sur la présence ou non d'un revêtement à la surface des fils. On peut néanmoins remarquer la présence de particules (figure III.15, flèche blanche) qui atteste de la formation d'une nouvelle phase solide à l'intérieur de la mousse.

A ce stade, l'analyse XRD n'est pas suffisante pour confirmer la présence d'un revêtement ZnO à la surface des fils, une analyse par microscopie électronique en transmission est donc nécessaire. La figure III.16 présente une image METHR d'un nanocâble.

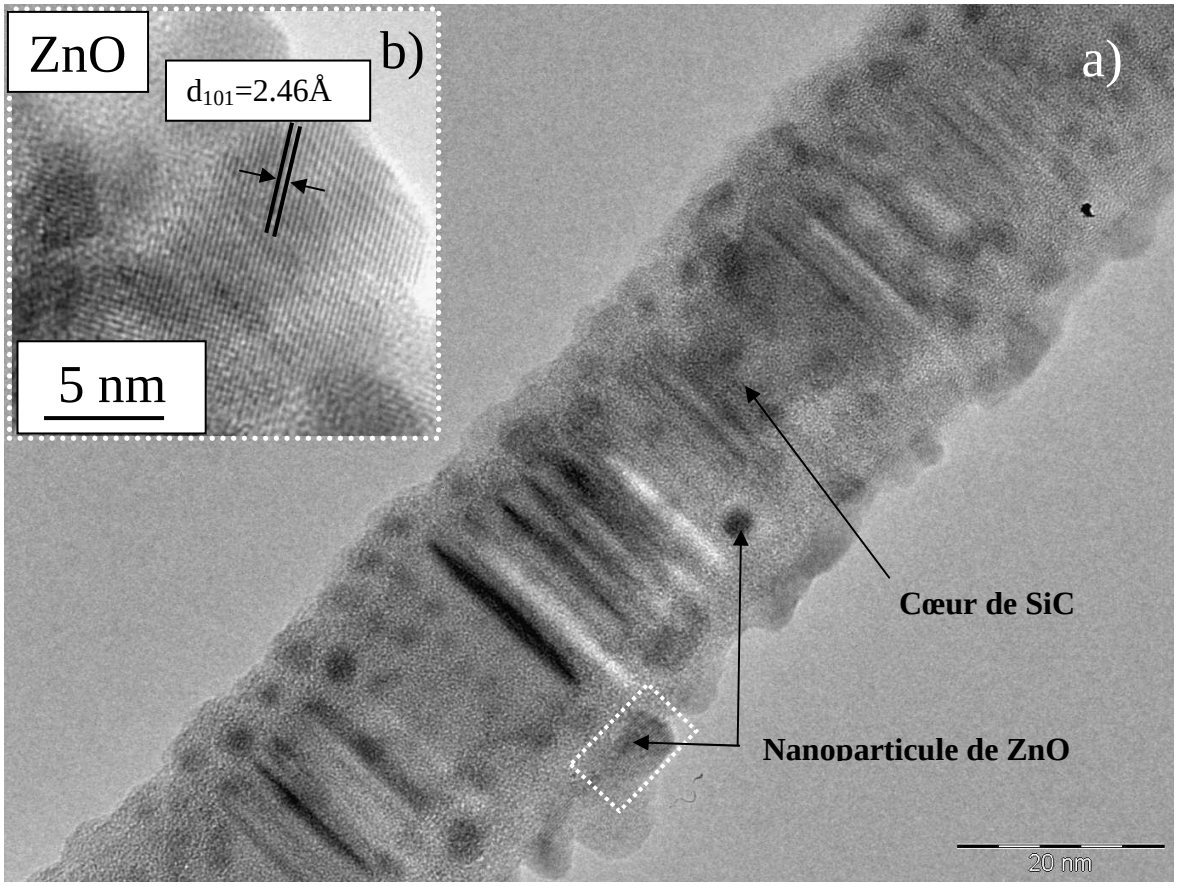


Figure III.16 : (a) Image METHR des NSs SiC@SiO_2@ZnO après traitement thermique jusqu'à 600°C, (b) Image METHR d'une nanoparticule ZnO localisée à la surface du NC

L'image METHR de la figure III.16 montre que la structure des nanocâbles a été modifiée. Un revêtement constitué de nanoparticules de ZnO, aléatoirement agglomérées, est visible sur toute la longueur du nanocâble. Les NPs de ZnO ont un diamètre moyen d'environ 5 nm. Ce revêtement est relié par une phase amorphe, attribuée à de la silice, faisant l'interface avec le cœur de SiC. Cette observation permet de supposer que la couche de silice en surface des nanofils joue un rôle prépondérant lors de la formation du revêtement. Nous pensons que ce processus met très certainement en jeu les groupements hydroxydes Si-OH en surface des nanocâbles initiaux et leur capacité à réagir avec l'alcoxyde de zinc.

En conclusion, l'ensemble des analyses effectuées tend donc à prouver que nous avons réussi à obtenir des nanocâbles SiC@SiO_2@ZnO. La présence de particules micrométriques incluses dans le réseau 3D de nanofils indique que le processus doit être optimisé. Une fraction résiduelle de solution a pu être emprisonnée dans le réseau et donner des nanoparticles libres qui ont pu s'agglomérer lors du chauffage.

III. Modification structurale des nanofils à base de SiC lors de traitement thermique sous atmosphère contrôlée

III.1. Oxydation à haute température des NCs SiC@C

L'ensemble des nanofils formés selon le procédé décrit dans le chapitre II présente des diamètres homogènes de l'ordre de 40 nm. Pour certaines applications ainsi que pour l'étude de leurs propriétés physiques, il peut être intéressant d'obtenir des lots de nanofils présentant un diamètre moyen bien inférieur à cette valeur. Pour cela, nous avons envisagé une réduction post-synthèse du diamètre des nanofils par attaque chimique.

Nous avons étudié la combustion sous air sec à 550°C d'un échantillon de nanocâbles SiC@C, identique à celui décrit dans le chapitre 2. Après 1h de chauffage, le produit est passé d'une couleur noire à une couleur blanche. En accord avec cette observation, l'analyse par DRX de l'échantillon a montré la disparition des pics caractéristiques du carbone turbostratique, alors que les pics du carbure de silicium cubique ne semblent pas affectés par le traitement thermique. L'analyse par MEB de l'échantillon indique qu'il est toujours constitué des nanostructures 1D entrelacées, et aucune différence notable avec l'échantillon de départ n'est observée. La figure III.17 montre un cliché MET des nanostructures obtenues après cette étape de pyrolyse sous air.

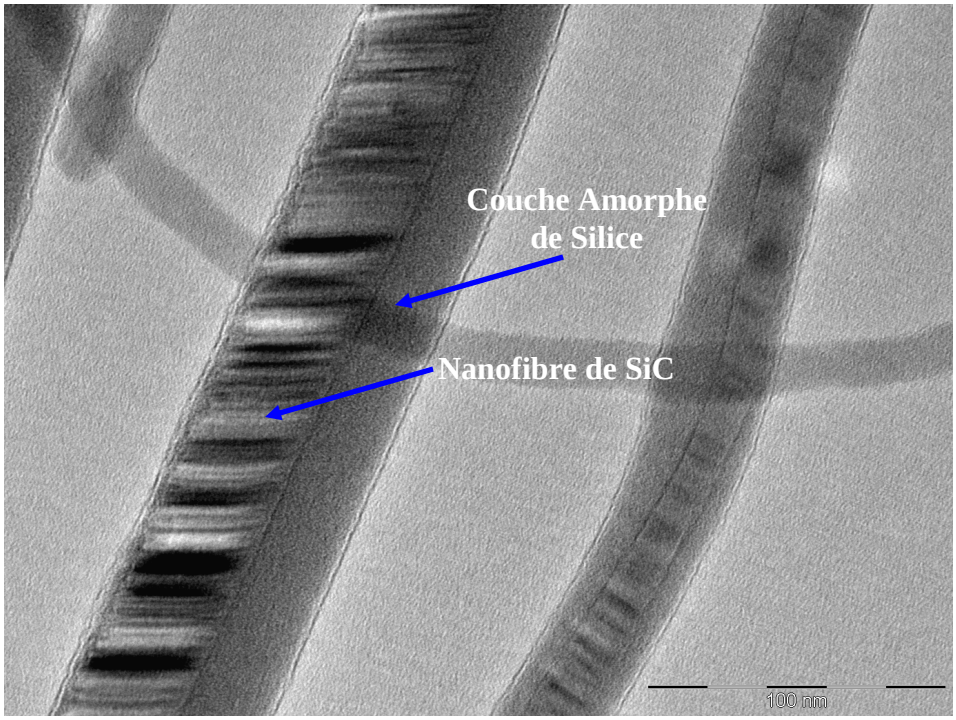


Figure III.17 : Image MET en mode conventionnel des nanocâbles SiC@SiO_2 obtenu par pyrolyse des NCs SiC@C

Comme illustré par ce cliché MET, les nanostructures obtenues sont toujours de type nanocâble mais le revêtement de carbone turbostratique présent à l'origine (avant le traitement thermique sous air) qui était caractérisé par un diamètre hétérogène et de nombreuses aspérités, a été remplacé par une couche plus homogène. L'analyse chimique par spectroscopie par perte d'énergie d'électrons, nous indique que le coeur est toujours formé de carbure de silicium cubique mais qu'il est recouvert par une couche de silice amorphe, formant ainsi des NCs SiC@SiO_2. Les nanofibres de SiC constituant le cœur du nanocâble ont des diamètres compris entre 10 et 30 nm, plus petits qu'avant le traitement thermique sous air. L'épaisseur de couche amorphe varie entre 10 et 40 nm. Par conséquent, nous pouvons déduire de ces observations que, pendant le traitement thermique sous l'air sec, la couche de carbone a été entièrement consommée par oxydation. Les NFs SiC, constituant le cœur des NCs SiC@C de départ, ont également été oxydées donnant ainsi naissance à des NCs SiC@SiO_2. En accord avec ce phénomène d'oxydation, le diamètre moyen des NCs SiC@SiO_2 est globalement du même ordre de grandeur que celui du cœur SiC des NCs SiC@C de départ.

Il est également intéressant de noter que les noyaux SiC des NCs SiC@SiO_2 (figure III.17) ne sont pas toujours situés au milieu (géométrique) des NCs, comme lors d'une croissance directe. Ce résultat peut être attribué soit à la position des NCs SiC@C par rapport à la circulation d'air sec pendant la pyrolyse, qui pourrait conduire à une oxydation anisotrope des NFs SiC, soit à des vitesses d'oxydation différentes entre la terminaison C et la terminaison Si du monocristal SiC [187]. Remarquons que la NF de la figure III.17 n'est pas orientée [111] selon l'axe de croissance. Elle peut donc présenter des faces Si et C de part et d'autre de la fibre.

Les NCs SiC@SiO_2 ainsi formés ont été traités par de l'acide fluorhydrique concentré (50%) pendant 48 heures à la température ambiante. Après filtration, le produit a été lavé plusieurs fois consécutivement avec de l'eau distillée puis de l'éthanol absolu. Une étape de séchage en étuve à 100°C pendant 4 heures a révélé un solide bleu-vert. L'analyse de ce solide par MEB indique que la morphologie des échantillons (nanofils entrelacés) n'a pas été affectée par ce traitement chimique. L'analyse par MET a permis d'établir que l'échantillon est formé des NFs entrelacées, d'un diamètre hétérogène allant de 10 à 30 nm pour des longueurs de plusieurs centaines de micromètres. A titre d'illustration, la figure III.18a montre une image METHR d'une nanofibre. Il est intéressant de remarquer la présence d'une couche de silice native sur la surface de la nanofibre. La transformée de Fourier (figure III.18b) effectuée sur le cœur de la nanofibre montre les taches de diffraction caractéristiques de distance d_{111} = 2,51 Å du β–SiC.

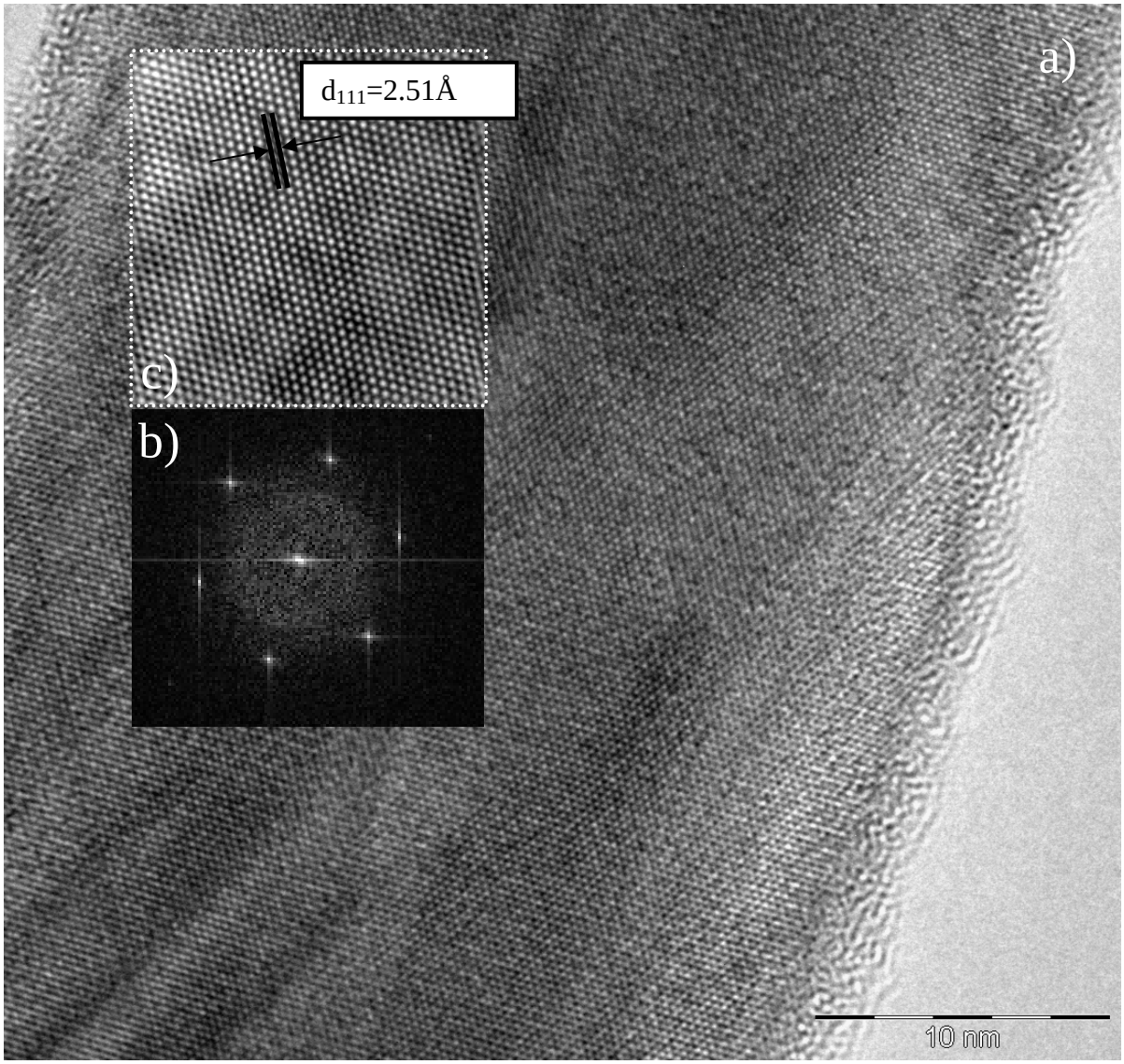


Figure III.18 : (a) Image de METHR d'une nanocâble de $SiC@SiO_2$ (b) Transformée de Fourier effectuée sur le cœur de β-SiC. (c) Image reconstruite de la zone encadrée en pointillés blancs de l'image METHR.

Nous avons donc démontré expérimentalement que les NCs $SiC@SiO_2$ peuvent être convertis en NFs de SiC par lavage à l'acide fluorhydrique, avec une forte réduction du diamètre initial.

L'alternance d'étapes d'oxydation sous air sec puis de lavage par HF_{aq} apparaît donc comme un procédé très simple pour réduire le diamètre de nanofils à base de SiC. Nous allons maintenant essayer de déterminer s'il existe une limite à ce procédé, c'est-à-dire une taille critique (minimale) pour les nanofils en dessous de laquelle les attaques chimiques se traduiraient par une dissolution totale des nanofils. Pour cela, nous avons répété 6 fois

successivement les étapes de pyrolyse sous air sec / lavage HF_{aq} sur l'échantillon précédent. Après chaque expérience, la masse de l'échantillon doit diminuer attestant de l'oxydation de SiC en SiO_2 puis son élimination. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.1. Il est intéressant de remarquer qu'à partir de l'échantillon T3, nous avons dû augmenter graduellement la température d'oxydation de 550°C à 700°C. En effet, l'échantillon obtenu en fin d'expérience T3 s'est avéré résistant à l'oxydation sous air à 550°C. Ce phénomène peut être attribué soit à la prépondérance de terminaisons silicium à la surface du nanofil, soit à une modification de la réactivité chimique du SiC pour des faibles diamètres. Une plus grande résistance à l'oxydation pour des nanostructures 1D de faibles diamètres a déjà été décrite dans la littérature, notamment dans le cas des nanotubes de BN [188]. Ce phénomène s'est répété avec les échantillons issus de T4 et T6, ce qui nous a contraint à augmenter la température d'oxydation jusqu'à 700°C.

Tableau III.1 : Evolution de l'échantillon en fonction de nombre de traitements effectués

Traitement	Température d'oxydation (°C)	Masse de l'échantillon (g)
T0		2,00
T1	550	1,22
T2	550	1,10
T3	550	1,00
T4	600	0,9
T5	650	0,61
T6	650	0,50
T7	700	0,27

L'échantillon obtenu après l'expérience T7 a été analysé par microscopie électronique en transmission. Cette étude a permis de confirmer la présence de nanofibres de très faible diamètre (<10nm) (figure 19a et 19b). Ces nanofibres résultent nécessairement de la diminution du diamètre par le procédé d'attaque chimique puisque aucune nanofibre de diamètre inférieur à 20nm n'avait été observée dans le produit de départ.

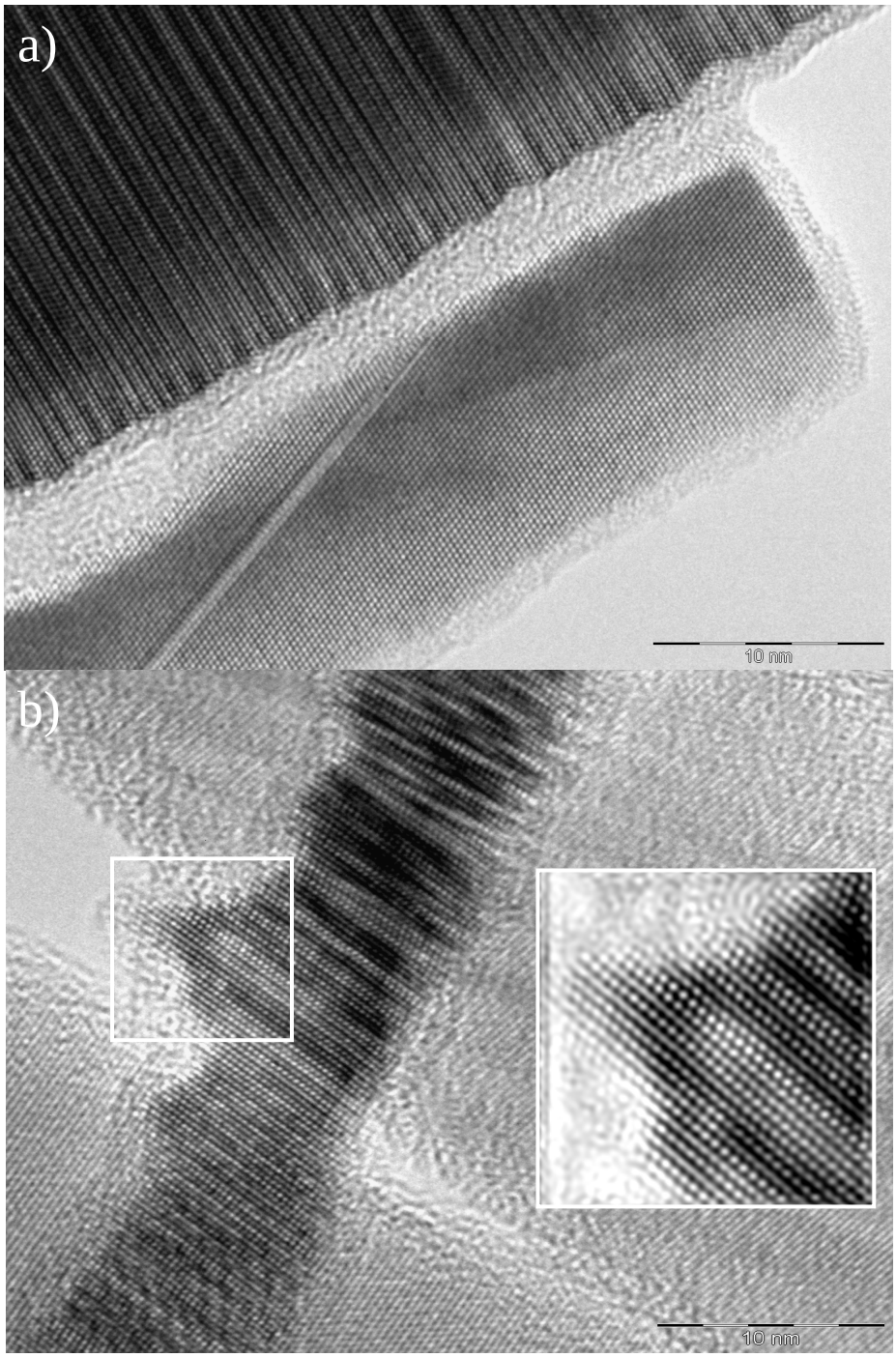


Figure III.19 : Images METHR des NFs SiC obtenues après une succession d'étapes d'oxydation / lavage HF.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que deux populations de nanofibres ont été observées dans l'échantillon :

a) L'attaque s'est produite de façon homogène sur toute la longueur de la nanofibre de départ, ce qui conduit à la formation d'une nanofibre SiC de diamètre homogène. (Figure III.19a).

b) L'attaque s'est produite de façon hétérogène sur la longueur de la nanofibre de départ, ce qui lui confère *in fine* des caractéristiques géométriques particulières et un diamètre très fluctuant sur toute la longueur du fil (Figure III.19b). Le diamètre de la nanofibre de la figure III.19b varie en effet entre 5 et 12 nm sur quelques nanomètres de longueur. Nous suggérons que cette variation brutale de diamètre peut être reliée à une différence très nette de vitesse d'oxydation suivant certaines directions.

Dans le cas d'une nanofibre présentant des domaines localisés à forte densité de faute d'empilement, une géométrie particulière apparaît (Figure III.20). Les analyses METHR ont montré que la vitesse d'oxydation était plus importante sur les domaines monocristallins que sur les domaines à forte densité de défauts, ce qui conduit à cette morphologie particulière. Cependant, une forte densité de fautes d'empilement dans β-SiC peut créer localement une modification structurale de la phase cubique et conduit à un empilement hexagonal (α-SiC) et par conséquent un changement de certaines propriétés intrinsèques du cristal comme sa vitesse d'oxydation [187].

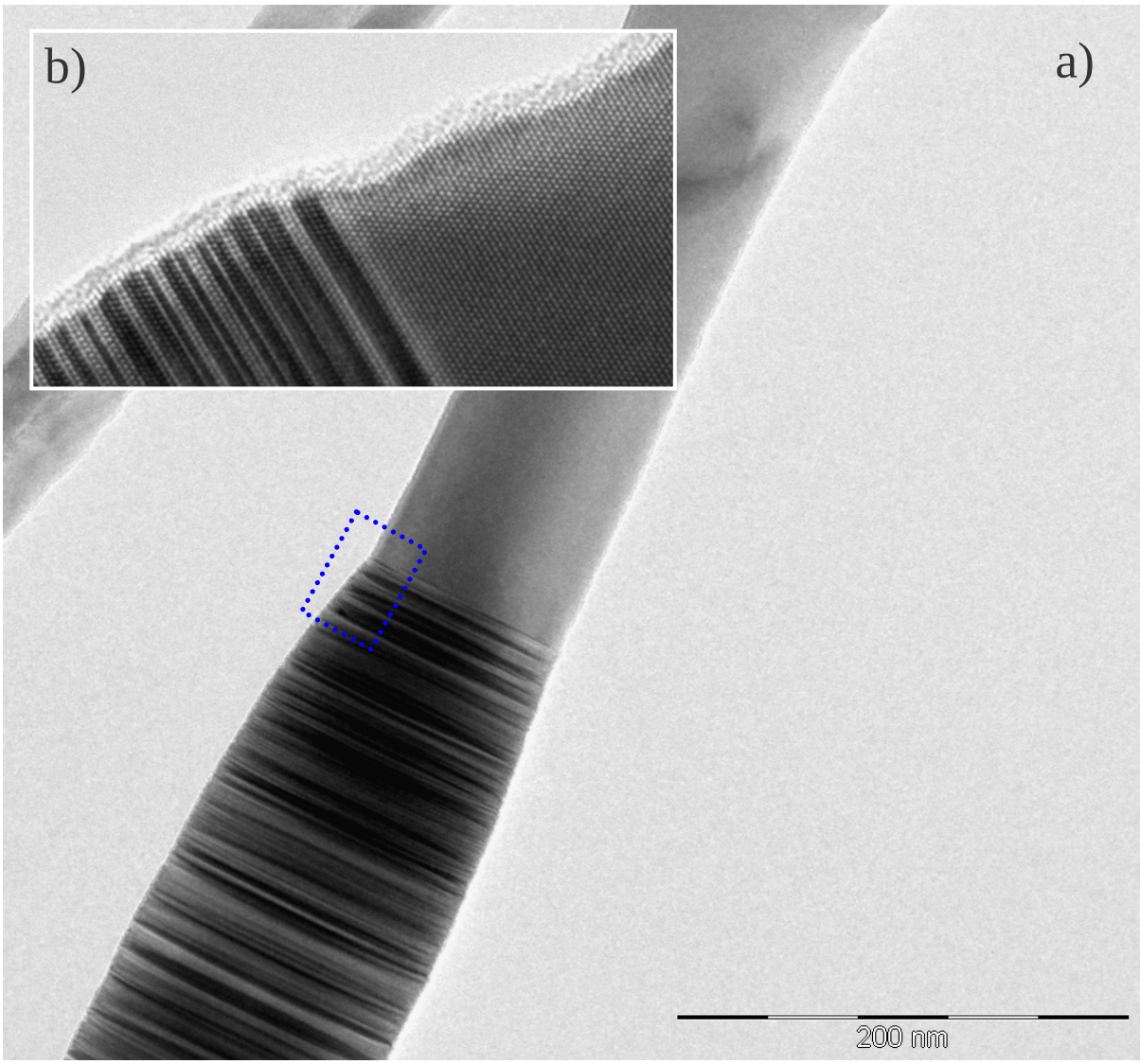


Figure III.20 : (a) Image MET en mode conventionnel d'une nanofibre SiC, présentant des zones localisées de défauts structuraux, après une succession d'étapes d'oxydation / lavage HF, (b) Image METHR sur la zone encadrée en pointillés bleus

III.2 Comportement des NCs SiC@SiO_2 à haute température sous atmosphère d'azote

Un lot de nanocâbles SiC@SiO_2 a été préalablement préparé selon la méthode décrite dans le chapitre 2. L'expérience a été réalisée en chauffant sous balayage d'azote, jusqu'à 1400°C et pendant 10h, les nanocâbles placés dans une nacelle d'alumine. En fin d'expérience, un solide blanc est collecté et analysé.

Par diffraction des rayons X (DRX) réalisée sur l'échantillon brut, aucune différence n'est détectée avec les NCs SiC@SiO_2 de départ. La morphologie de l'échantillon observé par

MEB a cependant révélé la présence de Nanostructures (NSs) possédant une géométrie particulière, des nanofils en "collier de perle", comme illustré par la figure III.21. Ces nanostructures se présentent sous l'aspect d'un nanofil central décoré de façon relativement régulière et sur toute sa longueur par des gouttelettes nanométriques solidifiées. Certains nanofils présentent une forte densité de gouttelettes, d'autres ne sont que plus localement décorés.

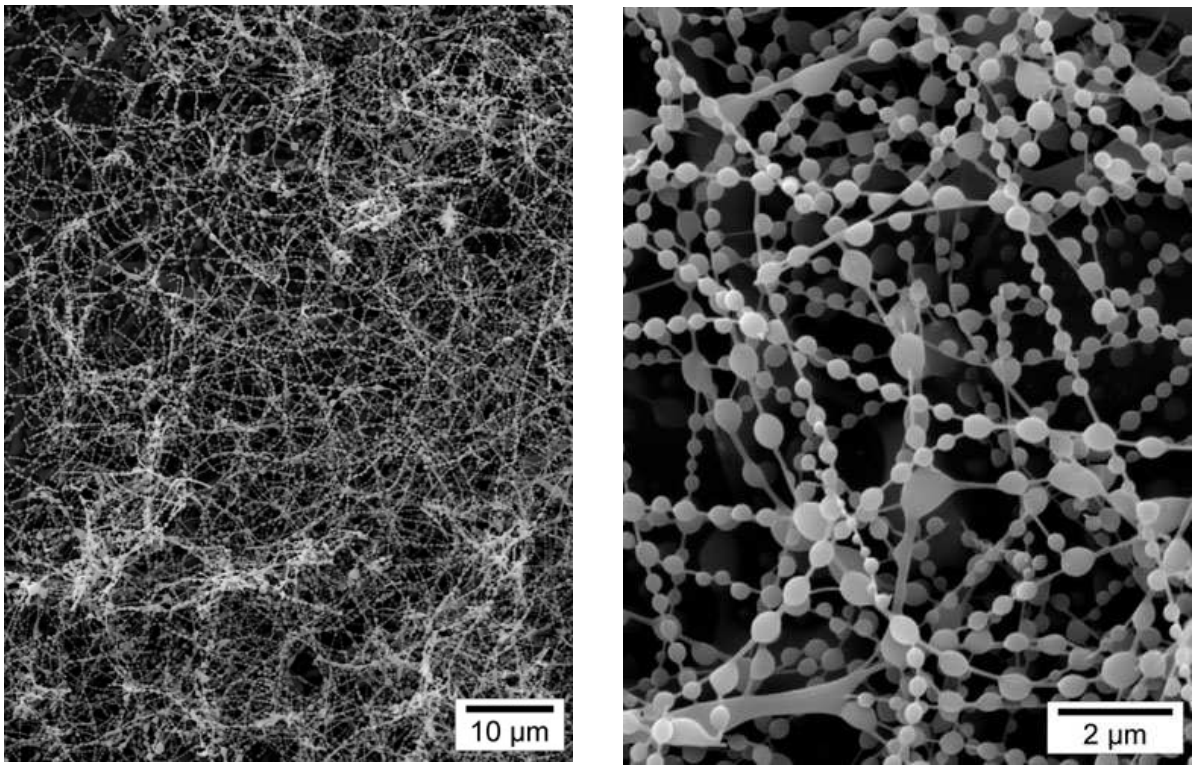


Figure III.21 : Images MEB des nano "colliers de perle" $SiC@SiO_2$

Ces nano-"colliers de perle" ont été analysés par MET. La figure III.22 montre deux nanocâbles d'environ 50 nm de diamètre. L'un présente deux gouttelettes sur la longueur observée tandis que l'autre n'est pas recouvert sur la longueur observée.

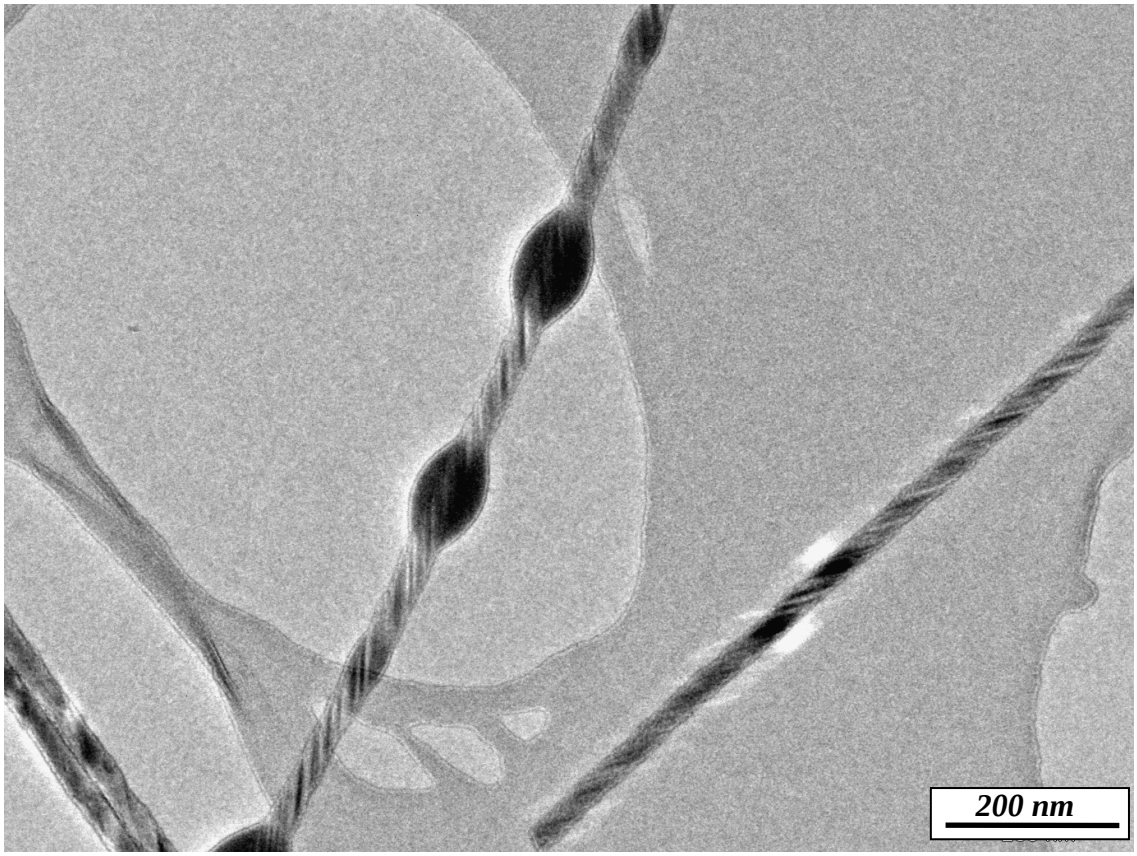


Figure III.22 : Image MET d'un nano "collier de perle" SiC@SiO_2

Les images réalisées par METHR (figure III.23) mettent en évidence que le cœur des nanofibres (figure III.23a) est cristallisé puisque des franges de réseau sont visibles. Le diamètre du cœur est autour de 30nm à 40nm ce qui correspond au diamètre de cœur de NCs SiC@SiO_2 du départ. Par contre, sur la gouttelette (figure III.23b), aucune frange ou début de cristallisation n'apparaît ce qui laisse penser que ce dépôt est amorphe. Son épaisseur varie entre <1 nm et 30 nm.

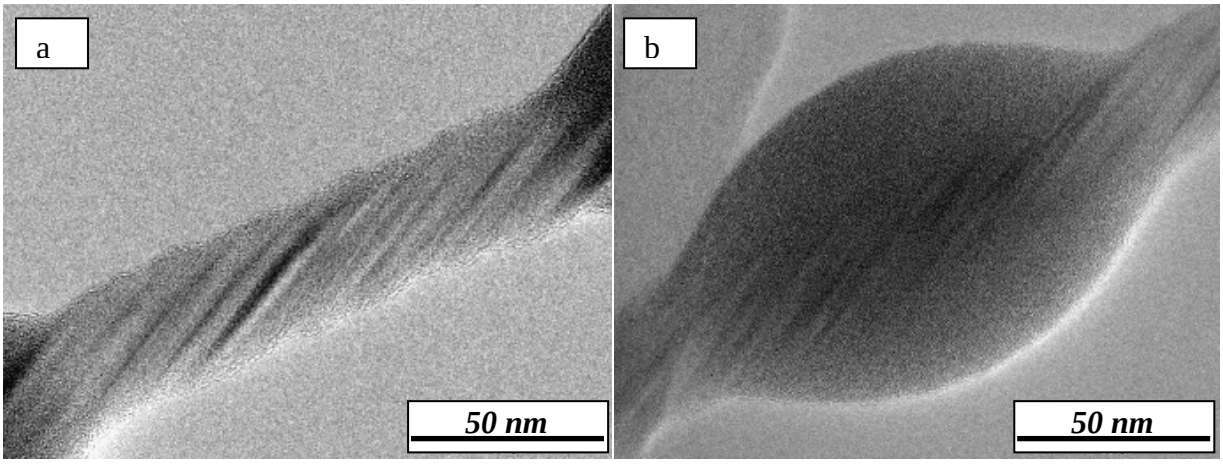


Figure III.23 : Images METHR d'un nano "collier de perle"

Nous attribuons ce résultat au fluage du revêtement de silice présent initialement autour de la nanofibre de SiC. La silice s'est progressivement rassemblée en gouttelettes sphériques pour minimiser son énergie de surface [109, 189]. Notons que dans ces conditions expérimentales, il n'y a pas eu de réaction entre SiO_2 et N_2, ou SiC et N_2.

III.3. Comportement des NFs SiC sous ammoniac à haute température : formation de nanorods de Si_3N_4

Dans cette série d'expériences, nous sommes partis d'un lot de nanofibres de SiC obtenu par un traitement par HF_{aq} à partir d'un lot de nanocâbles SiC@SiO_2. Les NFs SiC ont été chauffées sous balayage d'ammoniac jusqu'à 1400°C pendant 10h. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du produit final montre une très nette évolution par rapport aux nanofibres de départ (figure III.24). Les pics caractéristiques de la phase cubique du carbure de silicium ont tous disparu. On note également l'apparition de plusieurs pics, tous caractéristiques de la phase hexagonale du nitrure de silicium, α-Si_3N_4 [190].

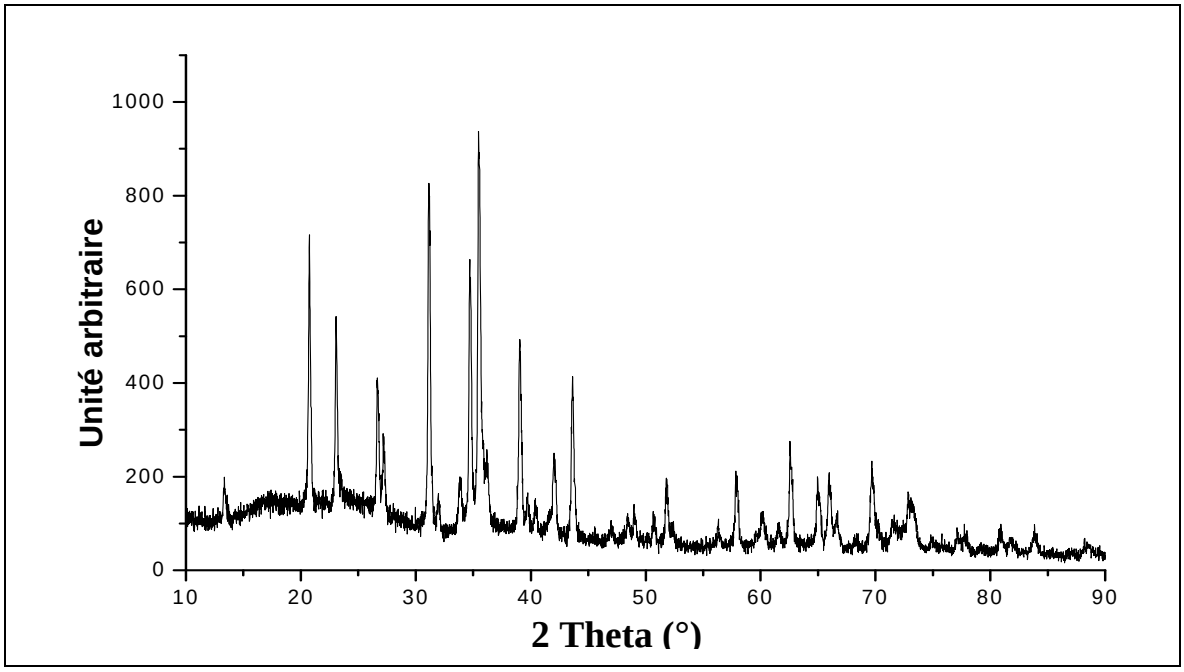


Figure III.24 : Cliché de diffraction des rayons X du solide collecté dans la nacelle après traitement sous NH_3. Tous les pics correspondent à la phase hexagonale du nitrure de silicium.

L'observation par MEB (figure III.25) a révélé une profonde modification de la morphologie des nanostructures constituant l'échantillon. Aucune nanofibre n'a été détectée

et l'échantillon est entièrement constitué de nanobâtonnets ou nanorods (Figure III.25). Ces derniers présentent des diamètres très hétérogènes allant de 20 nm à 500 nm pour des longueurs inférieures à 10 µm. Il est intéressant de remarquer que ces nanorods ne sont pas circulaires mais présentent une section hexagonale (cercle bleu, Figure III.25).

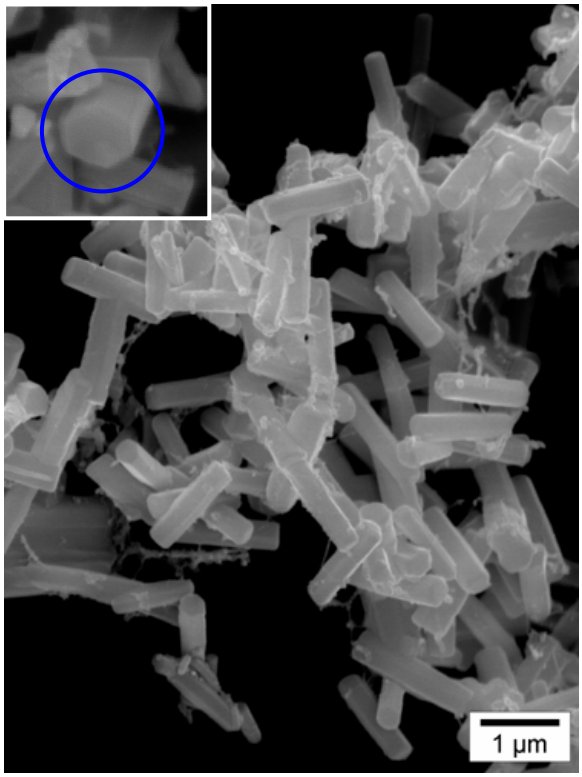


Figure III.25 : Images MEB des nanorods de Si_3N_4

L'étude de la structure de ces nanorods a été conduite par MET. Les observations ont permis de confirmer l'hétérogénéité des diamètres et longueurs de ces derniers (figure III.26a). Les analyses chimiques ont montré qu'ils sont constitués de silicium et d'azote. La transformée de Fourier (figure III.26c) a confirmé la présence de la phase hexagonale du nitrure de silicium, α-Si_3N_4. Il est intéressant de noter qu'aucun revêtement n'a été observé à la surface des nanorods de Si_3N_4.

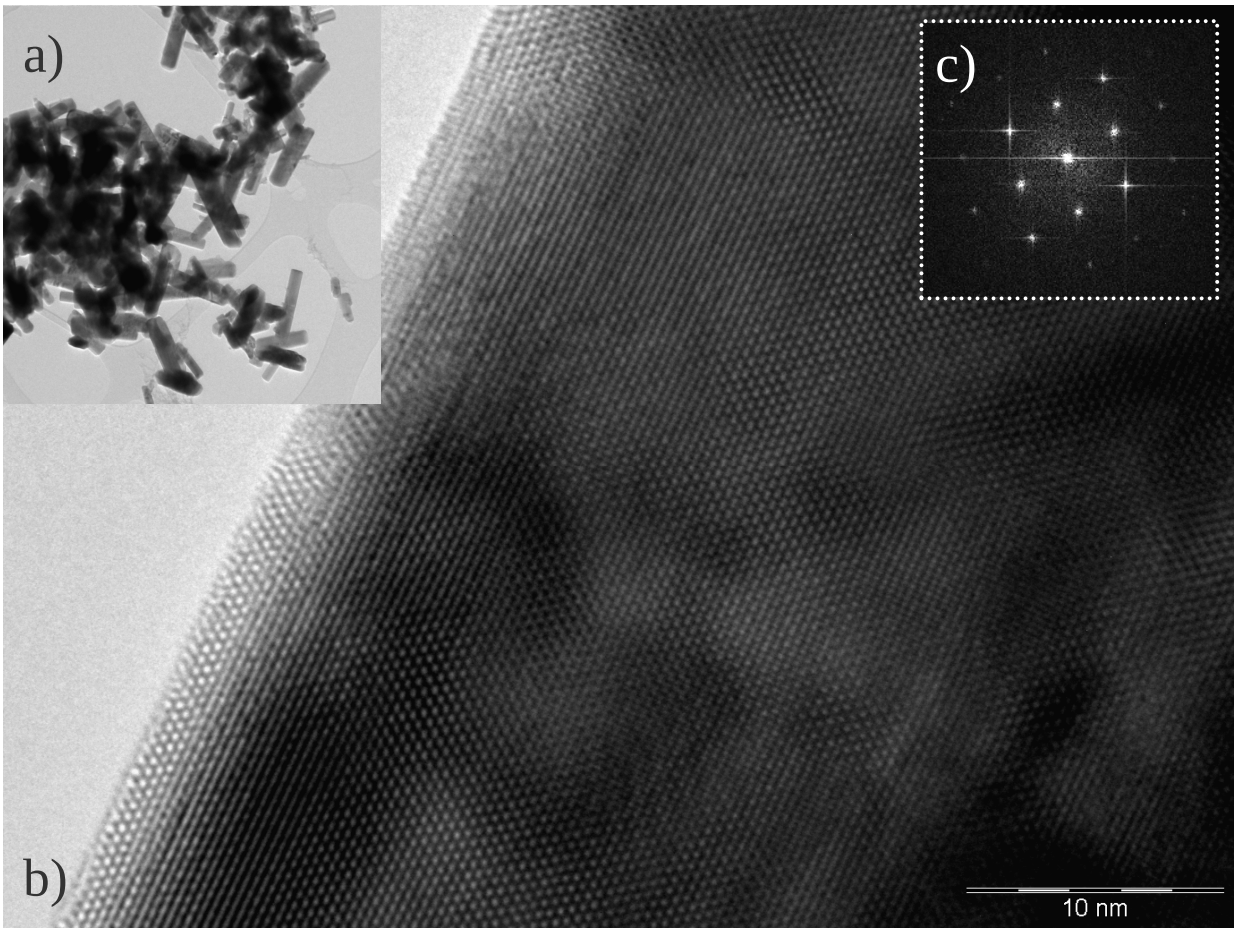


Figure III.26 : (a) Image MET en mode conventionnel des nanorods Si_3N_4, (b) Image de METHR d'un nanorod, (c) Transformée de Fourier effectuée sur le cœur du nanorod de Si_3N_4.

Le mécanisme de croissance de ces nanorods n'est pas encore très clair. A ces températures, nous savons que l'ammoniac est partiellement dissocié en hydrogène et azote [191,192,193]. Nous suggérons que l'hydrogène libéré est donc susceptible de réagir à haute température avec le carbone du SiC selon la réaction suivante :

$$SiC_{(s)} + 2\,H_{2\,(g)} \longrightarrow Si_{(s)} + CH_{4\,(g)}$$

Cette réaction se produit certainement préférentiellement au niveau des fautes d'empilement. Le silicium libre peut réagir avec l'azote provenant de la dissociation de l'ammoniac, pour faire nucléer un germe de Si_3N_4 à la surface des nanofils de départ selon l'équation :

$$3\,Si_{(s)} + 2\,N_{2\,(g)} \longrightarrow Si_3N_{4\,(s)}$$

Il est également possible d'envisager que la nucléation de Si_3N_4 se produise directement à partir de SiC et d'ammoniac selon la réaction suivante :

$$3\ SiC_{(s)} + 4\ NH_{3\ (g)} \longrightarrow Si_3N_{4\ (s)} + 3\ CH_{4\ (g)}$$

Cette étape est suivie par une croissance des monocristaux de Si_3N_4 par consommation du silicium provenant des nanofibres SiC. Le mécanisme de ce procédé de nucléation/croissance pourrait être relié à une grande mobilité atomique du silicium à cette température. Ce dernier pourrait ainsi se déplacer sur la surface des nanofils pour réagir avec l'azote au contact des germes. Une autre hypothèse qui pourrait être évoquée pour justifier la croissance de ces cristaux serait une sublimation du Si des nanofils. Le $Si_{(g)}$ pourrait ainsi venir se condenser sur le germe et entretenir la croissance du monocristal de Si_3N_4.

La diversité des longueurs et diamètres des monocristaux pourrait être reliée à l'élimination préférentielle du carbone sur les zones à forte densité de fautes d'empilement. Ce phénomène, associé au fait que ces zones de défauts sont réparties aléatoirement le long d'un fil, pourrait conduire à la fragmentation des nanofils SiC à partir des zones de défauts en morceaux de longueurs variées, puis à la croissance de nanorods Si_3N_4 de tailles différentes en fonction de la taille des fragments de nanofils après rupture. Le facettage hexagonal des "nanorods" et leur diamètre élevé montre que la croissance latérale du cristal de Si_3N_4 est plus importante que dans le cas de SiC. L'élargissement s'opère donc au détriment de l'allongement.

III.4. Comportement des Nanocâbles SiC@SiO_2 sous argon à haute température

Un lot de nanofils SiC, présentant une couche de SiO_2 de 2 à 3 nm d'épaisseur et préparé selon l'expérience de référence décrite dans le chapitre II, a été chauffé dans une nacelle en graphite sous argon jusqu'à 1800°C. En fin d'expérience, un solide de couleur bleu-vert est collecté dans la nacelle en graphite et analysé. L'observation MEB de la morphologie de l'échantillon a révélé une augmentation de la rugosité de la surface des NFs comme illustré sur la figure III.27.

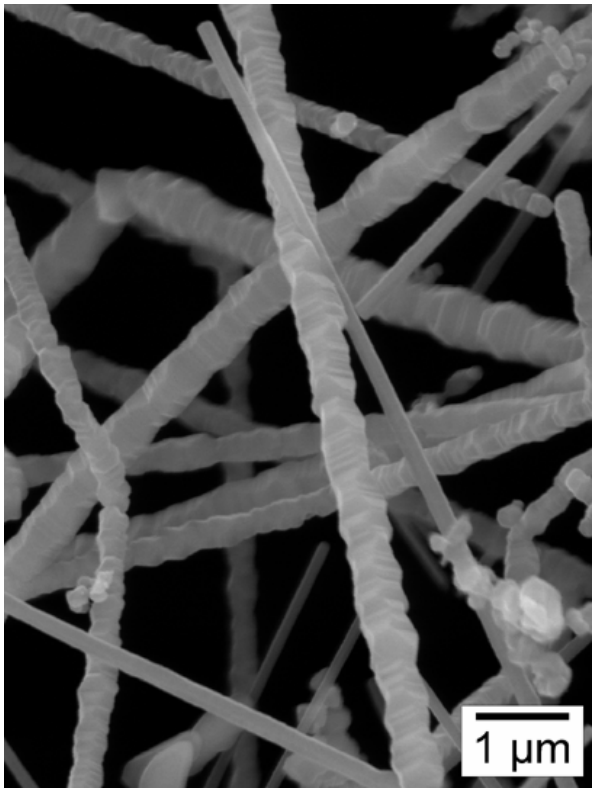


Figure III.27 : Images MEB des NCs SiC@SiO_2 traités à 1800°C

Le diamètre des nanofibres est devenu plus important en moyenne et hétérogène sur leur longueur. Ces diamètres sont compris entre 10 et 300 nm mais sont majoritairement inférieurs à 60 nm. La présence de coudes anguleux sur les nanofibres rend difficile la mesure des longueurs, qui peuvent néanmoins être estimées supérieures à 100 µm. Les fibres ont perdues leur souplesse et sont devenues très linéaires. Les observations effectuées par MET montrent que les nanostructures sont toujours constituées de carbure de silicium cubique (figure III.28).

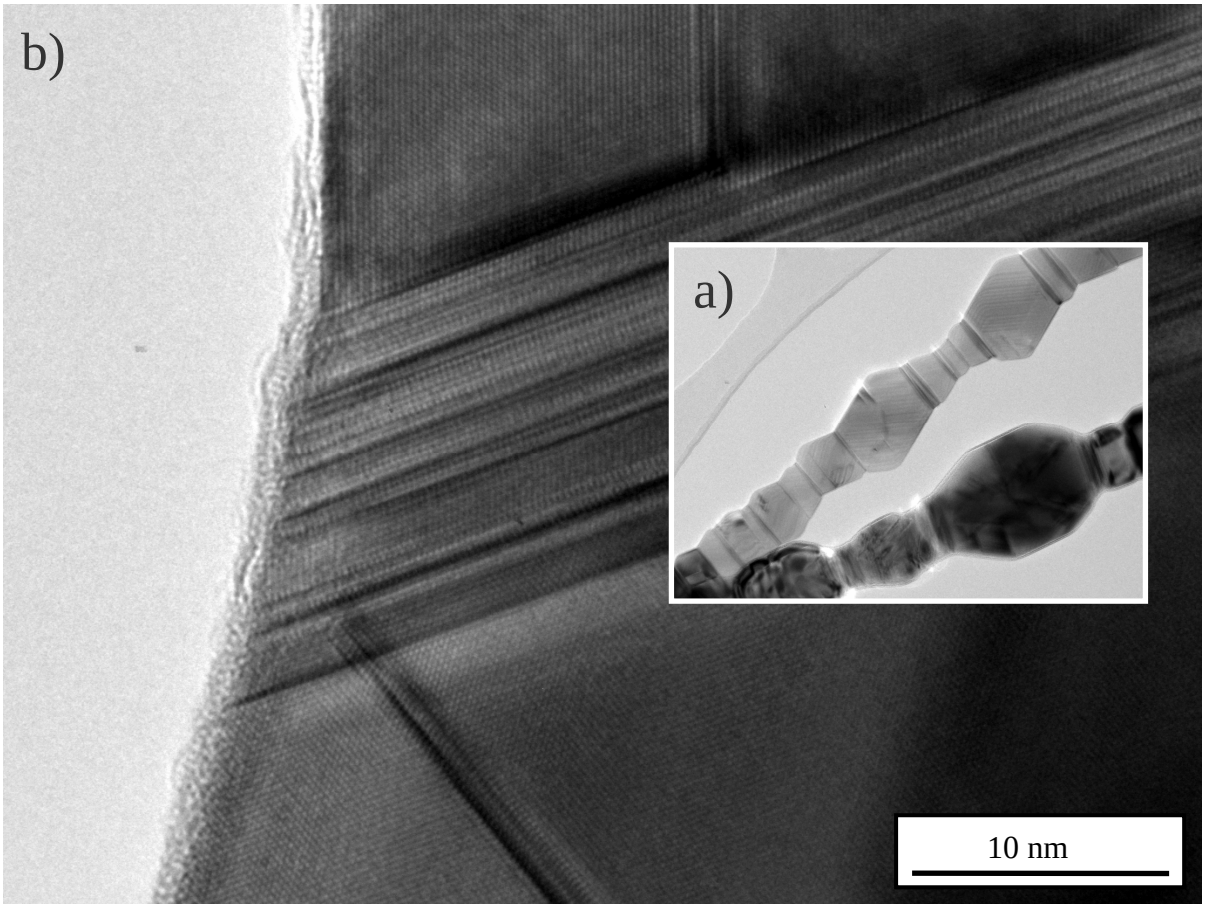


Figure III.28 : (a) Image MET en mode conventionnel des nanofibres SiC après traitement à 1800°C sous Ar (b) Image de METHR d'une nanofibre

L'observation par microscopie électronique en transmission en mode haute résolution réalisée sur cet échantillon a permis de confirmer l'hétérogénéité de diamètre le long des nanofibres (figure III.28a). Les caractéristiques géométriques des angles ont été examinées plus en détail par METHR. La figure III.28b représente une nanofibre de β-SiC d'un diamètre de 30 nm environ et qui présente un angle. L'étude haute résolution montre que cet angle est basé sur la zone à forte densité de faute d'empilement mais aucun changement de direction de croissance n'est observé.

En résumé, le traitement thermique des NFs SiC à 1800°C conduit uniquement à une restructuration de leur morphologie. Nous suggérons que c'est la mobilité des atomes de Si et C à haute température à la surface des nanofils qui permet cette restructuration. Les éléments migrent de la surface des zones à forte densité de défauts vers les zones monocristallines. Ce phénomène induit une diminution du diamètre au niveau des zones de défaut et une augmentation du diamètre des zones monocristallines. Il en résulte des variations dans le

diamètre des nanofibres résultantes et l'apparition d'angles marqués et caractéristiques entre ces deux parties. Comme précédemment et comme une alternative à une simple mobilité de surface des atomes, une sublimation des éléments Si et C puis une recombinaison dans les zones monocristallines peuvent également être envisagées. Une étape préliminaire à ce facettage est certainement l'évaporation du revêtement de silice, laissant ainsi la surface de SiC libre. Avec un post-traitement thermique, la présence d'une fine couche de silice en surface des nanofils (figure III.28) est attribuée à une oxydation de ces derniers au contact de l'air ambiant.

De plus, il est intéressant de noter qu'il n'y a pas eu de graphitisation de la surface des nanofils (*i.e.* formation d'un revêtement de carbone) par sublimation préférentielle du Si via des espèces gazeuses de type Si_2C, comme cela est souvent observé en surface de monocristaux de SiC à ces températures et sous Ar [194]. Cette différence de comportement entre le "bulk" et les nanofils peut être attribuée au rôle du SiO_2 évaporé. En effet, $SiO_{(g)}$ présent dans l'atmosphère du four en quantité non négligeable compte tenu de la surface spécifique importante de nos nano-objets, est susceptible de réagir avec le carbone de surface, conduisant ainsi à la formation de SiC.

III.5. Comportement des NCs SiC@C sous argon à haute température

Un lot des nanocâbles SiC@C, préparé selon la méthode décrite dans le chapitre II, a été chauffé à 1600°C pendant 2H sous argon. En fin d'expérience, une mousse de couleur bleu-vert est collectée dans la nacelle en graphite et analysée par MET (figure III.29). Les nanofils de départ étaient constitués d'un cœur de carbure de silicium cubique recouvert par un dépôt faiblement cristallin et désorienté de carbone turbostratique (cf figure II.17, II.19, page 72 et 75, chapitre II). La figure III.29 montre une profonde modification de la structure des NCs avec la température. Le cœur de carbure de silicium cubique a commencé à recristalliser pour donner des motifs identiques à ceux décrits dans la partie précédente. Le dépôt de carbone s'est lui graphitisé pour donner naissance à un ensemble de plans concentriques de structure très proche de celle des nanotubes de carbone (Figure III.29b). On distingue très clairement l'orientation des plans (002) du carbone selon l'axe du NC. Le traitement thermique de nanocâbles SiC@C conduit donc à la formation de nanostructures de type SiC@CNTs, constituées de nanotubes de carbone multiwall encapsulant des monocristaux de SiC.

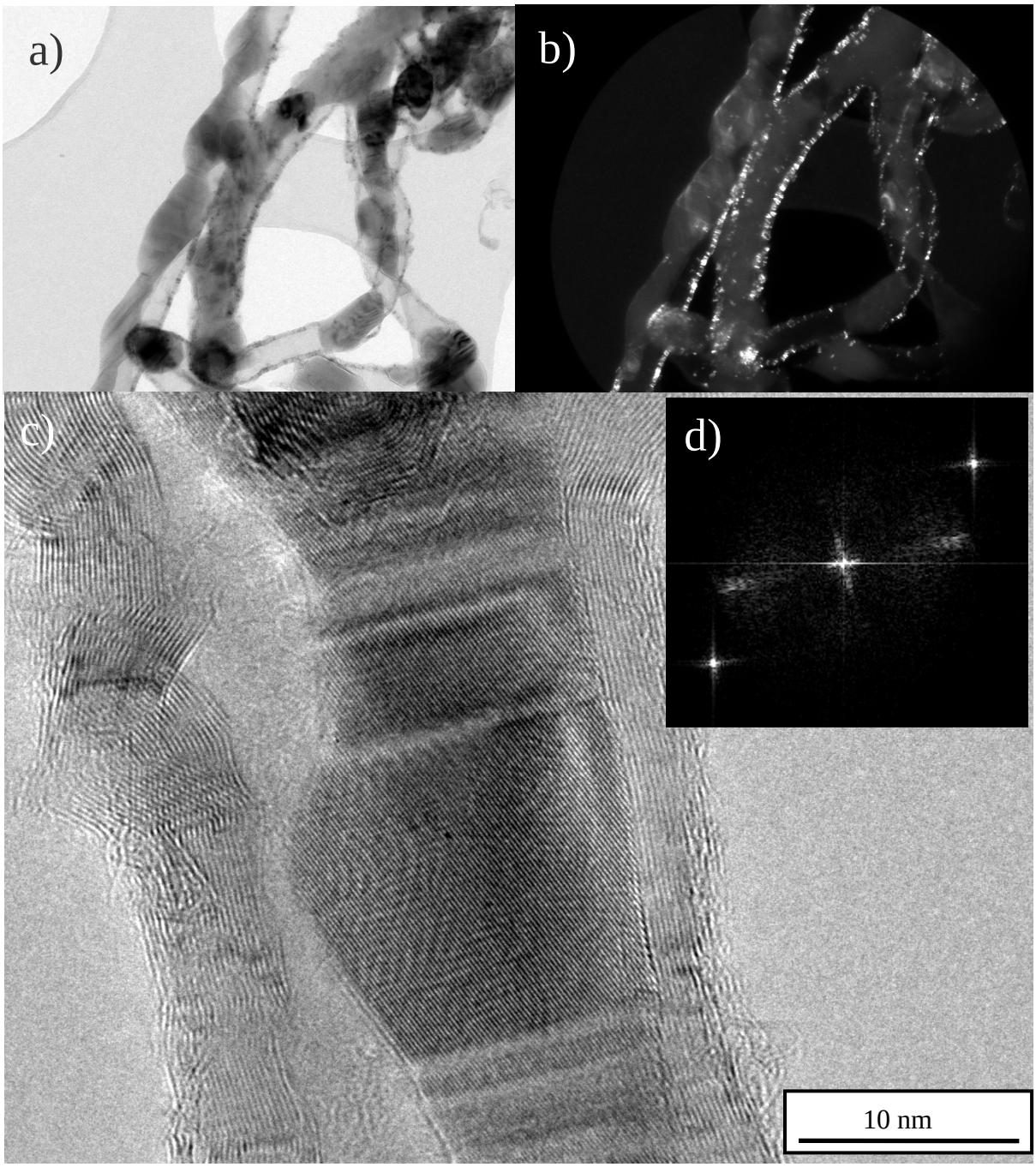


Figure III.29 : (a) Images MET en mode conventionnel de nanostructures de type SiC@CNTs b) Champ sombre de (a) qui montre la localisation de CNTs, (c) Image MET en mode haute résolution de la nanostructure, (d) Transformée de Fourier effectuée sur la nanostructure.

La morphologie des nanostructures obtenues rappelle celle de nanocâbles du même type obtenus par le groupe de Bando en 2003, par traitement thermique à 1600°C sous ultravide de nanocâbles SiC@SiO_2@C préparés par VLS à partir de nanoparticules de Fe [195]. La figure II.30 montre des clichés METHR de nanocâbles SiC@CNTs obtenus par le groupe de Bando.

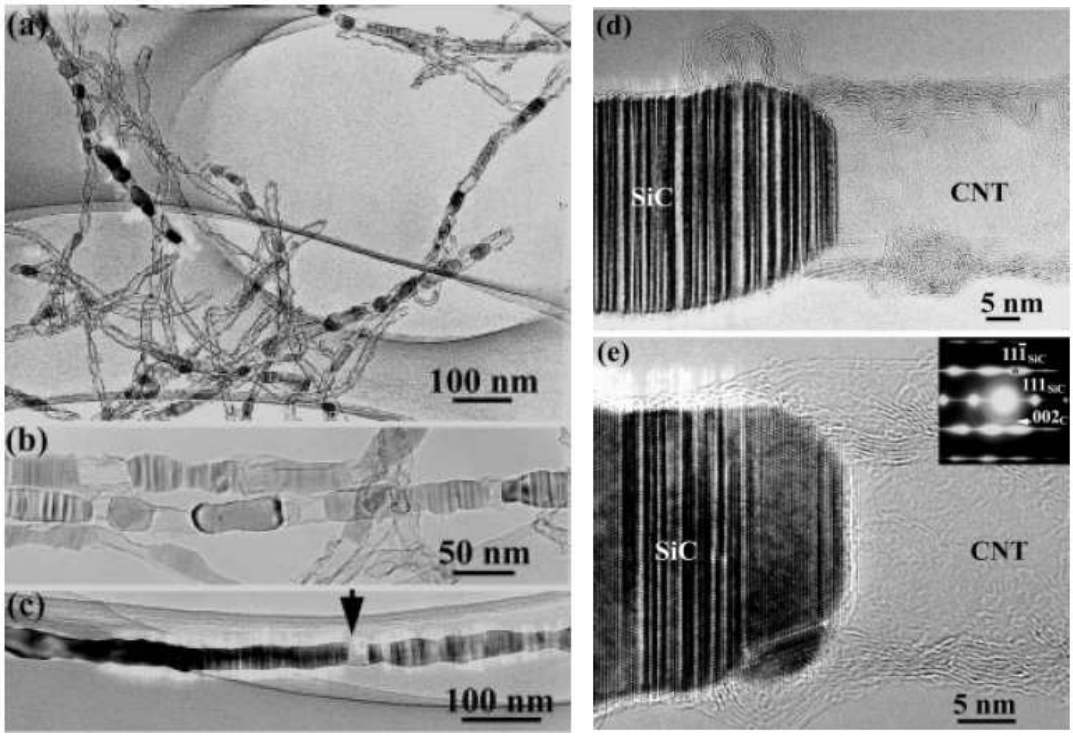


Figure II.30 : Clichés METHR de NCs SiC@CNTs obtenus par le groupe de Bando [195]

Dans le cas de Bando, il ne s'agit pas vraiment de nanotubes de carbone continus, puisque les cristaux de SiC ont un diamètre supérieur à celui des CNTs. Il s'agit donc plutôt de cristaux de SiC connectés entre eux par des ponts de CNTs. Les auteurs ont proposé que ces nanostructures discontinues résultent des deux réactions concurrentielles suivantes se produisant aléatoirement le long des nanofils :

$$SiC_{(s)} + SiO_{2\,(s)} \longrightarrow SiO_{(g)} + CO_{(g)}$$
$$C_{(s)} + SiO_{2\,(s)} \longrightarrow SiC_{(s)} + CO_{(g)}$$

Les auteurs ont ainsi indiqué que la première réaction est à l'origine des domaines "ponts de CNTs" et que la deuxième réaction est responsable des domaines "cristaux larges de SiC".

Même si la morphologie des nanostructures que nous avons obtenues est très proche, nous ne partageons pas la même analyse que le groupe de Bando sur le mécanisme de croissance. Nous savons que lorsque l'on porte des nanofibres de SiC à haute température, une restructuration se produit conduisant au déplacement (par migration ou sublimation) des atomes des zones de forte densité de défauts structuraux vers les zones monocristallines. Dans

notre cas, le produit de départ est constitué de nanocâbles SiC@C. Sous l'effet du traitement thermique, le revêtement de carbone a cristallisé. Renforcé sans doute par un effet template des nanofils SiC de cœur, cette cristallisation a conduit à l'obtention de nanotubes de carbone multiparois cylindriques, sans liaison chimique forte avec le cœur de SiC. Ce dernier a pu lui se comporter de façon tout à fait identique à ce que nous avons vu dans la partie précédente : déplacement des atomes, vraisemblablement par migration due à une mobilité de surface élevée, des zones de densité de défauts élevée vers les zones monocristallines. Ce déplacement a conduit à une consommation totale des zones à forte densité de défauts et à la formation de monocristaux de SiC cubique aléatoirement répartis au sein de nanotubes de carbone multiparois. La différence de cinétique de déplacement des atomes dans ce cas de figure par rapport à l'exemple précédent de nanofibres de SiC seules, pourtant portées à plus haute température (1800°C au lieu de 1600°C) pendant un temps équivalent, peut être reliée à un effet de confinement à l'intérieur des CNTs. Ce confinement implique probablement une plus grande mobilité des atomes dans les CNTs que dans l'atmosphère de travail, sans doute à cause de l'absence d'interaction avec toute phase gazeuse.

IV. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier les possibilités de modification chimique et structurale des nanofils à base de SiC. Nous avons tout d'abord montré la faisabilité de la synthèse à grande échelle et avec des coûts réduits de nanocâbles multifonctionnels de type SiC@BN ou SiC@SiO_2@ZnO. D'autre part, l'épaisseur du revêtement de nitrure de bore élaborée en surface des nanofils lors de synthèse indirecte de nanocâbles SiC@BN est modulable. Toujours dans le cas du BN, les résultats expérimentaux permettent d'envisager que le dépôt est généré post-synthèse par décomposition de précurseurs gazeux à la surface des nanofibres. Dans tous les cas, la formation de liaisons ou d'interactions fortes entre les nanofils de départ et le précurseur (gazeux ou en solution) joue un rôle majeur dans la localisation de la croissance du matériau fonctionnel à la surface des fils. La validation de cette étude de faisabilité devrait ouvrir de nouvelles perspectives d'applications pour nos nanomatériaux à base de SiC.

Par ailleurs, le traitement thermique des nanofils à base de SiC sous atmosphère contrôlée est apparu comme un outil polyvalent pour moduler la nature chimique et la structure cristallographique de nos nanomatériaux. Des nanofils de SiC de diamètres réduits, des nano-"collier de perles" de type SiC@SiO_2, des nanorods de Si_3N_4 et même des nanotubes de carbone incorporant des nanocristaux de SiC (SiC@CNTs) ont été élaborés. Ces études permettent de mieux cerner le comportement des nanofils SiC dans le domaine des hautes températures. Le déplacement des atomes de Si et C, par migration en surface ou par sublimation, a été mis en évidence expérimentalement. L'ensemble des résultats collectés dans cette étude va nous permettre de mieux définir les conditions d'utilisation de nanofils de SiC dans le domaine des hautes températures en fonction de l'atmosphère de travail.

V. Partie expérimentale[2]

V.1. Synthèse directe de NCs SiC@BN

Dans une expérience préliminaire, une poudre formée d'un mélange équimolaire de silicium (1,1 g, Aldrich, Si powder 95 mesh) et d'acide borique (6,1 g, Aldrich, 99.8%) est transformé par déshydratation en un mélange de silicium et d'oxyde de bore, B_2O_3, par chauffage sous balayage d'azote (débit d'azote=200mL.mn^{-1}) et jusqu'à 175°C (vitesse de chauffe 300°C.h^{-1}). Sous atmosphère de gaz inerte, cette nacelle en alumine contenant le précurseur de bore et de silicium est ensuite recouverte par un support de condensation en graphite (Carbone Lorraine C2120, total des impuretés : 11ppm). Une nacelle contenant du polypropylène (8,00 g) est placée en amont de la nacelle contenant le mélange d'acide borique et du silicium dans le sens du trajet du gaz vecteur. Ce système est chauffé sous balayage d'azote (débit 10 mL.mn^{-1}) jusqu'à 1450°C (vitesse de chauffe 400°C.h^{-1}). Après 10 heures de palier à cette température, le four redescend à température ambiante en 4h. En fin d'expérience, une masse d'environ 500 mg d'une mousse de couleur blanche est collectée sur la face interne du disque de condensation.

V.2. Synthèse indirecte de NCs SiC@BN

Dans une expérience préliminaire, une poudre formée d'un mélange équimolaire de bore (1 g, Aldrich, 99%) et d'acide borique (6,1 g, Aldrich, 99.8%) est transformée par déshydratation en un mélange de bore et d'oxyde de bore, B_2O_3, par chauffage sous balayage d'azote (débit d'azote=200mL.mn^{-1}) et jusqu'à 175°C (vitesse de chauffe 300°C.h^{-1}). Sous balayage de gaz inerte, un feutre de NFs SiC autosupporté, synthétisé selon la méthode décrite au chapitre 2, est déposé sur la nacelle de précurseurs de bore. Les nanofils ont été préparés en choisissant un rapport de précurseurs de Si / C tel que le revêtement de silice formé soit le plus mince possible. De plus, toute trace de silice à la surface du réseau de nanofils de SiC a été éliminée par un traitement par $HF_{aq.}$ (48%).

---

[2] *NB. Comme nous n'avons aucune donnée précise sur la toxicité éventuelle de ces nano-objets, des précautions sont systématiquement prises concernant la manipulation des nanofils (port de gants, masque…).*

Le système expérimental est ensuite introduit sous balayage de gaz inerte dans le four. Ce système est chauffé sous balayage d'ammoniac NH_3 (débit 10mL.mn^{-1}) jusqu'à 1200°C (vitesse de chauffe 600°C.h^{-1}). Après 5 heures de palier à cette température (1200°C), le four redescend à température ambiante en 4h. En fin d'expérience, le feutre de nanofils est récupéré et analysé.

V.3. Nanocâbles à base de SiC et de ZnO

L'ensemble des étapes de synthèse est réalisé sous atmosphère contrôlée avec une verrerie de type Schlenk et une rampe mixte vide-argon. Pour la synthèse du précurseur à base de ZnO, nous avons transposé un mode opératoire décrit dans la littérature et permettant de préparer des nanoparticules de ZnO [186]. Dans un ballon, une masse de 1,53g de $Zn(OAc)_2$ (8,3 mmole) est introduite dans 74 ml d'éthanol anhydre. Dans un second ballon, une masse de 1,582g de KOH (28,2 mmole) est dissoute dans 20 ml d'éthanol anhydre. La solution basique est ensuite additionnée au goutte à goutte à la solution d'acétate de zinc, préalablement refroidie à 0°C. Après addition, la solution de précurseurs devient transparente et doit être impérativement conservée à une température inférieure à 4°C pour éviter toute nucléation spontanée de ZnO. Deux types de buvards de nanofils ont été employés :

- un réseau de nanofibres de SiC, obtenu en choisissant le rapport de précurseurs Si / C de telle sorte que la couche de silice en surface soit la moins épaisse possible. Le feutre obtenu est ensuite immergé dans une solution de $HF_{aq.}$ afin d'éliminer toute trace de silice en surface.
- un réseau de nanocâbles $SiC@SiO_2$, obtenu en choisissant le rapport de précurseurs Si / C de telle sorte que la couche de silice en surface soit d'une épaisseur de 5 nm environ.

Pour l'imprégnation, nous avons simplement immergé le réseau de nanofils dans la solution de précurseurs à 0°C pendant 1 minute. Le feutre est ensuite séché à l'air pendant 48H à température ambiante. Dans le cas du réseau de nanocâbles $SiC@SiO_2$, l'échantillon obtenu est ensuite chauffé sous Argon (pour éviter l'oxydation complète du carbure de silicium) jusqu'à 200°C, 400°C et 600°C (60°C/h). Un palier de 2h est réalisé à la température finale.

V.4. Oxydation à haute température des NCs SiC@C

Un réseau de nanocâbles SiC@C a été élaboré selon la méthode décrite dans le chapitre 2. Le feutre obtenu est de couleur noir. L'expérience a été réalisée en chauffant, sous balayage d'air sec (débit =5 $mL.mn^{-1}$) et jusqu'à 550°C (vitesse de chauffe 200°$C.h^{-1}$), les nanocâbles placés dans une nacelle d'alumine. Après 2h de palier à 1400°C, le four redescend à température ambiante en 4h. En fin d'expérience, un feutre de couleur blanche est collecté dans la nacelle en alumine.

V.5. Comportement des NCs SiC@SiO_2 à haute température sous atmosphère d'azote, synthèse de nano-"colliers de perle" SiC@SiO_2

Un lot des nanocâbles SiC@SiO_2 a été préalablement préparé selon la méthode décrite dans le chapitre 2. L'expérience a été réalisée en chauffant, sous balayage d'azote N_2 (débit = 5 $mL.mn^{-1}$) et jusqu'à 1400°C (vitesse de chauffe 400°$C.h^{-1}$), les nanocâbles placés dans une nacelle d'alumine. Après 10h de palier à cette température (1400°C), le four redescend à température ambiante en 4h. En fin d'expérience, une mousse est collectée dans la nacelle en alumine et analysée.

V.6. Comportement des NFs SiC sous ammoniac à haute température : formation de nanorods de Si_3N_4

Un lot de nanocâbles SiC@SiO_2 a été préparé selon la méthode décrite dans le chapitre 2. Le feutre obtenu est ensuite immergé dans une solution de $HF_{aq.}$ afin d'éliminer toute trace de silice en surface. L'expérience a ensuite été réalisée en chauffant, sous balayage d'ammoniac (débit = 5 $mL.mn^{-1}$) et jusqu'à 1400°C (vitesse de chauffe 400°$C.h^{-1}$), les nanofibres placées dans une nacelle d'alumine. Après 10h de palier à cette température (1400°C), le chauffage est stoppé et le four redescend à la température ambiante en 4h environ. En fin d'expérience, une poudre blanche est collectée dans la nacelle en alumine et analysée.

V.7. Comportement des NCs SiC@SiO_2 sous argon à haute température

Un lot de nanocâbles SiC@SiO_2 a été préalablement préparé selon l'expérience de référence décrite dans le chapitre 2, page 102. Le feutre obtenu est ensuite immergé dans une solution de $HF_{aq.}$ afin d'éliminer toute trace de silice en surface. L'expérience a été réalisée en

chauffant, sous balayage d'argon (débit = 10 $L.h^{-1}$) et jusqu'à 1800°C (vitesse de chauffe 200°$C.h^{-1}$), les nanofibres placées dans une nacelle en graphite. Après 2h de palier à cette température (1800°C), le chauffage est stoppé et le four redescend à température ambiante en 4h environ. En fin d'expérience, une mousse bleu-vert est collectée dans la nacelle en graphite et analysée.

V.8. Comportement des NCs SiC@C sous argon à haute température

Un lot de nanocâbles SiC@C a été préalablement préparé selon la méthode décrite dans le chapitre 2. L'expérience a été réalisée en chauffant, sous balayage d'argon (débit = 10 $L.h^{-1}$) et jusqu'à 1600°C (vitesse de chauffe 200°$C.h^{-1}$), les nanofibres placées dans une nacelle en graphite. Après 2h de palier à cette température (1600°C), le chauffage est stoppé et le four redescend à température ambiante en 4h environ. En fin d'expérience, une mousse bleu-vert est collectée dans la nacelle en graphite et analysée.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation chimique et structurale de nanotubes et nanotubules du nitrure de bore

Sommaire

I. Introduction……157
II. Quelques généralités sur les propriétés et techniques de synthèse de nanotubes de BN……158
II.1. Introduction……158
II.2. Etat de l'art dans le domaine de la synthèse de nanotubes de BN……158
a) Les techniques de croissance cristalline……159
i) Synthèse à très haute température……159
ii) Synthèse à haute température……160
b) "Nouvelles techniques" de synthèse de Nanostructures 1D……164
i) "Templating" chimique à base de NTs de carbone ou de $B_xC_yN_z$……164
ii) "Templating" physique à partir d'un substrat poreux……164
II.3. Conclusion……165

III. Nouvelle méthode de synthèse de nanotubes de nitrure de bore à partir d'une phase gazeuse……166
III.1 Introduction……166
III.2. Description d'une expérience de référence de synthèse de nanotubes BN……167
a) Cas d'un support de condensation en carbone graphite……168
b) Cas d'un support de condensation en alumine……179

IV. Préparation de nanotubes de BN à partir d'une phase liquide……193
IV.1. Contexte de l'étude……193
IV.2. Synthèse de nanotubules de BN à partir de polyborazylène……198
IV.3. Cristallisation des nanotubules BN à haute température……207
IV.4. Conclusion sur les synthèses par voie liquide……209
V. Conclusion……210
VI. Partie expérimentale : Description d'une expérience de référence pour la synthèse de nanotubes de BN……212

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié la polyvalence du procédé de synthèse mis au point pour la croissance de nanofils à base de SiC. Pour cela, nous nous sommes intéressés à sa transposition à la préparation d'un autre type de nanomatériaux présentant un grand intérêt technologique : les nanotubes de nitrure de bore, BN. Après quelques généralités sur les nanotubes BN et leurs procédés de synthèse décrits à ce jour dans la littérature, une première partie sera donc dédiée à la croissance de nanotubes BN multifeuillets à partir d'une phase gazeuse, par transposition et adaptation du procédé mis au point pour les nanofils SiC. Les caractérisations chimiques et structurales de ces nanotubes seront étudiées, ainsi que l'influence des différents paramètres expérimentaux qui gouvernent leur croissance.

Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons toujours à la synthèse de nanostructures à base de nitrure de bore, mais cette fois à partir d'une phase liquide. Un procédé de "templating" chimique à partir de membrane d'alumine, couplé avec une approche chimique adaptée, la pyrolyse de précurseurs moléculaires, sera utilisé pour la synthèse d'un réseau de nanotubules de BN alignés. Les caractérisations chimiques et structurales de ces nanotubules seront présentées. En étudiant l'évolution structurale de ces nanostructures sous l'effet de traitement thermique sous atmosphère inerte, nous montrerons que ces nanotubules peuvent se transformer en des nanotubes BN multifeuillets.

II. Quelques généralités sur les propriétés et techniques de synthèse de nanotubes BN

II.1. Introduction

En parallèle des travaux sur les nanotubes de carbone, des recherches ont été menées afin de synthétiser, modéliser et étudier expérimentalement des nanotubes inorganiques construits sur la base de matériaux présentant une analogie structurale avec le carbone graphite. Ces études ont rapidement conduit un grand nombre d'équipes à s'intéresser à son alternative lamellaire communément appelée "graphite blanc" : le nitrure de bore hexagonal, *h*-BN.

En 1994, Cohen *et al.* [196] ont prédit par des calculs de structure électronique la stabilité des nanotubes de BN. Ils ont également montré que ces derniers sont isolants, avec un gap supérieur à 4 eV. Ce même groupe a établi que, contrairement à leurs analogues à base de carbone, la valeur de la bande interdite pour les nanotubes de BN est indépendante du diamètre, de l'hélicité et du nombre de feuillets de ces tubes [197]. Ce résultat, qui implique une plus grande homogénéité des propriétés physiques dans un lot de nanotubes de BN par rapport à son analogue carboné, a été une avancée scientifique majeure qui a amorcé un grand nombre de travaux expérimentaux sur les NTs BN. Pour les applications mécaniques ou thermostructurales, un module d'Young de l'ordre de 1,22 TPa [198] et une résistance élevée à l'oxydation (stabilité jusqu'à 900°C sous atmosphère oxydante) ont été décrits [188]. Toutes ces propriétés ont permis d'envisager un grand nombre d'applications pour les NTs BN allant de l'aéronautique et l'automobile (composites nanorenforcés), au domaine de l'énergie (stockage d'hydrogène) jusqu'aux dispositifs optoélectroniques. [199, 200,201].

II.2. Etat de l'art dans le domaine de la synthèse de nanotubes de BN

Il est possible de distinguer deux grandes familles de techniques de synthèse de nanotubes de BN : les procédés de croissance cristalline (procédés dits à très haute ou haute température) et les nouvelles techniques de synthèse de type "templating" chimique/physique.

a) Les techniques de croissance cristalline

i) Synthèse à très haute température

α) Arc électrique

La technique de croissance par arc électrique a été la première utilisée par Chopra *et al.* [202] en 1995 pour la synthèse de nanotubes de BN. Elle résulte d'une transposition du procédé mis au point pour la synthèse des NTs de carbone, avec une cathode en cuivre et une anode formée à partir d'un mélange de poudre de *h*-BN et de tungstène. Le gaz dans l'enceinte était de l'hélium à une pression de 650 Torr et la température atteinte dans le processus était proche de 3500°C. Ce procédé conduit à des NTs courts et multifeuillets, incorporant à l'une de leurs extrémités une particule de tungstène (mécanisme de croissance de type VLS). Cette technique a été ensuite modifiée par Loiseau *et al.* [203] en 1996 pour former un mélange de nanotubes mono- et multifeuillets, en utilisant des électrodes de borure d'Hafnium (HfB_2) sous atmosphère d'azote à 700 mbar. Ce procédé a été par la suite repris par plusieurs autres groupes mais la longueur de ces nanotubes BN reste toujours inférieure à 5 μm [204,205].

β) Ablation laser

Un an après la synthèse des NTs BN par arc électrique, une technique d'ablation laser, utilisée initialement pour la production de CNTs, a été étendue à la synthèse de NTs BN par Golberg *et al*. [206]. Elle consiste en la décomposition d'une cible de BN (principalement de phase hexagonale) sous une atmosphère d'azote et à des températures supérieures à 2400°C. En 2000, Laude *et al*. [207] ont revendiqué la synthèse de nanotubes de BN multifeuillets avec des rendements plus importants, mais aucune valeur n'a été mentionnée. En 2001, Loiseau *et al*. [208] ont réussi, en utilisant un laser continu, la première synthèse de nanotubes BN majoritairement monofeuillets.

γ) Procédé par torche plasma

Une torche plasma est composée d'une anode percée d'un trou central, servant de tuyère d'éjection de la colonne plasma, et d'une cathode autour de laquelle le gaz est injecté pour traverser l'arc électrique et s'échapper par la tuyère anodique. Ce générateur à arc interne permet d'obtenir une colonne plasma à une température supérieure à 10000° K et dans laquelle on peut injecter des réactifs. Ce procédé a été exploité par Shimizu *et al.* [209] en 1998 pour la synthèse de nanotubes de BN.

ii) Synthèse à haute température

α) Synthèse par activation mécanique

Cette méthode, déjà décrite dans le deuxième chapitre de ce manuscrit pour la synthèse de NFs SiC, a été également employée pour la synthèse des NTs de BN par Chen *et al.* [210,211,212]. Dans un premier temps, une poudre de bore ou de *h*-BN est broyée par des billes en acier, sous ammoniac et à température ambiante pendant 150 heures. Ensuite la pyrolyse de la poudre activée, à des températures supérieures à 1000°C et sous un atmosphère d'azote ou d'argon, conduit à la formation d'une grande quantité des nanotubes BN multifeuillets avec des diamètres variant entre 10 et 150 nm. Ces nano-objets ne sont pas des vrais nanotubes au sens littéral mais présentent des structures de type bambou ("bamboo-like nanostructures") [210,211,212]. Chen et *al.* ont suggéré que la présence de petites particules de fer provenant des billes de broyage sont susceptibles de jouer le rôle de catalyseur pour une croissance selon un mécanisme de type VLS.

β) Synthèse sous pression élevée

La pyrolyse sous haute pression (en autoclave) de précurseurs contenant du bore et de l'azote peut permettre la formation de nanotubes BN. Par exemple, Xu *et al.* [213] utilisent un mélange de poudres de NaN_3, qui va jouer le rôle de réducteur, de NH_4BF_4 et de KBH_4, comme source de bore et d'azote, et de Zn et Fe, comme catalyseurs, pour produire des nanotubes de BN multifeuillets entre 450 et 600°C. Les nanotubes de BN obtenus ont un diamètre entre 60 et 350 nm et une longueur inférieure à 5 μm.

Il nous semble intéressant de souligner qu'en 1993, l'équipe de S. G. Shore a obtenu des structures tubulaires de BN à partir de B-trichloroborazine ($B_3Cl_3N_3H_3$) et de particules de césium en autoclave à 1100°C [214]. Ces structures tubulaires présentaient des diamètres compris entre 150 et 3000 nm. Certains auteurs considèrent cette étude comme étant la première synthèse de NTs BN.

γ) Réduction carbothermale

En ce qui concerne la réaction dite de réduction carbothermale, Bartnitskaya *et al.* [215] ont utilisé des nanoparticules de carbure de bore pour amorcer la croissance de nanotubes de BN en présence d'oxyde de bore et sous atmosphère d'azote. Ces auteurs considèrent qu'il se produit une réduction carbothermique de l'oxyde de bore par

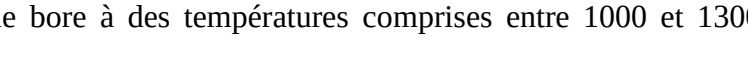
l'intermédiaire du carbone de B_4C, avec une nitruration simultanée, via l'azote, à des températures comprises entre 1100 et 1450°C :

$$B_2O_3(s) + 3B_4C(s) + 7N_2(g) \rightarrow 14BN(s) + 3CO(g)$$

$$B_2O_3(s) + 3CO(g) + N_2(g) \rightarrow 2BN(s) + 3CO_2(g)$$

Les NTs BN multifeuillets synthétisés présentent des structures de type bambou et des diamètres compris entre 10 et 20 nm.

Deepak *et al.* [216] ont synthétisé des NTs multifeuillets en utilisant de l'acide borique au lieu d'oxyde de bore à des températures comprises entre 1000 et 1300°C, en présence d'ammoniac et de carbone actif :



$$2H_3BO_3 + 3C + 2NH_3 \rightarrow 2BN + 3CO + 3H_2 + 3H_2O$$

Des NSs BN de type bambou, ainsi que des nanofils de BN, ont été obtenus avec des diamètres variant de 15 à 140 nm.

δ) Dépôt Chimique en phase gazeuse (CVD)

La croissance de nanotubes BN par des procédés CVD a été largement décrite dans la littérature. Ces procédés exploitent trois mécanismes de croissance :

- Le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS), déjà décrit dans les chapitres précédents, notamment pour la croissance de nanofils de SiC
- Le mécanisme de *croissance par la base* ou "root-growth mechanism" et qui s'apparente en fait à un mécanisme de type Vapeur-Solide amorcée par la surface d'une nanoparticule.
- Un mécanisme assisté par une phase oxyde ("Oxide Assisted Growth", OAG) qui s'apparente au VLS et qui a déjà été décrit dans les chapitres II et III.

La croissance de nanotubes BN par CVD catalytique (CCVD) repose sur un mécanisme de croissance de type VLS et nécessite l'utilisation de nanoparticules métalliques comme catalyseurs ou amorceurs. A l'échelle nanométrique, Terauchi *et al.* ont été les premiers en 1997 à transposer ce procédé à la croissance de nanotubes BN, en utilisant du lithium comme catalyseur [217,218]. Les NTs BN multifeuillets ainsi formés présentent un diamètre homogène d'environ 10 nm pour des longueurs réduites comprises entre 50 et 250 nm. Cette méthode a été reprise ensuite par Tang *et al.* [219,220] avec la synthèse de NTs BN multifeuillets à partir d'un mélange de poudres de bore et d'oxyde de fer. Le rendement de cette synthèse est très faible. Ce procédé a été amélioré par le même groupe en 2005 par

l'addition d'une poudre de silice à la poudre de précurseurs [221]. Cette addition a favorisé la formation de $B_2O_{2\,(g)}$ et augmenté considérablement le rendement en nanostructures à base de BN dans le produit final (proche de 80% en volume). Les nanostructures de BN obtenues sont soit des nanotubes multifeuillets d'un diamètre compris entre 10 et 30 nm, soit des filaments de type bambou d'un diamètre compris entre 40 et 60 nm.

La croissance de nanotubes BN peut également être assistée par des nanoparticules solides selon un mécanisme de *croissance par la base* ou "root-growth mechanism", qui s'apparente au mécanisme VS et qui repose sur un nucléation/croissance amorcée par la surface d'une nanoparticule. Le meilleur exemple est donné par les travaux de Lourie *et al.* [222] avec la synthèse de NTs BN multifeuillets en employant le borazine ($H_3B_3N_3H_3$) comme précurseur et des nanoparticules de diborure de nickel (NiB_2) comme amorceurs. Les diamètres des NTs sont inférieurs à 100 nm et leurs longueurs sont de l'ordre de 5 µm. Les nanotubes synthétisés selon ce procédé sont reconnaissables alors par leur terminaison en forme de drapeau ("flag-type closure") comme illustré par la figure IV.1.

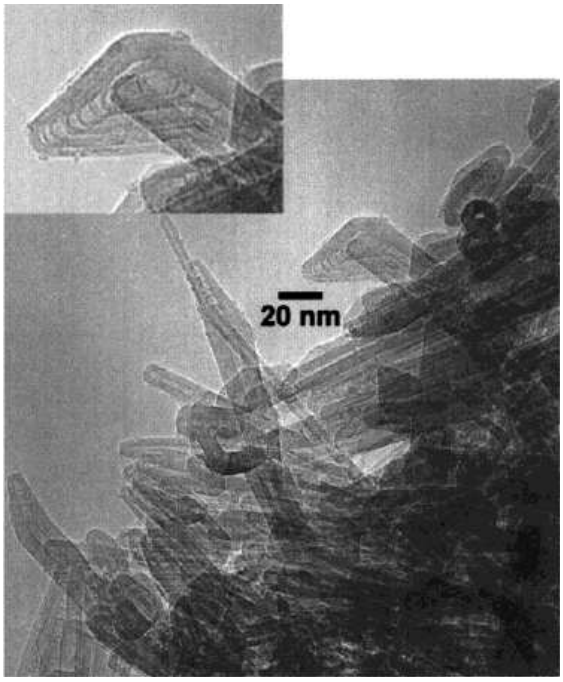


Figure IV.1 : Image MET des nanotubes BN avec leur terminaison en forme de drapeau ("flag-type closure") [222]

Le procédé de croissance qui nous semble le plus compétitif est celui développé par le groupe de Bando. Ces auteurs ont décrit la synthèse de nanotubes BN multifeuillets sans

l'aide de catalyseurs et donc sans risque de pollution chimique pour les NTs [223]. Des NTs BN multifeuillets de quelques dizaines de nanomètres de diamètre ont ainsi été synthétisés, à une température de 1700°C, par décomposition d'un précurseur, la mélamine-diborate, $B_4N_3O_2H$, et *via* une croissance assistée par une phase oxyde. Ce sont en effet des nanoclusters liquides à base de bore et d'azote (nanoclusters "BNO") qui seraient à l'origine de la formation des nanotubes BN selon un mécanisme qui s'apparente au VLS. Les auteurs ont imaginé des successions d'étapes de dissolution jusqu'à sursaturation d'éléments dans les gouttelettes liquides, à partir de la phase gazeuse, et de croissance des nanotubes BN par précipitation. Ce mécanisme proposé par le groupe de Bando est en fait identique à celui d'OAG (Oxide-assisted Growth) décrit dans le chapitre II pour la formation de nanofils à base de silicium. Ce procédé conduit à des NTs de grande pureté chimique mais le rendement est trop faible pour envisager une application industrielle (2mg pour 2g de $B_4N_3O_2H$).

Cet inconvénient a été surmonté par le même groupe en 2002 avec la fabrication de nanotubes BN à grande échelle à partir de mélange de bore, B, et d'oxyde de magnésium, MgO [224]. A 1300°C, B peut réagir avec MgO pour former $B_2O_{2\,(g)}$ et $Mg_{(g)}$:

$$2\,B_{(s)} + 2\,MgO_{(s)} \longrightarrow B_2O_{2\,(g)} + 2\,Mg_{(g)}$$

Les précurseurs gazeux ainsi formés sont transportés par un flux d'argon dans une zone plus froide (1100°C) où de l'ammoniac est introduit. BN est obtenu par nitruration de $B_2O_{2\,(g)}$ par NH_3 :

$$B_2O_{2\,(g)} + 2\,NH_{3\,(g)} \longrightarrow 2\,BN_{(s)} + 2\,H_2O_{(g)} + H_{2\,(g)}$$

Les auteurs ont obtenu une quantité importante de NTs BN multifeuillets (310 mg pour 1,55g de mélange B + MgO), d'un diamètre compris entre 20 et 100 nm et d'une longueur de quelques micromètres. Le mécanisme mis en jeu dans cette synthèse est cette fois encore de type VLS/OAG à partir de nanoparticules d'oxyde mixte de bore et de magnésium. Des nanoparticules résiduelles contenant les éléments N, B, Mg, Si et O ont en effet été observées à l'extrémité des nanotubes (la présence de silicium est attribuée à une pollution dans le four) [224].

En 2005, cette méthode a encore été améliorée par le même groupe en terme de quantité de nanotubes produits par l'addition d'une poudre d'oxyde de fer, FeO, au mélange de B et MgO [225]. Cette technique présente de nombreux avantages, et c'est notamment la

plus intéressante en terme de quantité de nanotubes obtenus. Elle repose toujours sur un mécanisme de type VLS/OAG. L'élimination des co-produits réactionnels, comme le magnésium, par évaporation sous vide n'est cependant pas aussi simple qu'envisagé par les auteurs dans leur premier article [224] et les échantillons obtenus présentent des teneurs en magnésium notamment assez élevées. La présence de Mg ou Fe résiduel peut être un problème crucial pour certaines applications des NTs BN.

b) "Nouvelles techniques" de synthèse de Nanostructures 1D

i) "Templating" chimique à base de NTs de carbone ou de $B_xC_yN_z$

Cette technique de croissance a été la plus largement utilisée pour la synthèse de nanotubes de BN. Elle consiste en l'utilisation d'un nanotube de carbone ou de $B_xC_yN_z$ comme moule (ou "template"). Le nanotube est transformé par un traitement chimique en un nanotube de BN. On parle de "procédé par réplication". A titre d'illustration, Han *et al.* [226] ont obtenu des NTs BN par pyrolyse d'un mélange de CNTs et d'oxyde de bore à 1500°C sous azote. Le produit obtenu contient des NTs BN multifeuillets de 10 nm de diamètre, similaires aux CNTs de départ. D'après les auteurs, une réaction de substitution des atomes de carbone par ceux d'azote et de bore se produit à haute température :

$$B_2O_{3\,(s)} + 3\,C_{(s)} + N_{2\,(g)} \longrightarrow 2\,BN_{(s)} + 3\,CO_{(g)}$$

Des NTs BN monoparois ont été obtenu de façon similaire par le groupe de Bando à partir de CNTs monoparois. [227,228] Ce même groupe a montré que le rendement de cette réaction de substitution pouvait être amélioré par la présence d'oxyde de molybdène, MoO_3 [229]. Plus récemment, Han *et al.* ont montré que l'oxydation des nanotubes de $B_xC_yN_z$ conduit également à la formation de nanotubes BN multifeuillets [230].

ii) "Templating" physique à partir d'un substrat poreux

Cette méthode consiste en l'infiltration d'un substrat poreux par un précurseur (liquide ou gazeux) adapté. Les nanotubes sont obtenus par réplication du réseau de pores du substrat. Li *et al.* ont exploité ce procédé en 2005 pour la synthèse de nanotubes BN multifeuillets à partir d'une membrane poreuse de silice [131]. Ce substrat a été imprégné par CVD en utilisant BCl_3 et NH_3 comme précurseur. Le groupe de Sneddon [231] a également décrit dans un "proceeding" en 2002 la synthèse des nanotubules alignés de BN à partir d'une membrane d'alumine et d'une solution d'un précurseur moléculaire, le borazine $H_3B_3N_3H_3$. Cet article ne contient cependant que peu de détails sur le protocole expérimental employé, ainsi que sur la

caractérisation chimique et structurale des nanotubules. Ces travaux n'ont, à notre connaissance, jamais été complétés depuis par une publication.

II.3. Conclusion

Nous avons distingué dans la partie précédente plusieurs techniques de synthèse de nanotubes de BN. Toutes ces techniques présentent des inconvénients soit en terme de pureté chimique, de qualité cristallographique, de rendement ou de coût de fabrication pour un éventuel passage à une échelle industrielle. De plus, toutes ces techniques présentées nécessitent une étape de purification supplémentaire pour séparer les nanofils du brut réactionnel. Compte tenu de la taille des objets à séparer, cette étape qui n'est que très rarement abordée dans les publications est un verrou technologique important pour toutes applications de ces nanotubes.

Dans ce contexte, un des objectifs de ce chapitre est de proposer un procédé simple et reproductible de croissance de nanotubes de BN. Nous nous sommes fixés comme contrainte l'utilisation de produits de départ et d'un système expérimental peu coûteux, dérivés de celui mis au point dans le chapitre II pour la croissance de nanofils SiC. Ce procédé doit également permettre d'obtenir directement, sans étape supplémentaire de purification, des nanotubes d'une grande pureté chimique, et notamment sans contamination par des métaux.

III. Nouvelle méthode de synthèse de nanotubes de nitrure de bore à partir d'une phase gazeuse

III.1 Introduction

Etudier la polyvalence du procédé de synthèse de nanofils SiC revient à étudier la possibilité de faire croître, à partir du même dispositif, des nanostructures 1D à base d'autres éléments que le silicium. Nous espérons ainsi généraliser notre procédé à des matériaux inorganiques de compositions chimiques variées tout en maintenant les avantages majeurs de notre méthode : (i) grande quantité produite, (ii) grande pureté chimique et (iii) absence d'étape ultérieure de purification pour séparer les nanostructures formées d'éventuels co-produits. Dans ce contexte, et pour toutes les raisons mentionnées dans la partie précédente, nous nous sommes intéressés aux nanotubes de BN.

L'étude bibliographique nous a permis de déterminer que le précurseur gazeux à base de bore le mieux adapté à notre problématique est $B_2O_{2\ (g)}$. Ce dernier peut être généré à haute température par réaction entre l'oxyde de bore, B_2O_3, et différents composés : MgO et/ou FeO [224,225], ou même Si, que nous avons utilisé dans le chapitre III pour la croissance directe de nanocâbles SiC@BN. Toutes ces méthodes ne sont pas compatibles avec la formation de nanotubes BN de haute pureté chimique. Le précurseur $B_2O_{2\ (g)}$ peut également être synthétisé par décomposition de $B_4N_3O_2H$ [223], mais le procédé nécessite alors la synthèse préalable de ce composé. Les rendements très faibles obtenus alors par l'équipe de Bando laissent supposer de plus que la quantité de volatils formée à partir de ce précurseur est très faible.

La méthode qui semble la plus avantageuse, et que nous avons utilisée dans le chapitre III pour la synthèse indirecte de nanocâbles SiC@BN, consiste donc à utiliser un mélange de bore, B, et d'oxyde de bore, B_2O_3. Ce procédé présente l'avantage de ne pas apporter de pollution chimique au système, mais il présente l'inconvénient d'augmenter significativement le coût de fabrication des nanotubes car le bore élémentaire de haute pureté chimique est beaucoup plus coûteux que son oxyde. Compte tenu de cette remarque, nous nous sommes intéressés aux travaux d'Economy concernant la nitruration de fibres d'oxyde de bore en fibres de BN [184]. Ces auteurs ont montré que B_2O_3 peut être nitruré en BN, *via* différentes réactions solide-vapeur, sous ammoniac à 1500°C :

$$2\ NH_{3\ (g)} + B_2O_{3\ (s)} \longrightarrow 2\ BN\ (s) + 3\ H_2O\ (g)$$

Des travaux réalisés au LMI concernant la nitruration de l'oxyde de bore, B_2O_3, sous ammoniac à haute température (1000°C) ont montré que cette réaction s'accompagnait de la formation d'espèces volatiles à base de bore et conduisait à la formation d'un dépôt de BN sur les parties froides du four [232]. Nous avons donc choisi d'exploiter ce résultat pour générer *in situ* dans le four notre précurseur gazeux à base de bore. Comme mentionné dans le chapitre III, l'oxyde de bore étant un solide vitreux difficilement broyable et facilement hydrolysable, nous avons donc choisi d'utiliser son hydrate, *i.e.* de la poudre d'acide borique H_3BO_3, comme précurseur afin de simplifier la mise en oeuvre expérimentale et d'améliorer la reproductibilité des expériences.

Le choix de l'acide borique comme source de bore présente l'avantage d'utiliser un précurseur solide peu coûteux même avec une pureté chimique importante, et dont la manipulation ne présente aucun caractère de risque ou de dangerosité.

III.2. Description d'une expérience de référence de synthèse de nanotubes BN

Le système expérimental employé est proche de celui utilisé pour la croissance de nanofils à base de SiC, et détaillé dans le deuxième chapitre. Un tube en alumine équipé de flasques d'étanchéité est placé dans un four tubulaire. Nous disposons dans la zone chaude du four une nacelle contenant un précurseur de carbone (polypropylène, carbone amorphe, etc.) en amont du trajet du gaz vecteur. En aval dans le four, une nacelle contenant l'acide borique est recouverte de façon non étanche par un support de condensation. Les deux seules différences expérimentales par rapport à l'expérience de synthèse de nanofils SiC décrite dans le chapitre II est la nature du précurseur solide (acide borique en lieu et en place de Si/SiO_2) et la nature du gaz vecteur. En effet, afin de générer un précurseur gazeux à base de bore et d'assurer également sa nitruration en BN, nous travaillons sous balayage d'ammoniac, NH_3 (débit 10 $mL.min^{-1}$). Le dispositif expérimental est représenté schématiquement sur la figure IV.2. Deux types de supports de condensation vont être étudiés : en carbone graphite et en alumine.

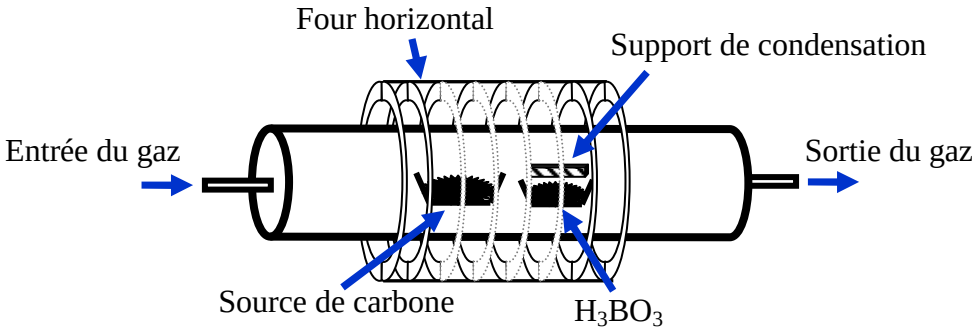


Figure IV.2 : Représentation schématique du procédé expérimental de synthèse de NTs BN

a) Cas d'un support de condensation en carbone graphite

Dans une première série d'expériences, un support de condensation en graphite identique à celui employé pour la synthèse de nanofils SiC a été utilisé. Le polypropylène tient lieu de "source de carbone" et l'acide borique celui de "source de bore". Nous reviendrons sur les rôles respectifs de ces composés dans la partie concernant le mécanisme de croissance des nanotubes.

Le système expérimental tel que décrit ci-dessus est chauffé dans un premier temps à 175°C sous balayage d'argon (débit 200ml.min^{-1}) pour permettre la déshydratation de l'acide borique en oxyde de bore, puis jusqu'à 1500°C sous balayage d'ammoniac (300°C.h^{-1}, 10 ml.min^{-1}). Cette température est maintenue pendant 10h avant refroidissement. En fin d'expérience, une masse d'environ 30 mg d'un solide est collecté sur le support de condensation. Ce dernier, typiquement blanc-grisé, se présente sous l'aspect d'une mousse et rappelle visuellement les nanofils SiC.

Un spectre de diffraction des rayons X (DRX) a été enregistré sur un échantillon du produit brut. Cette analyse montre clairement que la mousse est constituée de nitrure de bore hexagonal (*h*-BN). Ce résultat a été conforté par une analyse par spectroscopie Raman réalisée sur l'échantillon brut (figure IV.3).

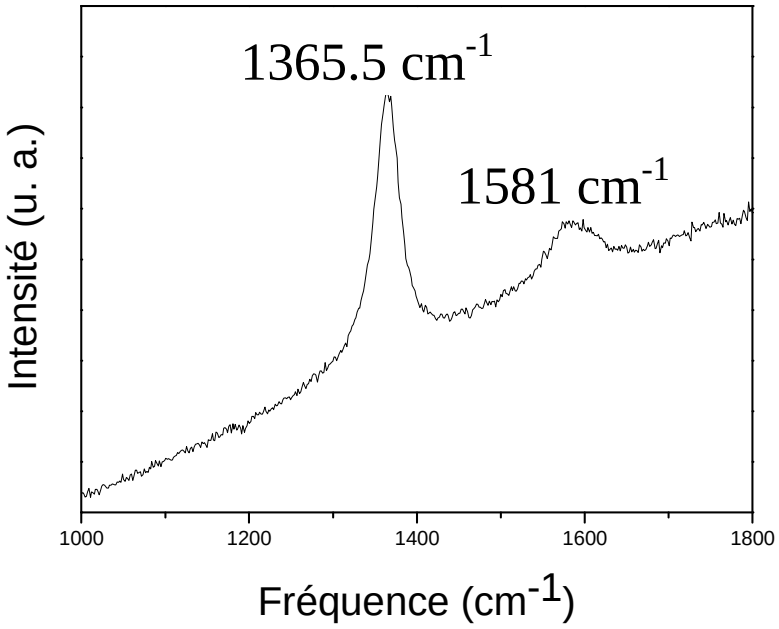


Figure IV.3 : Spectre Raman du produit obtenu avec un support de condensation en carbone

Le pic prépondérant se situe à 1365,5 cm^{-1}. Il est attribué à la vibration de mode E_{2g} de la phase hexagonale dans les feuillets de BN [233,234]. Ce mode se situe généralement à 1368 cm^{-1} dans le BN hexagonal massif [233,234]. Comme illustré par la figure IV.3, le mode E_{2g} possède une largeur à mi-hauteur de 32 cm^{-1}. Cette valeur est proche de celle déjà publiée dans la littérature [235] et beaucoup plus importante que celle obtenue dans le cas de cristaux de tailles micrométriques (13 cm^{-1}). Cette différence n'est pas surprenante puisque, dans les nanotubes, les distances interplans sont légèrement plus grandes que dans le cas du BN massif. Le pic centré à 1581 cm^{-1} est dû à la présence de carbone dans le produit brut [236].

Une analyse MEB est effectuée afin d'observer la morphologie de l'échantillon et de confirmer la présence de nanostructures. L'observation de notre produit brut (figure IV.4) montre qu'il est constitué de structures microtubulaires d'un diamètre hétérogène allant de 1 à 20 µm. Ces microtubes sont intégralement recouverts sur toutes leurs surfaces externes par des nanostructures 1D entrelacées.

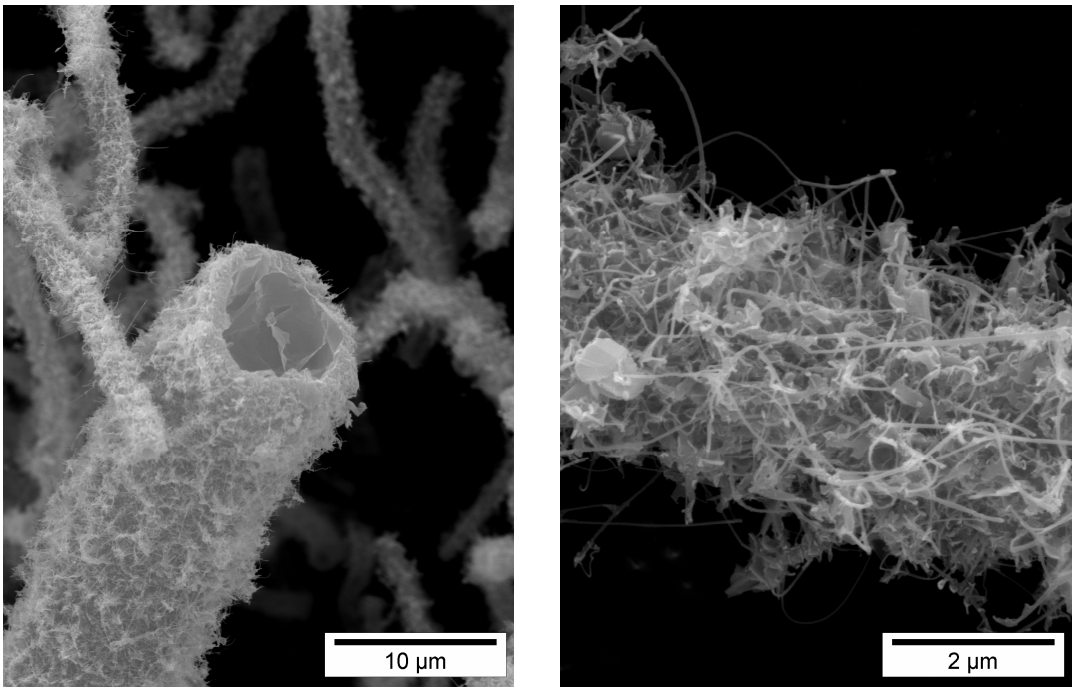


Figure IV.4 : Images MEB des nanotubes BN recouvrant la surface des microtubes BN

L'observation par microscopie électronique en transmission réalisée sur cet échantillon a permis de montrer que ces microtubes sont formés de feuillets de BN agglomérés (Figure IV.5) et que les nanostructures 1D sont en fait des nanotubes de structure lamellaire (figure IV.6).

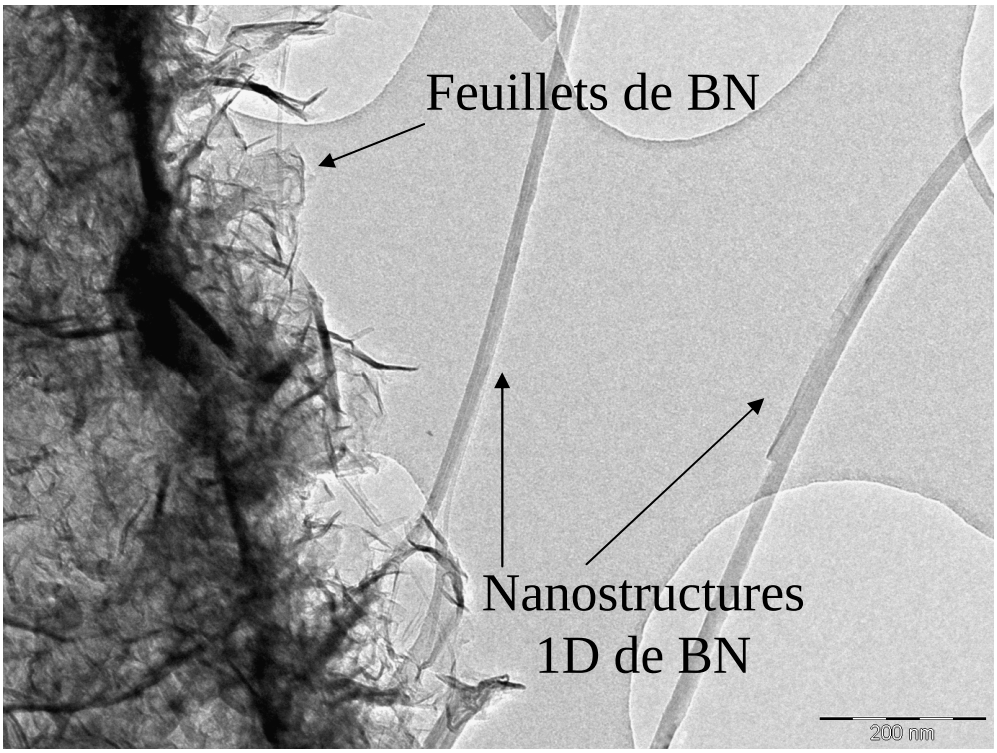


Figure IV.5 : Image MET en mode conventionnel d'une paroi du microtube

Les diamètres de ces nanostructures sont estimés inférieurs à 20 nm et leurs longueurs peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres.

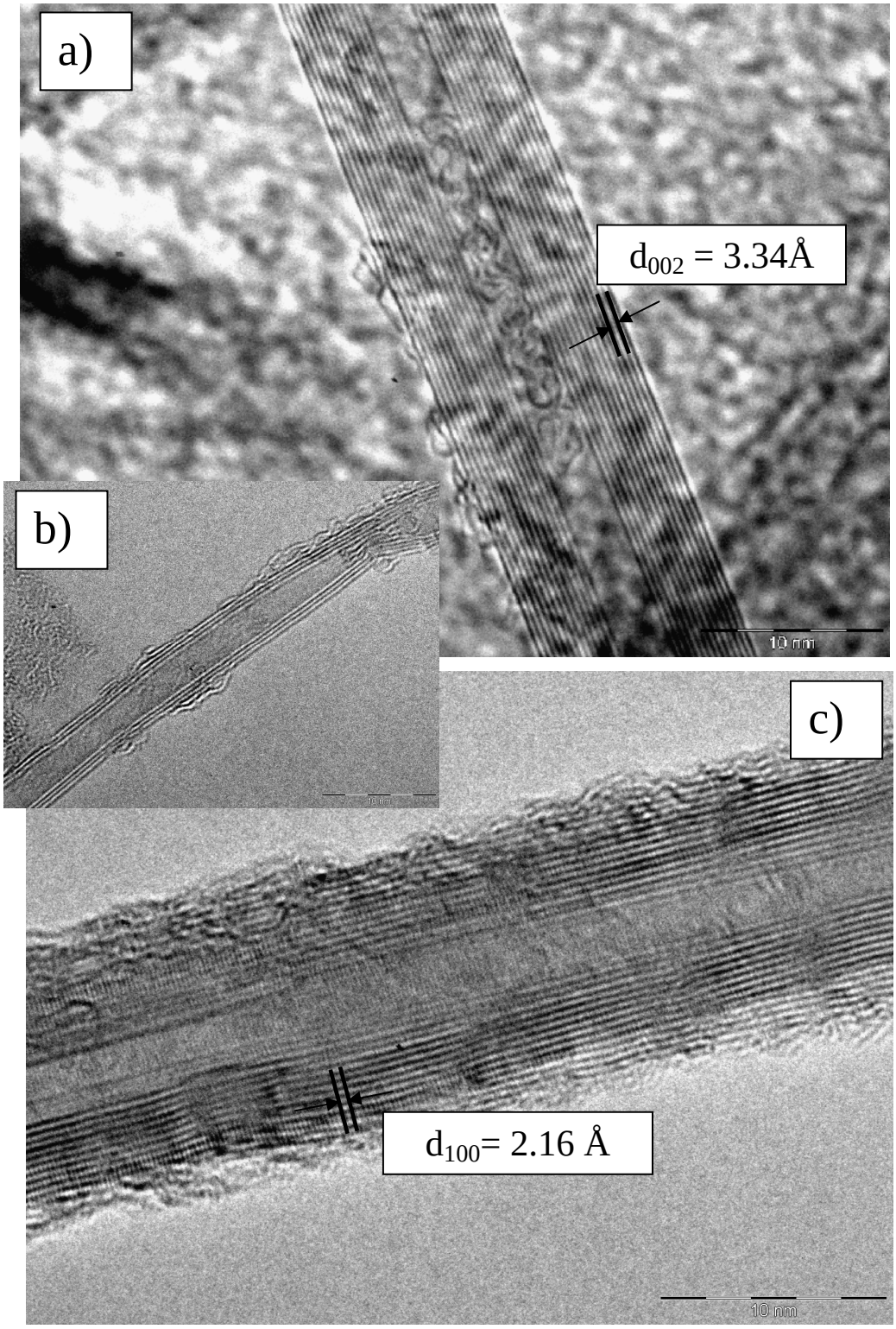


Figure IV.6 : Différents clichés METHR de nanotubes de BN

Comme illustré par les images METHR de la figure précédente, les nanotubes sont multiparois et constitués d'un nombre limité de plans (2 à 15). Typiquement, sur la figure IV.6.a, on peut observer un nanotube de BN avec 13 plans graphitiques et sur la figure IV.6.b un nanotube avec seulement trois plans de BN. De plus, le diamètre intérieur de ces tubes est très grand pour des objets de cette taille (> 4 nm). Les plans lamellaires, alignés selon l'axe du nanotube, sont séparés d'une distance de ~ 0,334 nm (Figure IV.6a). Cette valeur est parfaitement cohérente avec la distance interplanaire (002) du nitrure de bore hexagonal [138, 237]. Des plans perpendiculaires à l'axe des tubes apparaissent sur les parois et dans le cœur (figure IV.6.c). Ils sont séparés d'une distance de ~0,216 nm en accord avec la distance interplanaire (100) du h-BN.

Une analyse chimique complète par spectroscopie par perte d'énergie d'électrons a été réalisée sur un nanotube de 10 nm de diamètre. Le spectre enregistré sur ce NT montre les seuils K de Bore, de l'azote et du carbone confirmant la formation de nanotubes de nitrure de bore (figure IV.7). La présence du carbone peut s'expliquer d'une part par la préparation de l'échantillon en vue de l'observation en MET comme décrite précédemment (chapitre II) ou d'autre part par une pollution due à la pyrolyse en présence d'un disque de condensation en graphite. Compte tenu des résultats obtenus par spectroscopie Raman et de la couleur de l'échantillon, nous privilégions une pollution surfacique par le carbone lors de la synthèse.

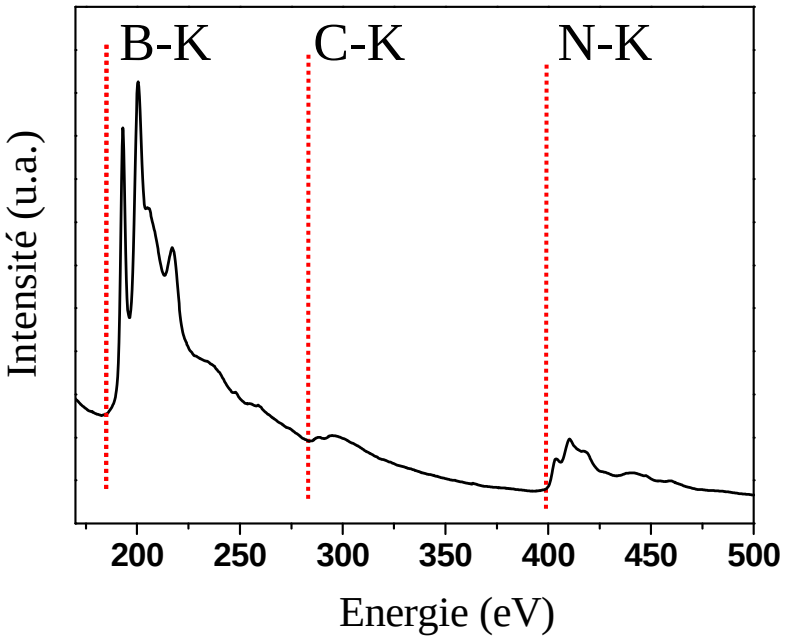


Figure IV.7 : Spectre EELS d'un nanotube BN de 10 nm de diamètre.

En résumé, les analyses chimiques et structurales nous indiquent que le produit brut est constitué de microtubes de BN. Ces microtubes sont polycristallins et constitués de feuillets de BN agglomérés. Des nanotubes de BN multifeuillets émergent de la surface des microtubes de façon aléatoire. Ces nanotubes BN ont des diamètres très fins, entre 10 et 20 nm de moyenne. Ils présentent une caractéristique géométrique importante : ils ont un diamètre interne très grand pour un nombre de feuillets très restreints. Il s'agit donc à notre connaissance du premier exemple de matériau BN tubulaire hiérarchisé avec deux échelles de taille de cavité : micro- et nanométrique.

Concernant le mécanisme de croissance de ces objets à base de BN, nous pensons que deux mécanismes de croissance distincts sont mis en jeu successivement pour former les microtubes puis les nanotubes BN. Dans un premier temps, à une température inférieure à 180°C, l'acide borique se déshydrate en oxyde de bore selon la réaction suivante :

$$2\ H_3BO_{3\ (s)} \longrightarrow B_2O_{3\ (s)} + 3\ H_2O_{(g)}$$

De plus, selon les travaux d'Economy, le mécanisme de conversion de B_2O_3 par NH_3 implique la formation d'intermédiaires de type polyboroxine, qui sont des polymères inorganiques à base de bore et d'oxygène constitués de cycles B_3O_3 reliés par des ponts oxygène (figure IV.8a) [184]. Ces polymères sont donc en fait les analogues oxygénés des polyborazines, précurseurs polymériques de BN constitués de cycles B_3N_3 reliés par des ponts azotés (figure IV.8b).

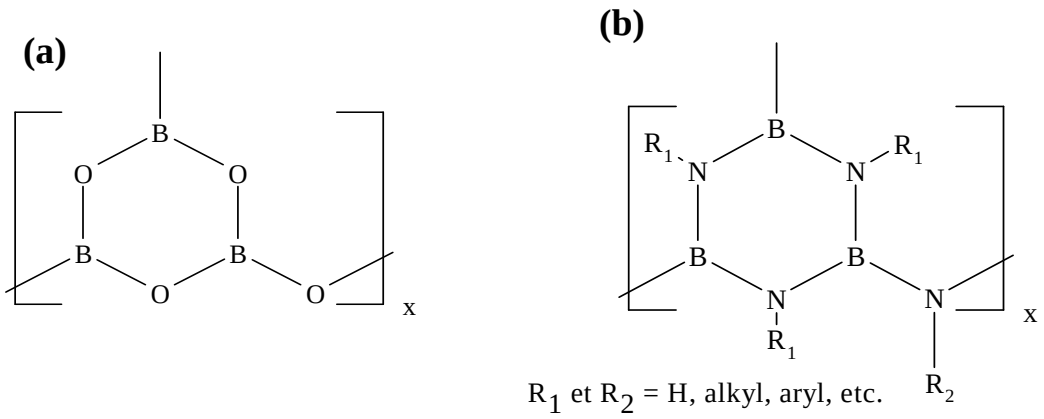


Figure IV.8 : Représentation schématique d'un polyboroxine (a) et d'un polyborazine (b)

Nous suggérons que l'hydrogénation progressive du réseau tridimensionnel de liaisons B-O-B de B_2O_3 en un polymère de type polyboroxine, première étape de sa conversion en BN, se poursuit avec la formation de dérivés $(HO)_3B_3O_3$ de type boroxine. Les boroxines sont les analogues à base d'oxygène des borazines, $R_3B_3N_3H_3$ (figure IV.9). De plus, l'ammoniac est susceptible de réagir sur ce composé via des réactions d'ammonolyse pour substituer des groupements –OH du B-tri(hydroxy)boroxine par des groupements amines $–NH_2$.

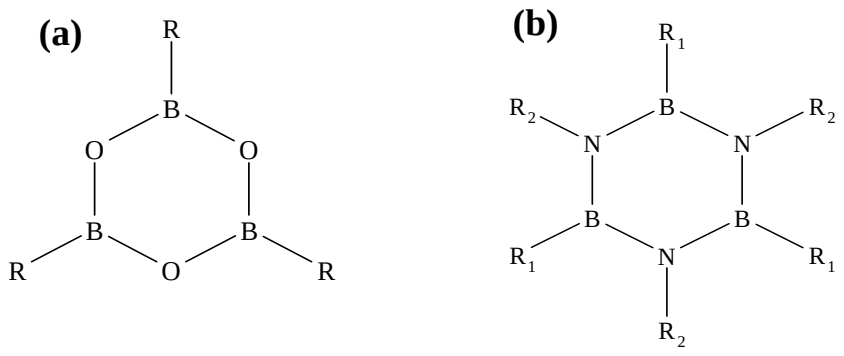


Figure IV.9 : Représentation schématique de dérivés de type boroxine (a) et borazine (b).
R, R_1, R_2 = H, alkyl, aryl, etc.

L'étape suivante de la conversion en BN consiste certainement en des ouvertures des cycles B_3O_3 pour former des cycles boraziniques B_3N_3. Nous suggérons qu'il existe une compétition entre la volatilisation et la polymérisation de ces dérivés moléculaires de type borazine et/ou boroxine. Cette hypothèse est renforcée par des études menées dans le groupe pour la synthèse de microtubes de BN à partir de précurseurs moléculaires de type borazine, $(H_2N)_3B_3N_3(CH_3)_3$, et pour lesquels la compétition entre ces deux processus a été mis en évidence expérimentalement [238]. Nous pensons donc que le transport du bore en phase gazeuse est effectué par l'intermédiaire d'espèces moléculaires de type boroxine et/ou borazine. Le gradient de composition chimique de la phase vapeur entre la nacelle et le support de condensation est très certainement le moteur du transport du bore vers ce dernier. A plus haute température, ces précurseurs sont convertis en nitrure de bore, BN, par NH_3 ou ses produits de décomposition (N_2 et H_2) en libérant de l'eau et/ou de l'azote.

Au préalable et par référence aux expériences sur SiC, nous attendons la formation d'un corail de nanoparticules de carbone (CNPs) par décomposition du polypropylène à la surface du disque de condensation en carbone graphite. Afin de conforter cette hypothèse, des

expériences ont été réalisées sans source de bore. Nous n'avons alors pas observé de corail de CNPs à la surface du support de condensation, ce qui implique que :

- soit ce dernier ne se forme pas sous balayage d'ammoniac. Dans ce cas, la source de carbone ne jouerait aucun rôle lors de la croissance des nanofils et des expériences conduites sans polypropylène donneraient exactement le même résultat.
- soit ce dernier est détruit à plus haute température par hydrogénation. En effet, à haute température, l'hydrogène provenant de la dissociation de l'ammoniac est susceptible d'hydrogéner le carbone pour le consommer intégralement en formant des hydrocarbures volatiles [191,192,193].

Cette dernière hypothèse nous semble la plus probable. Pour la confirmer expérimentalement, une série d'expériences a été réalisée cette fois sans source de carbone. Dans ce cas, un solide blanc pulvérulent, caractérisé comme du *h*-BN par DRX, se forme à la surface du disque de condensation. L'analyse de ce solide par MEB a révélé la formation de feuillets de BN globalement orientés perpendiculairement à la surface du support de condensation en graphite. Localement, des structures micrométriques élégantes, que nous pouvons qualifier de façon imagée de micro-fleurs de BN, émergent de cette couche micrométrique (figure IV.10). Il est intéressant de noter que cette morphologie du BN nous rappelle les revêtements de BN épineux ("thorn-like BN" nanostructures) obtenus par le groupe de Jang et décrit dans le chapitre III [180]. Il est intéressant de noter que dans les deux cas, il s'agit d'expériences de formation de *h*-BN sous flux d'ammoniac. Nous pouvons donc attribuer cette morphologie particulière du *h*-BN sous forme de feuillets à des interactions fortes solide-gaz au moment de la cristallisation, interactions différentes de celles obtenues sous N_2 pour lesquelles le *h*-BN est obtenu sous forme de grains polycristallins [139].

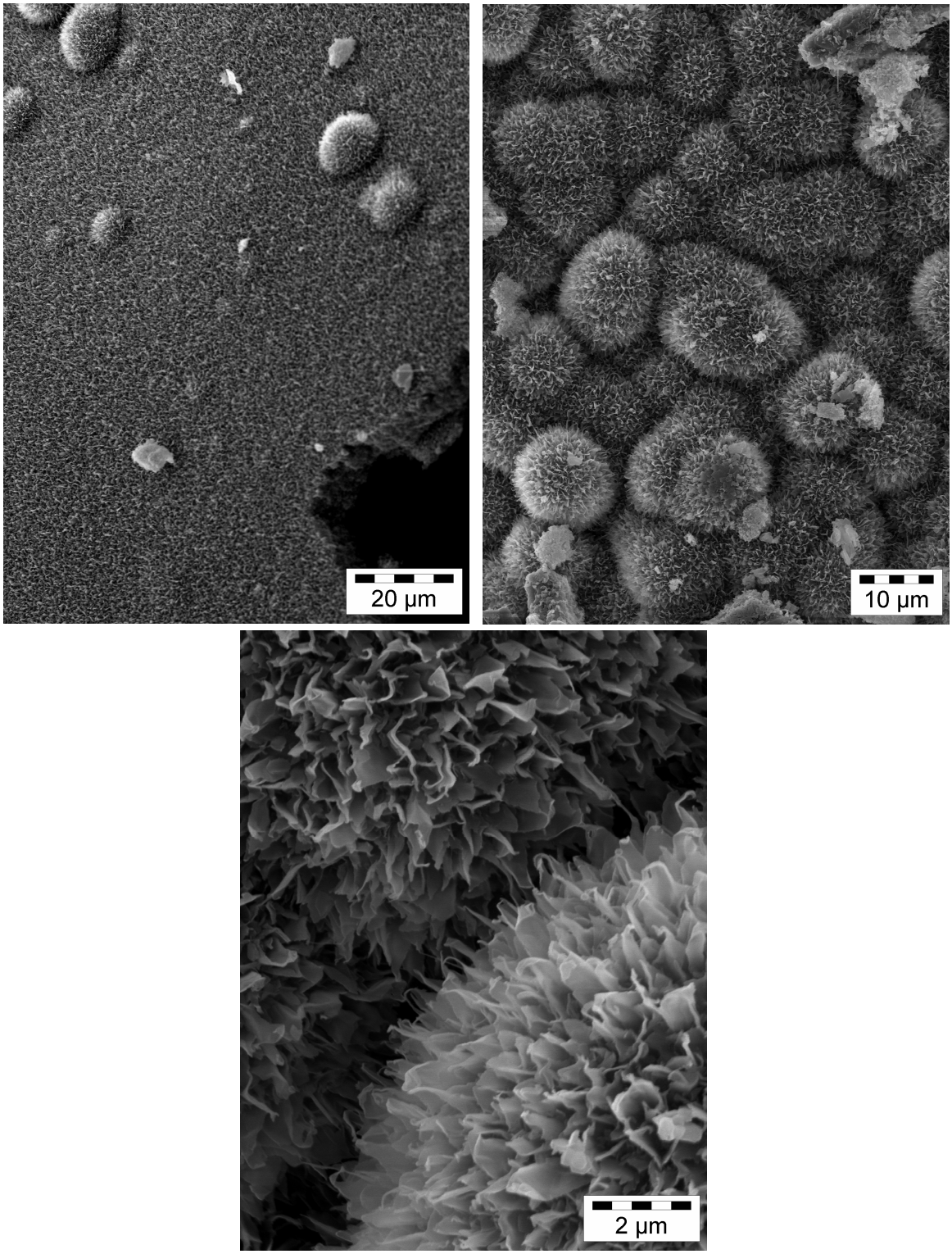


Figure IV.10 : Images MEB à différents grandissements des micro-fleurs de BN

La présence localisée et aléatoire de micro-fleurs à la surface du revêtement pourrait traduire la morphologie irrégulière (rugosité) de la surface du support de carbone et la présence d'aspérités générées lors de la découpe du support dans un bloc de graphite. Très localement, des microtubes BN ont été observés, à partir desquels émergent des quantités très

faibles de nanotubes (figure IV.11). Nous attribuons la formation de ces microtubes à une rugosité de surface encore différente à cet endroit du support (micro-aspirités à la surface du graphite). La structure de la surface de ces microtubes est responsable de la formation des nanotubes de BN.

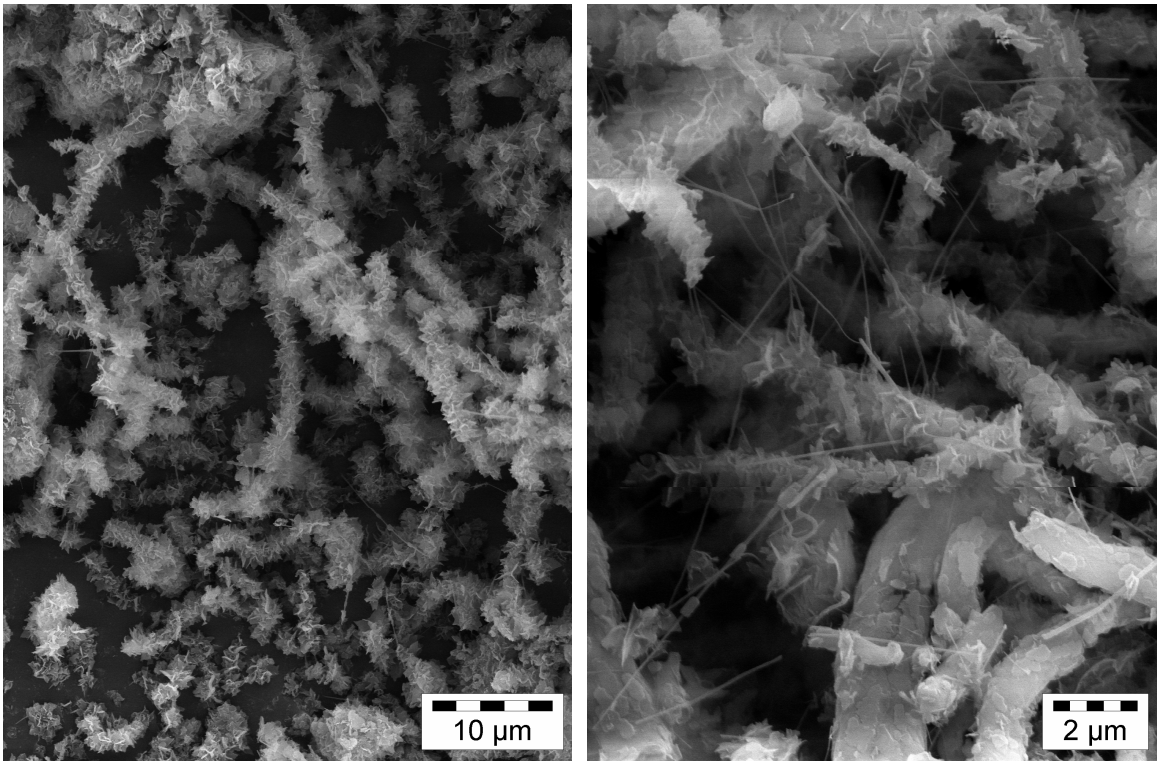


Figure IV.11 : Images MEB à différents grandissements des microtubes BN, à partir desquels émergent des quantités très faibles de nanotubes

En résumé, la comparaison de ces expériences avec celles de synthèse des nanotubes BN nous amène à la conclusion que :

(1) le polypropylène est nécessaire et conduit à la formation d'une rugosité particulière à la surface du bloc de graphite
(2) Cette rugosité entraîne la cristallisation du BN sous forme de microtubes
(3) Les microtubes sont responsables de la formation des nanotubes BN.

Nous proposons donc le mécanisme suivant qui est représenté de façon schématique sur la figure IV.12 :

a) A partir de 500°C, les précurseurs gazeux de carbone donnent naissance à un corail de CNPs à la surface du support de condensation en graphite. Cette formation correspond à une étape de structuration (en terme de rugosité) de la surface du support de condensation.

b) Dans un deuxième temps et à plus haute température, il y a transport du bore de la nacelle vers le support de condensation. Nous pensons donc que le transport du bore en phase gazeuse est effectué par l'intermédiaire d'espèces moléculaires de type boroxine et/ou borazine. Le gradient de composition chimique de la phase vapeur entre la nacelle et le support de condensation est très certainement le moteur du transport du bore vers ce dernier

c) Ce transport conduit à la formation de microgouttelettes liquides d'une phase oxyde riche en bore et en carbone ($B_wC_xN_yO_z$) à la surface du support. Ces dernières permettent la croissance de microtubes de BN selon un mécanisme s'apparentant au VLS/OAG.

d) La cristallisation du nitrure de bore dans les microtubes conduit à la formation de feuillets de BN qui ont tendance à s'enrouler sur eux-mêmes. Dans certains cas, l'enroulement des feuillets permet la formation de nanostructures tubulaires qui servent de base à la croissance de nanotubes BN selon un mécanisme de type VS.

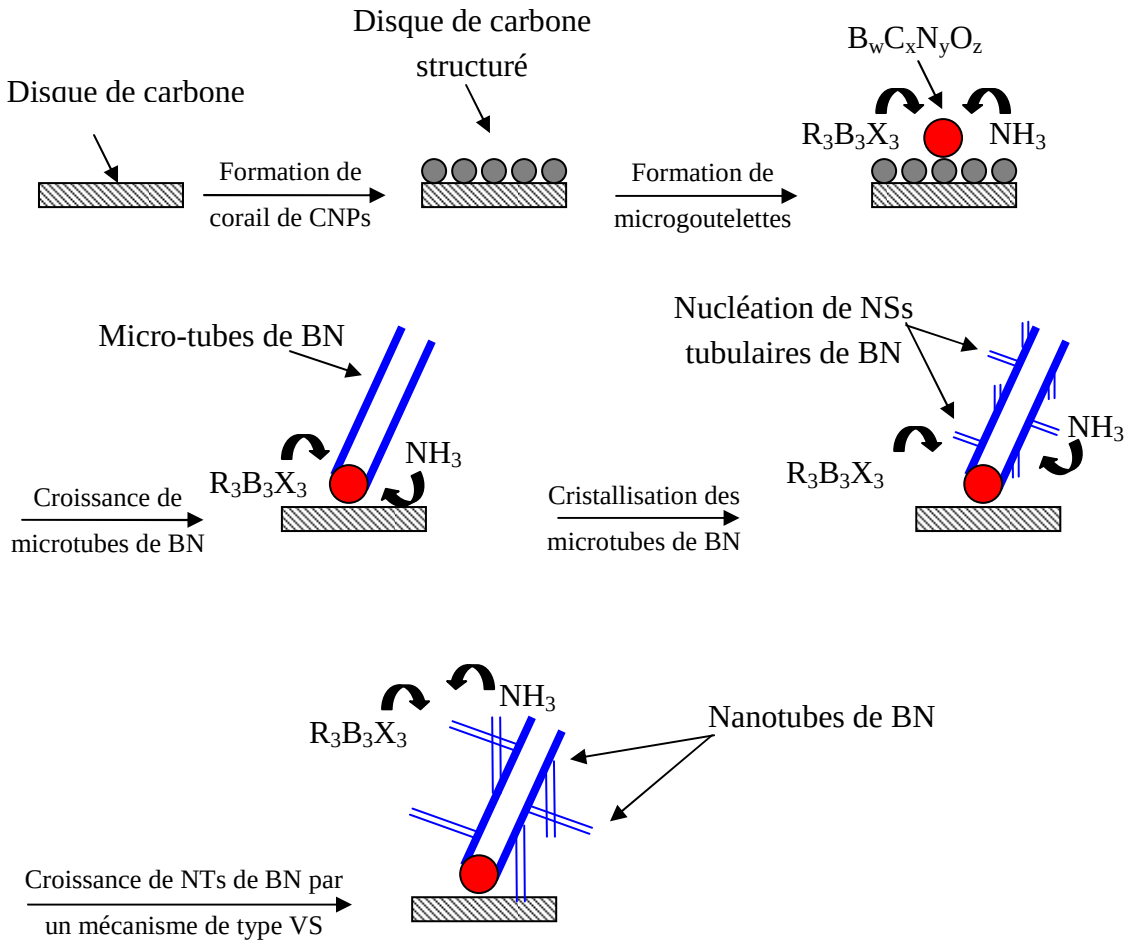


Figure IV.12 : Mécanisme de croissance des nanotubes BN recouvrant la surface de microtubes BN ; avec X = O ou N et R = $-NH_2$ ou -OH

En résumé, selon notre hypothèse, nous avons donc :

- un mécanisme OAG (s'apparentant au VLS) pour la croissance des microtubes polycristallins à partir de microgouttelettes de $B_wC_xN_yO_z$ obtenues grâce à une rugosité de la surface du support en graphite favorable.
- un mécanisme VS pour la croissance des nanotubes BN le long des parois des microtubes. Ce mécanisme est amorcé par la cristallisation du BN sous forme de feuillets enroulés concentriquement.

Dans le cas où le polypropylène n'est pas utilisé, l'observation de quelques zones localisées présentant des microtubes est attribuée à une rugosité de la surface du support favorable à leur croissance, cette rugosité ayant été "accidentellement" obtenue lors de la découpe du support de condensation dans un bloc de graphite. L'observation de nanotubes émergeant de façon aléatoire de la surface des microtubes renforce notre hypothèse d'une croissance selon un mécanisme de type VS à partir de la surface des microtubes.

b) Cas d'un support de condensation en alumine

Nous avons vu dans la partie précédente que la nature du support et la rugosité de sa surface jouent un rôle majeur dans la formation de nanotubes BN. Dans une deuxième série d'expériences, nous avons donc modifié la nature chimique du support de condensation en remplaçant le graphite par de l'alumine. Le système expérimental est donc en tout point similaire à celui décrit précédemment sauf que le support de condensation en graphite est remplacé par une surface plane d'alumine (Degussit, AL23). L'acide borique, H_3BO_3, joue le rôle de source de bore et le polypropylène celui de la source de carbone. Le programme de température est identique à celui employé précédemment : (i) chauffage sous balayage d'argon (débit d'argon 200 $mL.mn^{-1}$) jusqu'à 175°C (vitesse de chauffe 300°$C.h^{-1}$) pour permettre la déshydratation de l'acide borique en oxyde de bore puis (ii) chauffage sous balayage d'ammoniac NH_3 (débit 10$mL.mn^{-1}$) jusqu'à 1500°C (vitesse de chauffe 600°$C.h^{-1}$). Après 10 heures de palier à cette température (1500°C), le chauffage est stoppé et le four redescend à température ambiante en 4h.

En fin d'expérience, une masse de 100 mg d'un solide blanc est collectée sur la face inférieure du support en alumine et analysée par MEB. La figure IV.13 montre deux images MEB représentatives du solide obtenu.

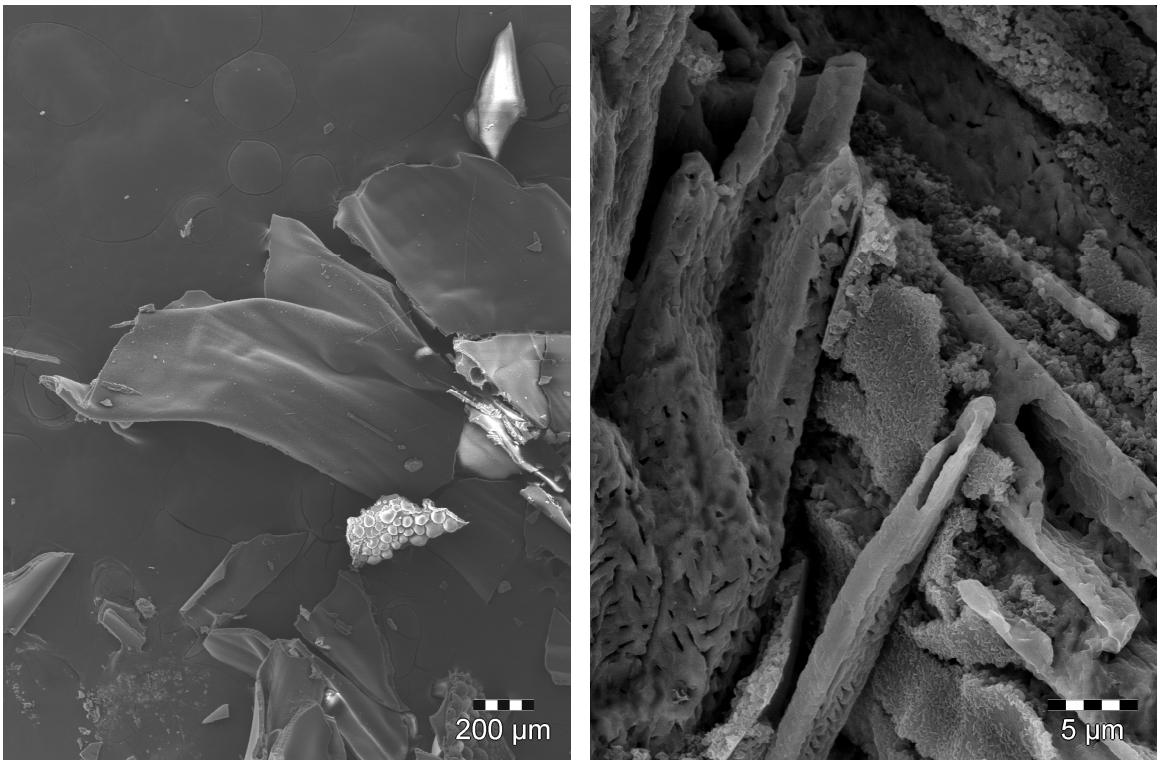


Figure IV.13 : Image MEB à différents grandissements du solide collecté sur le disque d'alumine

Les deux images MEB de la figure précédente illustrent très clairement le fait qu'une couche de BN s'est formée sur le support d'alumine. Les conditions de synthèse n'étaient pas propices à la formation de nanotubes. Les précurseurs volatils à base de bore, générés lors du traitement thermique sous ammoniac, se sont déplacés jusqu'au disque d'alumine pour former, après nitruration puis cristallisation, une couche relativement homogène et dense de BN. Cette surface est décorée aléatoirement par des amas tridimensionnels de BN. Des analyses MEB à plus fort grandissement ont montré que ces amas ne contenaient pas de nanotubes (figure IV.13b).

La différence très forte de morphologie entre la couche de BN obtenue dans ce cas et celle formée lors des expériences sur graphite sans source de carbone (micro-fleurs de BN, figure IV.10, page 176) vient souligner le rôle majeur de la surface du support sur la morphologie du revêtement de BN résultant.

Ce résultat, certes négatif, n'est pas complètement surprenant dans la mesure où les expériences de synthèse de nanofils SiC sur support alumine ont également échoué (cf. chapitre II). Nous avions alors établi que le polypropylène ne formait pas de nanoparticules de

carbone à la surface de l'alumine, ce qui ne permettait pas la croissance des nanofils. Les résultats décrits ci-dessus viennent conforter cette hypothèse.

Afin de confirmer l'absence d'interactions entre les précurseurs hydrocarbonés et la surface d'alumine, nous avons réalisé une série d'expérience en tout point identique à celle décrite précédemment mais sans source de carbone. Une faible quantité d'un solide blanc est encore une fois collectée sur la face inférieure du support de condensation. L'analyse de cet échantillon a été réalisée par MEB (figure IV.14)

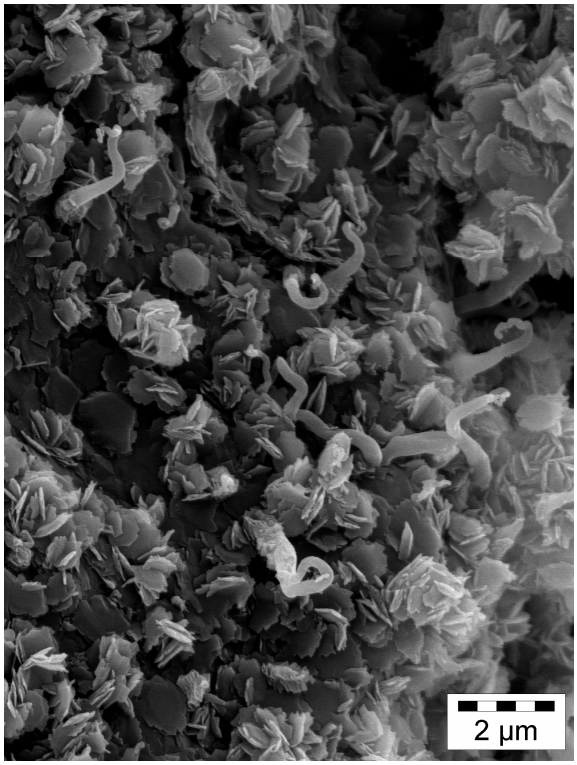


Figure IV.14 : Image MEB de solide blanc collecté sur le disque d'alumine en absence de source de carbone

La morphologie de l'échantillon obtenu est encore différente des précédentes (figure IV.10 page 176 et IV.13 page 180). Le nitrure de bore formé est cristallisé cette fois sous formes de plaquettes micrométriques agglomérées entre-elles sous forme de particules. Ces dernières sont également agglomérées entre-elles pour former l'architecture tridimensionnelle illustrée par la figure IV.14. Nous remarquons que les microparticules de BN donnent naissance localement à des microfibres courbées.

Ce résultat vient d'une part souligner encore une fois l'importance fondamentale de l'état de surface du support sur la morphologie du solide à base de BN obtenu. D'autre part,

ce résultat nous indique aussi que les précurseurs hydrocarbonés issus de la décomposition du polypropylène jouent quand même un rôle lors de la croissance :

- en interagissant (même faiblement) avec la surface d'alumine et en formant des dérivés carbonés à sa surface

et/ou

- à travers des interactions solide-gaz qui influent sur la morphologie de BN lors de sa cristallisation.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une série d'expériences en utilisant cette fois un mélange de polypropylène (6,00 g) et de carbone amorphe (2,00 g) comme source de carbone. Le polypropylène va libérer lors de sa décomposition des hydrocarbures volatils qui sont susceptibles d'interagir avec le BN lors de sa cristallisation. Le carbone amorphe va être décomposé par NH_3 pour former différentes espèces hydrocarbonées et $HCN_{(g)}$. Ce dernier étant plus réactif que les dérivés $C_xH_{y\,(g)}$, nous espérons ainsi augmenter les interactions entre la phase vapeur et l'alumine. En fin d'expérience, une masse d'environ 200 mg d'une mousse de couleur blanche est collectée sur la face interne du disque de condensation (figure IV.15).

Figure IV.15 : Lot de 200mg de la mousse de couleur blanche obtenu avec un support en alumine et en présence d'un mélange de polypropylène et de carbone amorphe.

Un spectre de diffraction des rayons X (DRX) a été enregistré sur un échantillon du produit brut. Cette analyse montre clairement que la mousse est du nitrure de bore (BN) bien cristallisé. La figure IV.16 montre le spectre Raman du produit brut dans la gamme d'intérêt entre 1200 et 1500 cm^{-1}.

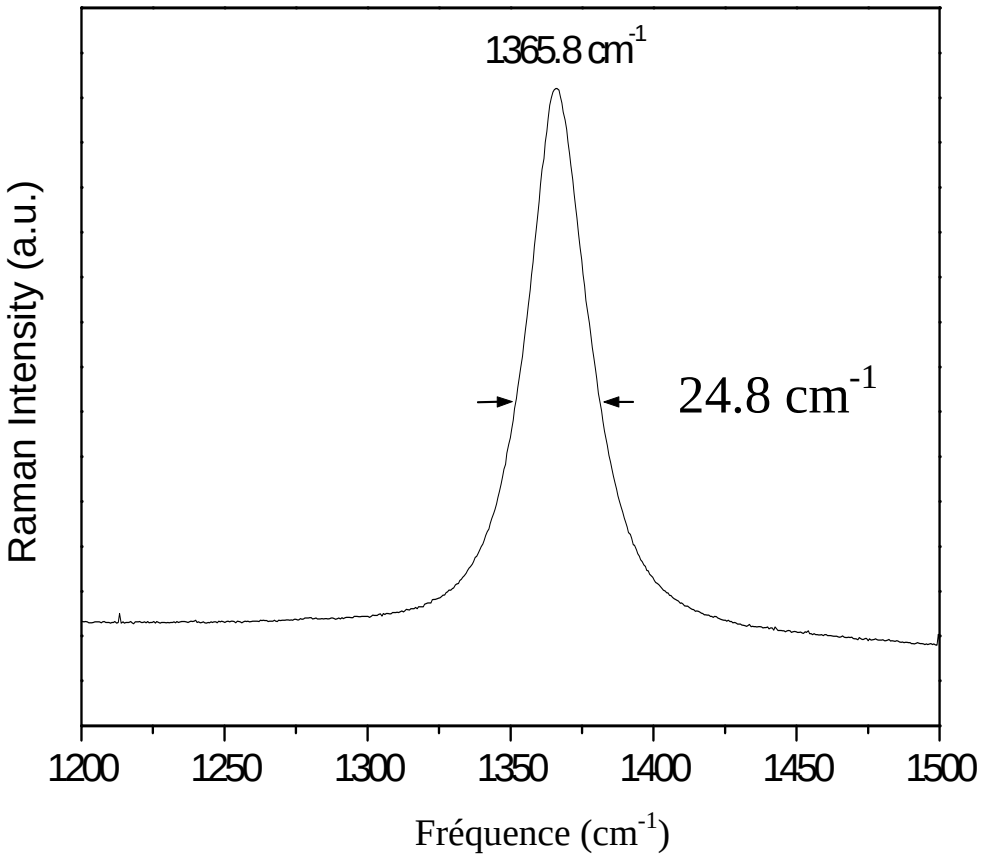


Figure IV.16 : Spectre Raman de BN Nanotubes

Ce spectre est très semblable à celui présenté sur la figure IV.3 (169) pour les micro/nanotubes de BN. De plus, il est à noter que la largeur à mi-hauteur de la bande E_{2g} (24,8 cm^{-1}) est plus faible que celle mesurée dans la première expérience. Ceci semble indiquer que dans cet échantillon, les feuillets de BN des nanotubes sont localement plus réguliers et mieux structurés. Il est également à noter qu'en élargissant le domaine de fréquence, nous n'avons pas observé de bande caractéristique du carbone.

Une analyse MEB a été effectuée afin d'observer la morphologie de l'échantillon et de confirmer la présence de nanostructures. L'observation de notre produit brut (figure IV.17) montre qu'il est constitué de nanostructures entremêlées. Ces nanostructures 1D sont très longues (plusieurs centaines de micromètres) et présentent des diamètres homogènes de l'ordre de 40 nm. Les nanostructures émergent d'amas micrométrique et sont aléatoirement décorées par des nanoparticules.

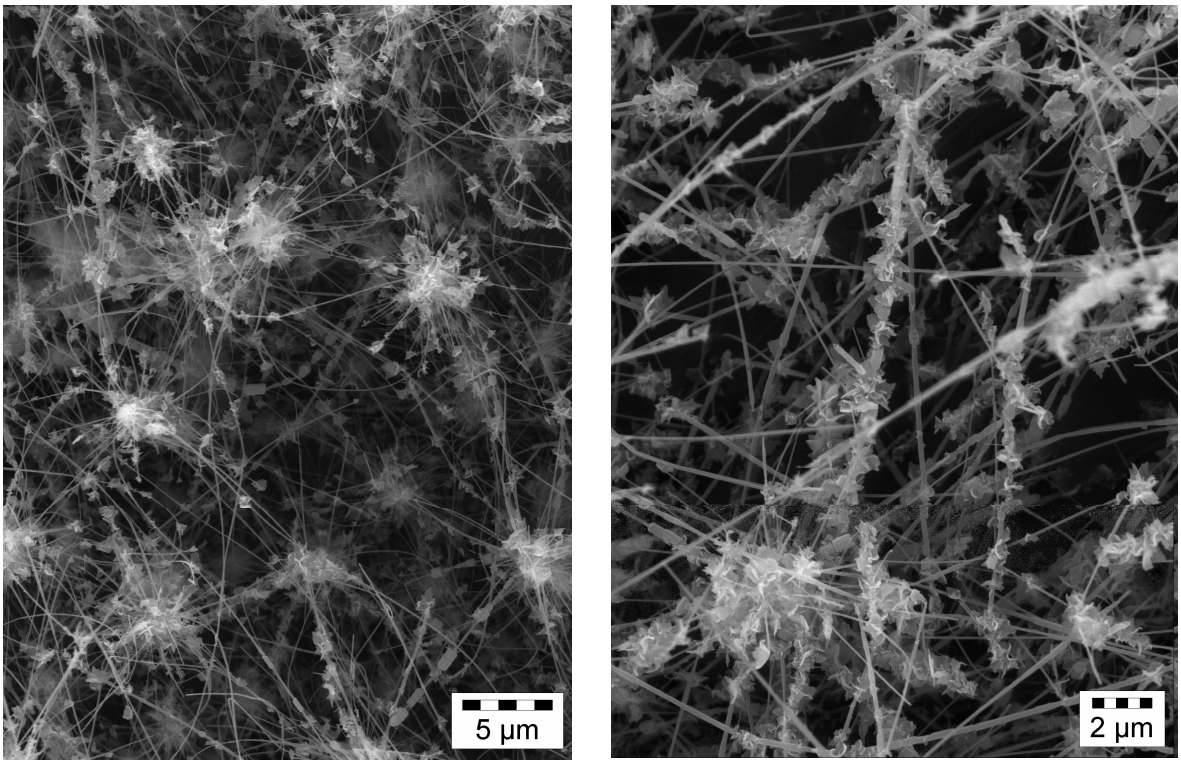


Figure IV.17 : Images MEB des nanotubes BN

L'observation par microscopie électronique en transmission réalisée sur cet échantillon a permis de confirmer que l'échantillon contient des nanostructures entremêlées. Leurs diamètres varient entre 30 et 50 nm. Comme illustré par la figure IV.18, il s'avère clairement que les nanostructures sont des nanotubes multifeuillets.

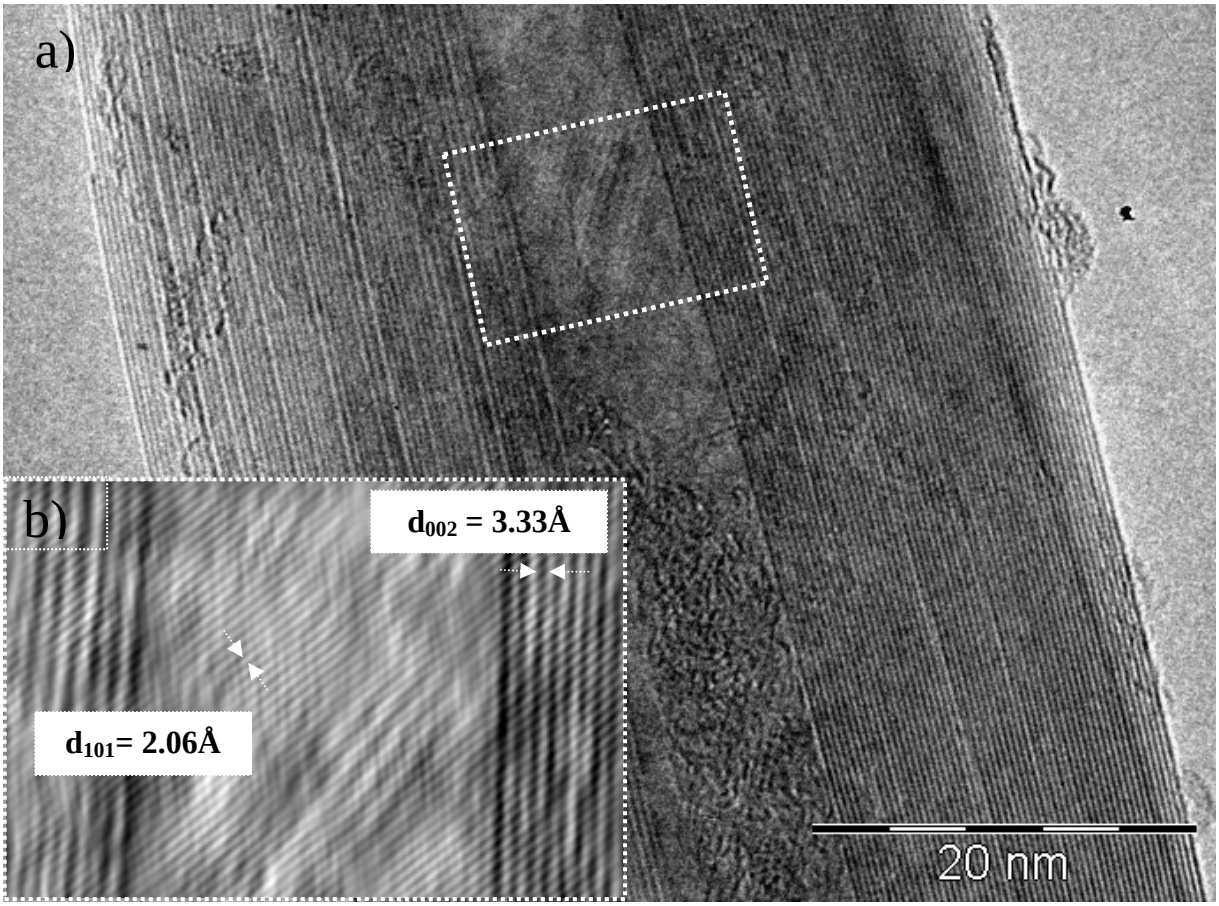


Figure IV.18 : a) Image METHR d'un nanotube BN de 40 nm de diamètre, b) Image reconstruite par transformée de Fourier inverse de la zone encadrée en blanc

Les clichés de la figure IV.18 permettent de déterminer que le nanotube étudié a un diamètre d'environ 40nm, ce qui correspond à l'enroulement d'une quarantaine de plans hexagonaux séparés d'une distance de ~ 0,33 nm, cohérente avec la distance interplanaire (002) du nitrure de bore hexagonal. Des plans apparaissent sur les parois et dans le centre du nanotube. Ils sont séparés d'une distance de ~0,206 nm, correspondant à la distance interplanaire (101) du *h*-BN. Le diamètre interne est de l'ordre de 4 à 5 nm. Les nanotubes obtenus sont donc très différents de ceux formés sur support graphite : (1) leur longueur est bien supérieure, (2) le nombre de feuillets est beaucoup plus élevé et (3) le diamètre interne est beaucoup plus petit par rapport à leur diamètre externe.

Une analyse chimique complète par spectroscopie par perte d'énergie d'électrons a été réalisée sur un nanotube. La structure électronique de NT a été examinée en mesurant les formes des pics des excitations B1s et de N1s. La figure IV.19a montre les spectres

enregistrés sur un NT de 40 nm de diamètre montrant les seuils K de Bore et d'azote, confirmant la formation des nanotubes de nitrure de bore.

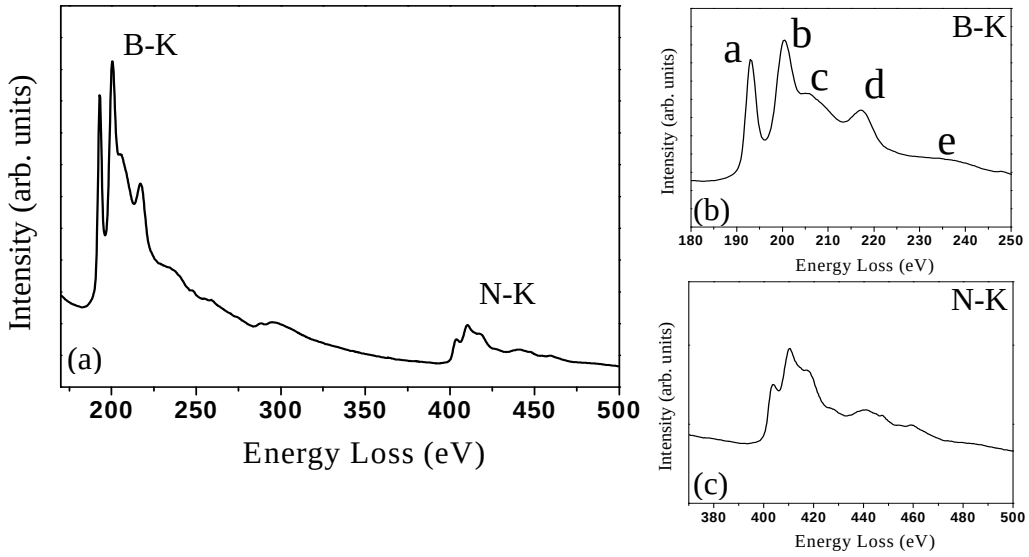


Figure IV.19 : (a) Spectre EELS d'un nanotube BN typique de 40nm, et (b) structure fine de pic B1s, et (c) pic N1s (c).

Les structures fines des pics des seuils de B1s et de N1s sont représentées respectivement sur les figures IV.19b et 19c. Une comparaison avec les structures fines correspondant au *h*-BN massif prouve que leurs formes sont très semblables, sans variation significative de la position des pics, mais leurs intensités relatives ne sont pas identiques [203]. Le spectre de B1s du NT BN multifeuillet montre un pic fin à 193 eV (noté (a) sur la figure 19b) dû à la transition B1s→ π^* qui est seulement permise pour des transfères réalisés perpendiculairement aux feuillets de BN. La transition B1s→ σ^* est représentée par les pics centrés à 200, 206, 216eV et l'épaulement à ~236eV, noté respectivement b, c, d, e dans la figure IV.19b. Cette forme particulière de la transition B1s prouve un type de liaison sp^2 comme dans le *h*-BN. Une interprétation semblable peut être faite pour le spectre N-K représenté sur la figure IV.19c.

La présence des traces du carbone dans le spectre EELS représenté sur la figure IV.19a, est attestée par le pic à 285 eV correspondant au seuil K du carbone. Ces traces s'expliquent par la préparation de l'échantillon pour l'observation TEM. Afin de confirmer cette hypothèse, une analyse *line-scan* a été réalisée à travers un NT de BN (figure IV.20).

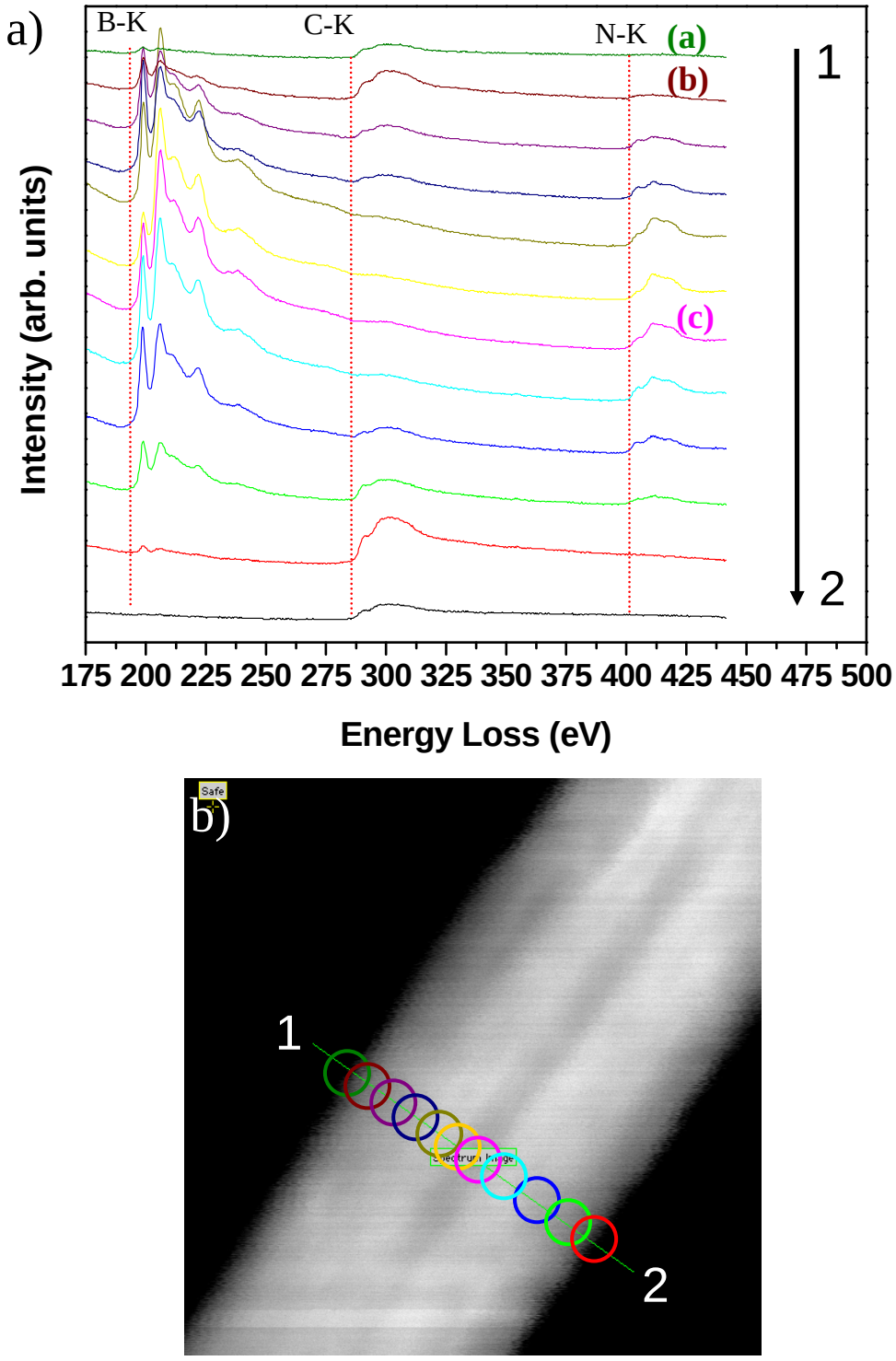


Figure IV.20 : spectre EELS d'un nanotube de BN pris perpendiculairement à l'axe de nanotube le long de la ligne 1-2 de l'image STEM (b)

Sur le premier spectre (a), seul le pic du carbone est visible (seuil K à 284 eV). A partir de spectre (b) les pics caractéristiques du bore et de l'azote ont été détectés (seuils K à

188 eV et 400 eV respectivement) mais des traces de carbone sont également visibles. Au fur et à mesure que la sonde progresse vers le cœur du nanotube (c), les pics correspondant au bore et à l'azote deviennent significativement plus importants, alors que l'intensité du pic du carbone diminue. Ces observations confirment que le carbone est localisé sur la surface du nanotube. Nous attribuons sa présence à une contamination par l'éthanol lors de la préparation de la grille MET, en accord avec l'analyse par spectroscopie Raman (pour laquelle aucune trace de carbone n'a été détectée) et avec la couleur parfaitement blanche de l'échantillon.

Par ailleurs, les particules nanométriques décorant les NTs de BN ont été caractérisées en tant que nitrure de bore.

En résumé, nous avons établi expérimentalement que si l'on remplace le disque de condensation en carbone graphite par un disque de condensation en alumine et si l'on utilise un mélange de carbone amorphe et de polypropylène comme source de carbone, la production massive de nanotubes BN peut être réalisée. Les NTs BN obtenus sont beaucoup plus longs que ceux formés dans le cas d'un support de carbone. Ils sont également plus purs dans le sens où, dans le produit final, nous n'avons observé que des nanoparticules de BN agglomérées aléatoirement à la surface des nanotubes et des microparticules de BN à partir desquelles émergent les nanotubes. Aucun essai n'a été réalisé pour essayer de séparer les nanotubes BN de ces co-produits.

En nous appuyant sur l'étude des paramètres expérimentaux, nous pouvons suggérer que le mécanisme de croissance est cette fois vraisemblablement de type OAG, c'est-à-dire proche du VLS mais amorcé par une phase oxyde. Ce mécanisme est représenté schématiquement sur la figure IV.21 et détaillé ci-dessous :

a) Tout d'abord, sous l'effet de la température, le polypropylène et le carbone amorphe se décomposent pour donner des espèces volatiles de type C_xH_y et HCN.

b) Ces espèces sont a priori suffisamment réactives pour interagir avec la surface du support en alumine et former vraisemblablement un revêtement nanostructuré à base de carbone dont la morphologie et la rugosité sont favorables à la croissance de nanotubes.

c) Dans un deuxième temps, le bore est transporté dans la phase vapeur de la nacelle jusqu'au support de condensation. Le mécanisme de ce transport a été discuté dans la partie précédente.

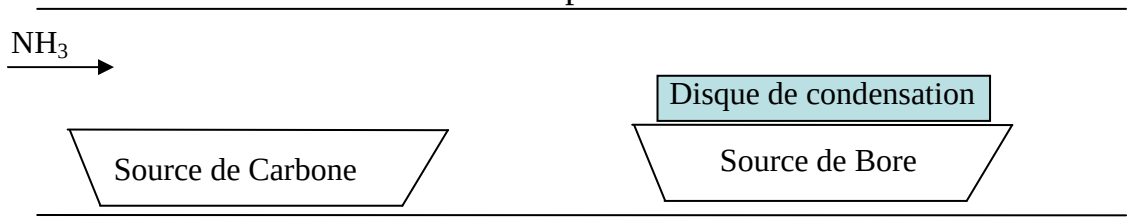
d) Le précurseur à base de bore réagit avec le revêtement carboné à la surface du support en alumine pour former des gouttelettes nanométriques d'une phase amorphe de type BO(N)(C).

e) Ce sont ces gouttes liquides nanométriques qui conduisent à la croissance des nanotubes BN selon un mécanisme de type OAG, comme décrit précédemment dans le chapitre II. Ce mécanisme, proche du VLS, peut être résumé par la dissolution des éléments B et N dans la goutte oxyde jusqu'à sursaturation, puis précipitation de BN à la surface de la goutte. La croissance des nanotubes se faisant à partir de ces germes de BN. Ce mécanisme est en parfait accord avec celui proposé par le groupe de Bando pour expliquer la croissance de nanotubes BN à partir de $B_4N_3O_2H$ [223].

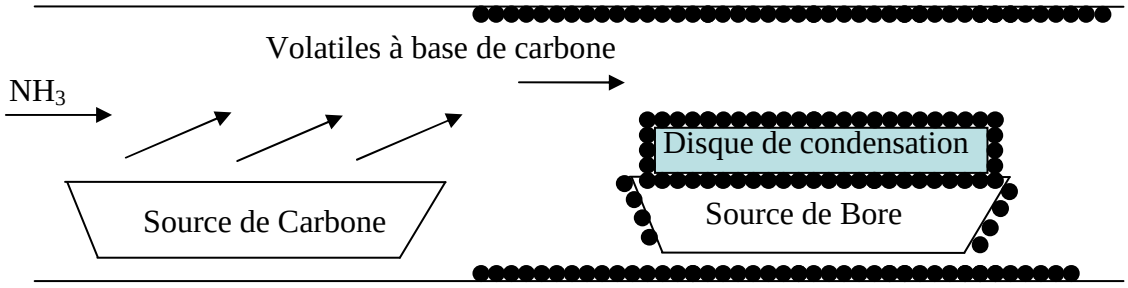
f) A haute température (T>650°C), on sait que l'ammoniac est partiellement décomposé en azote et hydrogène [191,192,193]. Ce dernier est responsable de l'élimination du carbone dans le produit final par hydrogénation. Les gouttes de la phase amorphe BO(N)(C), dont de nombreux NTs de BN ont émergé, sont convertis ultérieurement en BN sous ces conditions expérimentales.

Cette hypothèse de mécanisme de croissance est en parfait accord avec l'observation de particules micrométriques de BN desquelles émergent les nanotubes (figure IV.17). Les nanoparticules de BN décorant les nanotubes pourraient provenir de fraction de gouttes d'amorceurs arrachées à la phase liquide lors de la croissance rapide des nanotubes BN.

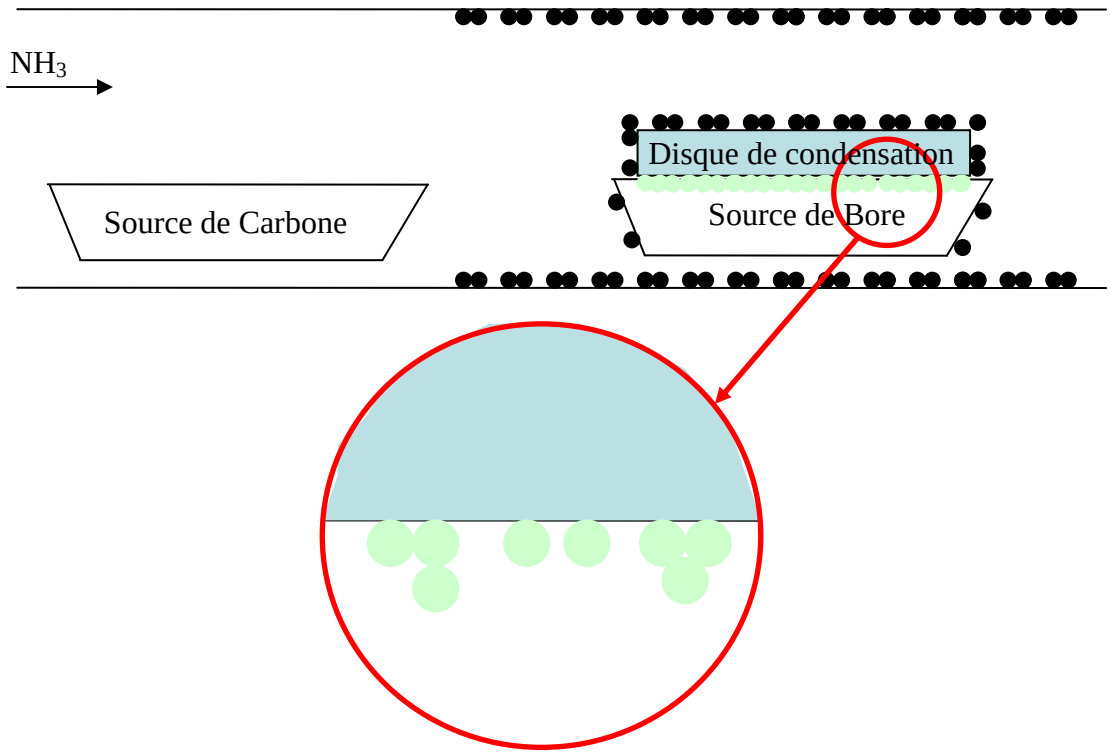
Première étape : RT



Deuxième étape (T<600°C) : Synthèse d'un revêtement carboné



Troisième étape (T>600°C) : élimination progressive du Carbone aggloméré et transport de B dans la phase vapeur: synthèse de gouttes de BO(N)(C)



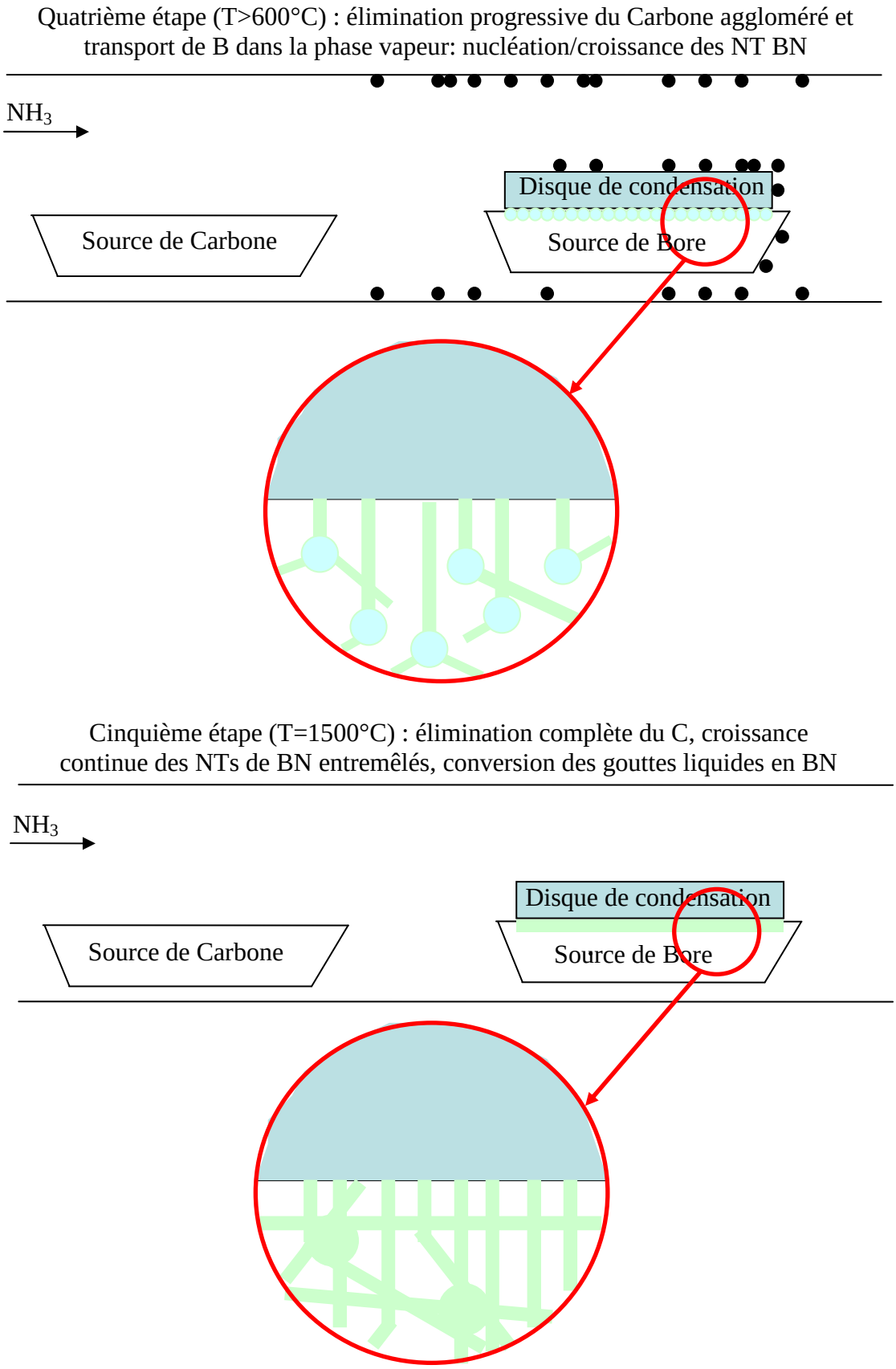


Figure IV.21 : Schéma de la croissance d'un nanotube par un mécanisme de type OAG

III.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que le procédé mis au point pour la synthèse de nanofils SiC pouvait être étendu à la synthèse de nanotubes BN. Un mécanisme de croissance de type VS ou OAG est envisagé pour ces derniers en fonction des conditions expérimentales. Leur morphologie apparaît de plus très dépendante de la nature du support de condensation employé et des travaux complémentaires devront être entrepris pour étudier plus en détail ce paramètre.

Dans le cas de l'utilisation d'un support en carbone graphite, ce sont des microtubes de BN formés par OAG qui servent de support à la formation de nanotubes BN multifeuillets formés d'un nombre restreint de plan (2 à 10). Il s'agit donc à notre connaissance du premier exemple de matériau BN tubulaire hiérarchisé avec deux échelles de taille de cavité : micro- et nanométrique.

Dans le cas d'un support en alumine, l'addition de carbone amorphe au polypropylène est nécessaire. La quantité de nanotubes BN formés est beaucoup plus importante que dans le cas d'un support en carbone. Les NTs BN sont beaucoup plus longs, formés d'un plus grand nombre de plans (typiquement 40 feuillets) et possèdent un diamètre interne plus petit (~ 4 nm).

IV. Préparation de nanotubes de BN à partir d'une phase liquide

IV.1. Contexte de l'étude

En complément des travaux effectués sur la synthèse de nanotubes BN à partir d'une phase gazeuse, par transposition du procédé de croissance des nanofils SiC, nous nous sommes intéressés à une approche complémentaire à partir d'une phase liquide. L'équipe "précurseurs moléculaires et matériaux inorganiques" du LMI possède en effet une grande expertise dans le domaine de la préparation de céramique non oxyde, à partir de précurseurs moléculaires et de leurs dérivés polymériques, *i.e.*, polymères précéramiques. L'idée de ce travail a donc été d'associer les compétences de l'équipe pour réaliser des nanostructures 1D BN à partir de précurseurs moléculaires et de polymères précéramiques. Les céramiques formées par pyrolyse de ces polymères sont plus souvent dénommées "Polymer-Derived Ceramics" (PDCs). Le principe de la voie PDCs est décrit en détail dans le travail de thèse de S. Bernard [185].

Ce procédé peut être schématiquement décrit comme étant la succession de 5 étapes :

a) Synthèse d'un précurseur moléculaire.
b) Conversion du précurseur moléculaire en un polymère inorganique de composition chimique et d'architecture contrôlée. Ce polymère est conçu pour présenter une aptitude à la mise en forme (*i.e.* polymère soluble ou fusible).
c) Mise en forme du polymère (fondu ou en solution). Le procédé de mise en forme dépend du type d'objet préparé (ex. extrusion en fondu pour faire des fibres micrométriques continues, "taping" pour faire des films, imprégnation d'une préforme pour faire des matrices, etc.).
d) Etape de réticulation du polymère mis en forme qui conduit à l'obtention d'un solide infusible dont la forme est capable de supporter les étapes ultérieures de traitement thermique et chimique.
e) Etape de céramisation du produit infusible par des traitements thermiques (et éventuellement chimiques) à haute température. Dans cette étape, on peut distinguer une phase de minéralisation dans laquelle le solide est transformé en un minéral inorganique, réseau (tridimensionnel) de liaisons covalentes, de composition chimique souhaitée, puis une phase de cristallisation dans laquelle le minéral, généralement amorphe, s'organise progressivement en une céramique polycristalline.

L'intérêt de la voie PDCs est que (1) des formes spécifiques des matériaux peuvent être conçues (fibres, films, pièces 3D), (2) les céramiques formées présentent une grande pureté chimique, (3) la composition chimique de la céramique peut être ajustée à l'échelle atomique, et (4) la cristallinité du matériau final peut être contrôlée lors de l'étape de céramisation.

Comme mentionné dans la premier chapitre de ce manuscrit, les méthodes chimiques de synthèse de matériaux inorganiques peuvent être exploitées pour la synthèse de nanostructures 1D selon un procédé dit de "templating physique". Dans cette catégorie, il est possible de distinguer deux grandes familles :

- ceux utilisant un réseau de nanostructures 1D (nanotubes, nanofils) comme "template" (support) pour former des nanostructures plus complexes de type nanocâbles. Un exemple de cette approche est présenté dans le chapitre III avec la synthèse de nanocâbles multifonctionnels $SiC@SiO_2@ZnO$.
- ceux utilisant le réseau de pores de membranes d'alumine et de silice ou encore de polycarbonate comme "template" (moule). C'est cette dernière voie que nous avons choisi d'étudier dans cette partie.

A notre connaissance, il n'existe qu'un seul article dédié à l'élaboration de nanostructures 1D à base de BN à partir d'un précurseur moléculaire et en utilisant une membrane de type alumine. En 2002, le groupe de Sneddon s'est en effet intéressé à l'élaboration de nanostructures BN à partir du borazine, $H_3B_3N_3H_3$ qui était transformé par thermolyse en un polymère solide, le polyborazylène. La mise en solution de ce dernier permettait d'infiltrer la membrane d'alumine puis de générer des NSs BN à travers un traitement thermique à 750°C sous Ar suivi d'une attaque chimique de la membrane [231]. La figure IV.22 montre les deux clichés MEB et MET des nanostructures obtenus par le groupe de Sneddon.

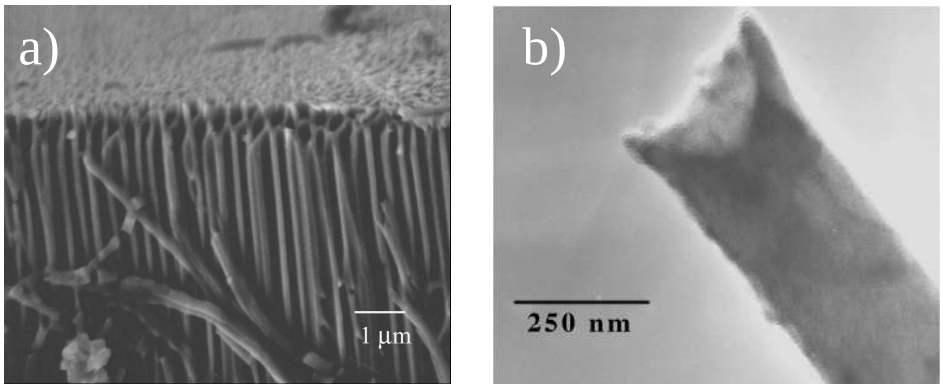


Figure IV.22 : Photos MEB (a) et MET (b) des nanotubules de BN synthétisés par le groupe de L. G. Sneddon [231]

Comme déjà évoqué précédemment, leur article ne contient que peu de détails sur le protocole expérimental employé, ainsi que sur la caractérisation chimique et structurale des nanostructures. Par ailleurs, le choix d'une infiltration en solution reste discutable puisque le solvant employé peut entraîner des impuretés dans le matériau final. La température finale d'élaboration du matériau (750°C) n'est également pas compatible avec l'obtention d'une céramique cristallisée [239].

Nous avons donc décidé d'utiliser le même précurseur moléculaire, *i.e.*, le borazine mais contrairement à Sneddon, notre objectif a été de produire un polyborazylène liquide afin qu'il puisse infiltrer une membrane d'alumine sans l'apport d'un solvant.

Le choix du borazine comme précurseur moléculaire liquide est très bien adapté à la synthèse du nitrure de bore hexagonal [237,240,241]. Sa structure moléculaire est représentée sur la figure IV.23. Ce composé présente en effet la symétrie hexagonale du *h*-BN et le même rapport B/N limitant les réarrangements structuraux. Il peut être converti par thermolyse en un polymère inorganique connu sous le nom de polyborazylène. Ce dernier est un polymère à base de cycles borazine B_3N_3, qui sont soit fusionnés entre eux (type naphtalène) soit reliés entre eux par des liaisons directes B-N (type biphényl) (figure IV.23b).

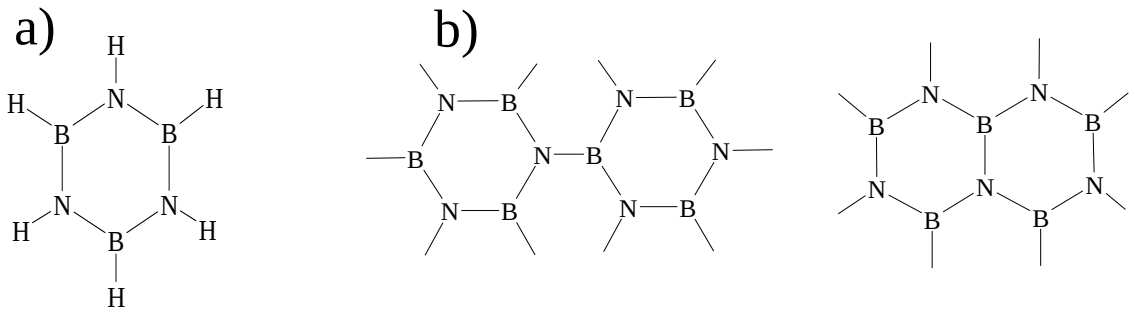


Figure IV.23 : (a) Représentation schématique du borazine $B_3N_3H_6$ et (b) type de connexions intercycliques rencontrées dans un polymère de type polyborazylène : liaisons directes de type biphényl et fusion de cycles de type naphtalène.

La faculté du borazine à se condenser thermiquement en un polyborazylène est connue depuis les années 60. [242]. S*tock et Pohland* [243] ont par exemple signalé que le traitement du borazine à 500 °C pendant 12 heures conduisait à un polyborazylène insoluble et parfaitement stable thermiquement. Sa condensation est même difficilement contrôlable dès les plus basses températures à cause de la grande réactivité thermique des groupements NH et BH. De ce fait, ce polymère est généralement très réticulé et se montre forcément infusible. Cette caractéristique est particulièrement rédhibitoire pour une mise en forme, d'autant plus qu'il est généralement insoluble dans tous les solvants usuels. En contrepartie, du fait de son degré de réticulation important, ce polymère conduit à *h*-BN avec des rendements céramiques élevés (jusqu'à 95 %). Les recherches menées sur ce polymère se sont focalisées sur le contrôle de son degré de réticulation dans le but d'améliorer son aptitude à la mise en forme. Dans ce contexte, Sneddon *et al.* [241,244,245,246] ont montré que la thermolyse du borazine sous vide à une température modérée (T = 70°C) produisait un polymère solide faiblement réticulé et soluble. Ce dernier est formé par déshydrogénation avec un rendement minimal de 90 % (Figure IV.24).

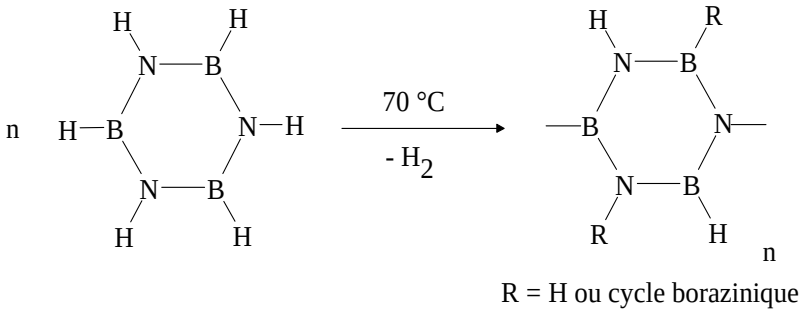


Figure IV.24 : Déshydrogénation du borazine $B_3N_3H_6$ et formation d'un polyborazylène faiblement réticulé

Comme dans les études précédentes, les auteurs ont isolé deux oligomères formés durant la polymérisation : le borazanaphtalène $B_5N_5H_8$ et le diborazine $(B_3N_3H_5)_2$ qui sont les analogues du naphtalène et du biphényl. Le polyborazylène obtenu est soluble dans les solvants polaires. C'est ce polymère qui a été utilisé pour préparer les NSs 1D de BN précédemment évoquées.

Par leur structure à l'échelle atomique et leur haut rendement de synthèse par rapport au borazine de départ, les polyborazylènes apparaissent donc comme les polymères précéramiques idéaux du nitrure de bore hexagonal. La pyrolyse du polymère sous argon, sous azote ou sous ammoniac jusqu'à 1200°C forme une poudre blanche de nitrure de bore hexagonal de haute pureté chimique et avec un rendement céramique compris entre 85 % et 93 %. Le procédé de conversion du polyborazylène en *h*-BN, tel que proposé par le groupe de Sneddon, est représenté sur la Figure IV.25 [245].

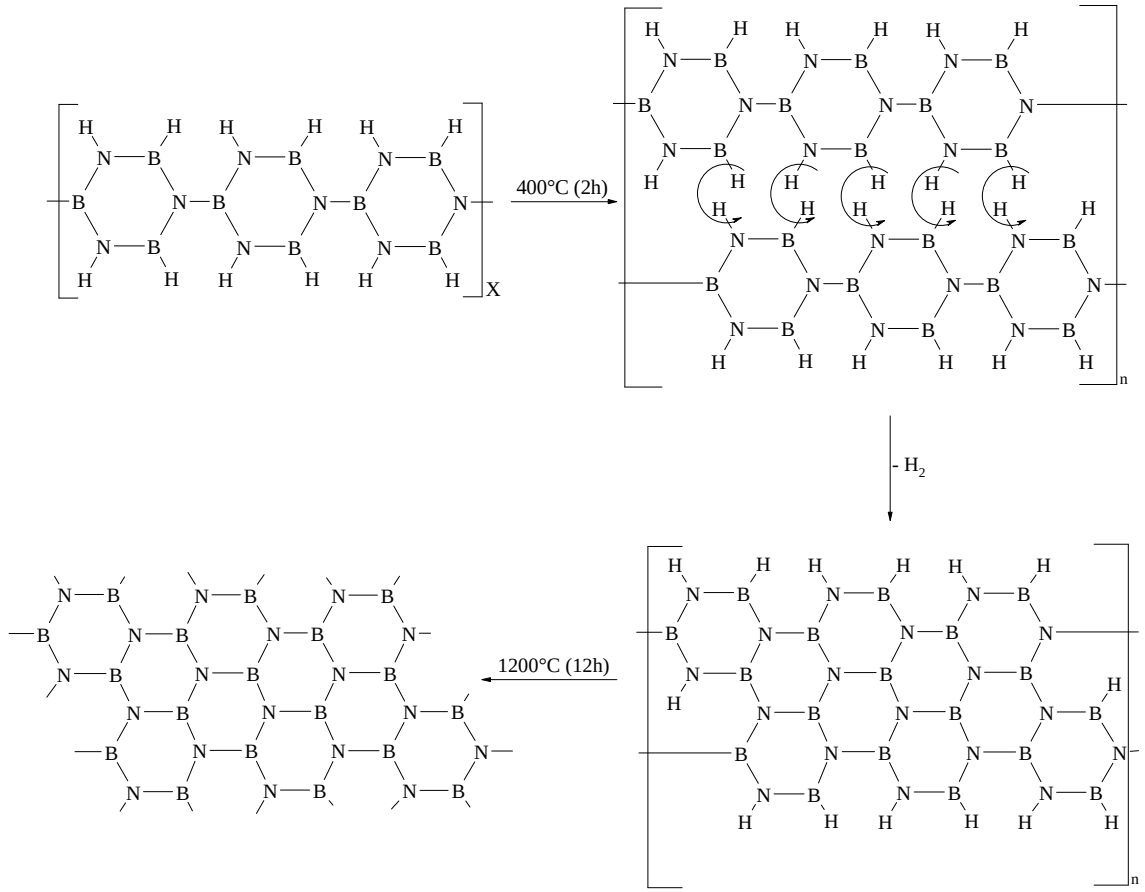


Figure IV.25 : Procédé de conversion du polyborazylène en nitrure de bore hexagonal

IV.2. Synthèse de nanotubules de BN à partir de polyborazylène

Pour la synthèse des NSs 1D de BN par templating physique à partir de borazine, une membrane commerciale d'alumine (Anodisc 47, diamètre de pores par Whatman® 0.2 µm) a été utilisée comme template (moule). Elle possède une distribution homogène de diamètre de pores autour de 200nm et une épaisseur de 60 micromètres (figure IV.26).

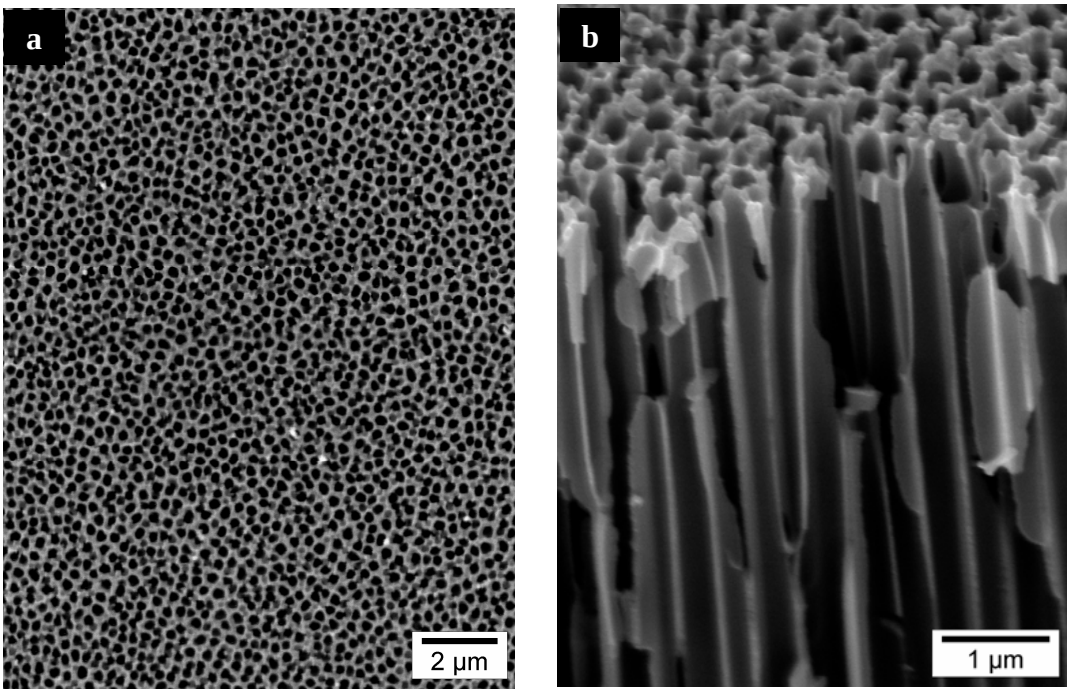


Figure IV.26 : Images MEB d'une membrane d'alumine commerciale : a) vue de dessus, b) coupe transversale

Le borazine $H_3B_3N_3H_3$ a été synthétisé au laboratoire selon la méthode décrite par Haworth [247] à partir de sulfate d'ammonium, $(NH_4)_2SO_4$, et de borohydrure de sodium, $NaBH_4$. Cette méthode permet de synthétiser le borazine en une seule étape. La réaction est présentée sur la réaction suivante :

$$3(NH_4)_2SO_{4\,(s)} + 6\,NaBH_{4\,(s)} \xrightarrow[\text{Tétraglyme}]{120/140°C} 2\,B_3N_3H_{6\,(l)} + 3\,Na_2SO_{4\,(s)} + 18\,H_2$$

Un rendement de 55-60% par rapport à $NaBH_4$ est généralement obtenu. Par post-synthèse, le borazine est purifié par distillation sous vide et caractérisé par RMN ^1H et ^{11}B. Bien qu'à l'état liquide, ce composé (m. p. = -56°C, b. p.= +55°C) ne peut pas être employé directement pour l'infiltration de la membrane d'alumine car il est extrêmement volatil. Il est donc nécessaire de le stabiliser thermiquement auparavant pour qu'il puisse infiltrer la membrane sans se décomposer. Cette stabilisation se fait à travers une étape de thermolyse à

basse température. Il faut tout de même garder à l'esprit que : (1) L'état liquide du précurseur doit être conservé après thermolyse pour l'infiltration, (2) Le rendement céramique doit être suffisamment élevé pour conserver la morphologie fibreuse durant la conversion polymère - céramique.

Une série d'expériences a alors été réalisée pour déterminer le meilleur compromis entre rendement céramique et viscosité. Pour cela, sur la base des travaux de Sneddon *et al.* [244,245,246], Kim *et al.* [248], et Pujol *et al.* [249], nous avons réalisé la thermolyse progressive du borazine en autoclave. Du borazine est introduit sous argon dans un autoclave à 0°C (P_{Ar} = 1 atm) puis le système étanche est chauffé à une température T donnée jusqu'à stabilisation de la pression interne signifiant la fin de la polymérisation. Après l'étape de thermolyse, l'autoclave est refroidi jusqu'à 0°C et la viscosité du produit est examinée visuellement lors du prélèvement. Pour des températures de thermolyse < 60°C, nous avons observé visuellement une augmentation de la viscosité de l'oligomère résultant d'un état liquide à 0°C jusqu'à la consistance d'un miel très épais à 60°C qui s'écoule difficilement. Finalement, il s'avère que le borazine chauffé à 50°C présente une viscosité adaptée à une infiltration à travers une membrane de diamètre de pore de 200 nm. Ce précurseur de BN sera qualifié d'oligomère dans toute la suite de ce manuscrit. A titre d'illustration, la figure IV.27 montre des photographies des oligomères obtenus à 50°C et 60°C, soulignant très clairement la forte augmentation de viscosité de l'oligomère entre ces deux températures.

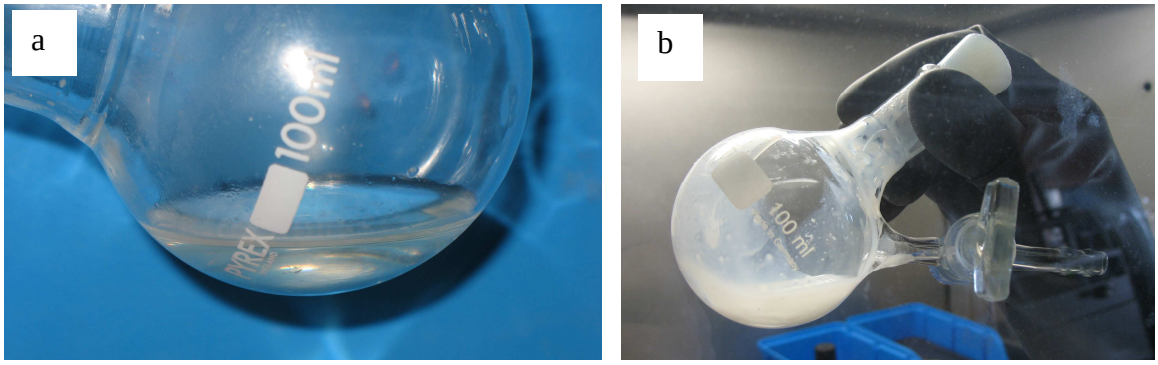


Figure IV.27 : Photographies des oligomères de type polyborazylène obtenus après thermolyse sous argon jusqu'à 50°C et 60°C.

La composition chimique de l'oligomère obtenu à 50°C, $[B_{3.0}N_{3.7}H_{3.4}]_n$, a été déterminée par analyse élémentaire. Une analyse thermogravimétrique de cette oligomère a été réalisée sous argon. Un rendement céramique de 46,8 % a été mesuré à 1000°C (figure IV.28). Ce rendement céramique, relativement faible pour un polyborazylène et bien inférieur au rendement céramique théorique calculé d'après la composition chimique du polyborazylène (84 %), traduit une volatilisation partielle du précurseur lors du traitement thermique (perte de masse entre 100 et 200°C sur la courbe ATG de la figure IV.28).

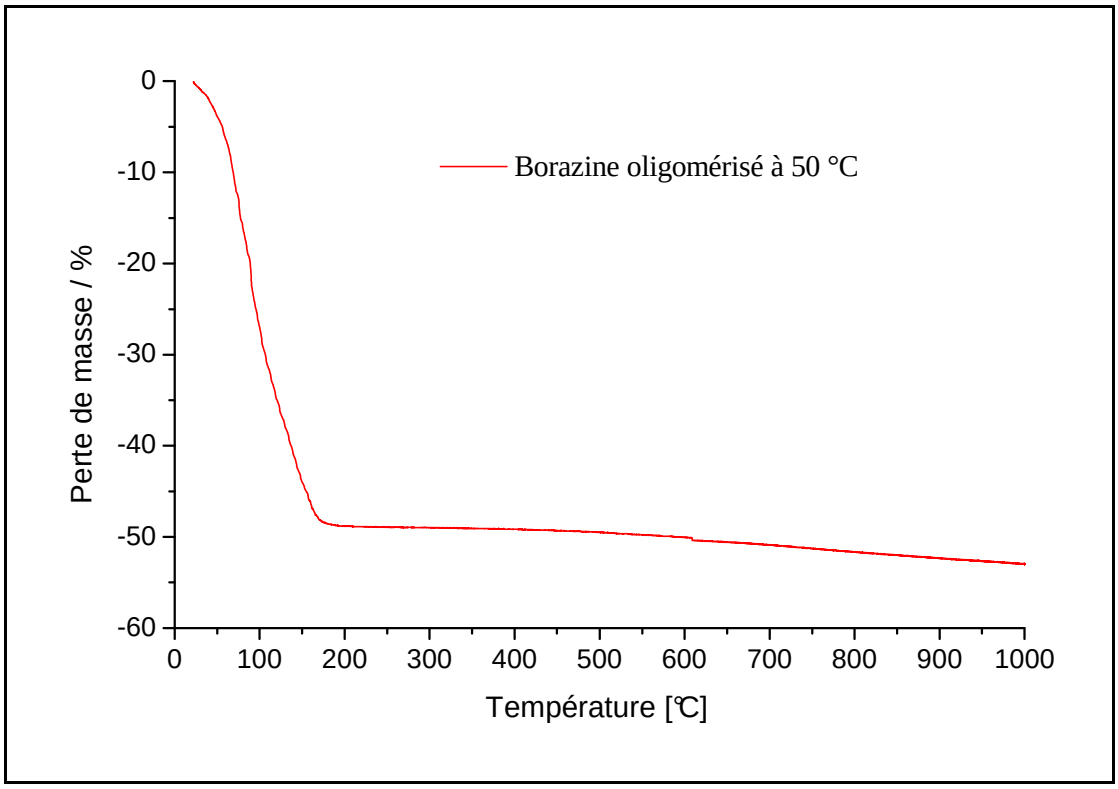


Figure IV.28 : Courbe ATG sous argon de l'oligomère utilisé pour infiltrer la membrane d'alumine.

Comparativement, le borazine chauffé à 60°C a un rendement céramique de 78 % mais, comme mentionné précédemment, sa trop grande viscosité à température ambiante rend son utilisation pour le procédé d'infiltration peu envisageable. Un bon compromis entre viscosité et rendement semble donc avoir été trouvé avec le borazine chauffé à 50°C.

Nous avons donc procédé à la synthèse de nanostructures 1D par "templating" physique à partir de la membrane commerciale et de l'oligomère du borazine. Le procédé peut être décomposé en quatre étapes successives et a été représenté schématiquement sur la figure

IV.29. Il est important de noter que tous les dérivés moléculaires de type borazine, et donc notre oligomère de type polyborazylène, sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse. Leur manipulation (y compris l'infiltration en membrane d'alumine) doit donc être réalisée sous atmosphère contrôlée, soit en boîte à gants, soit à l'aide de verrerie de type schlenk.

a) Une membrane commerciale d'alumine comportant des pores de 200nm de diamètre unitaire (Anodisc 47, diamètre de pores par Whatman® 0.2 µm) a été séchée à 120°C à l'étuve pendant 24 heures. La membrane a ensuite été placée dans une nacelle en alumine au fond d'un ballon de type schlenk, préalablement purgé sous argon.

b) L'oligomère a été déposé sous contre courant d'argon sur la surface de la membrane d'alumine pour infiltrer cette dernière par gravité. Après l'absorption du précurseur oligomère dans les canaux de l'alumine poreuse, l'infiltration a été répétée jusqu'à la saturation de la membrane et la formation d'une couche mince d'oligomère à la surface de la membrane.

c) La thermolyse de l'oligomère de borazine à l'intérieur des pores de la membrane a été effectuée jusqu'à 100°C. Un dégagement d'hydrogène et une volatilisation partielle de l'oligomère ont été immédiatement observés. Cette étape a été réalisée afin de transformer l'oligomère en un polyborazylène solide infusible, susceptible de supporter les étapes ultérieures du traitement thermique.

d) L'ensemble "alumine/ polymère infusible" a été chauffé sous argon jusqu'à 1200°C (60 °C/h) pour former un composite "alumine / BN".

e) Une étape de dissolution de la membrane d'alumine a été réalisée par immersion du composite dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (48 %) pendant 96 h à température ambiante. En fin d'expérience, une poudre blanche a été collectée et analysée.

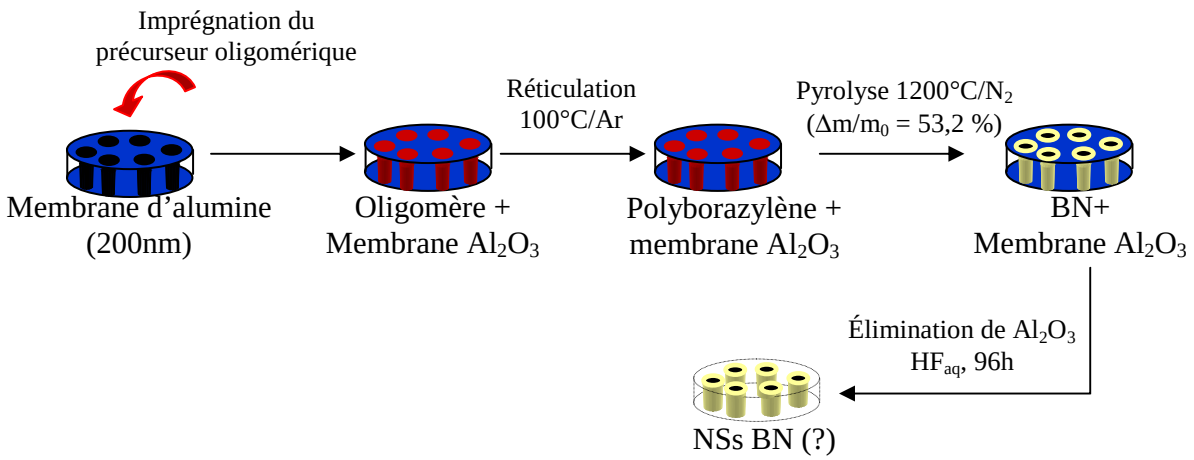


Figure IV.29 : Représentation schématique du procédé de synthèse de nanostructures 1D à base de BN par "templating" physique à partir d'une membrane poreuse et d'un oligomère liquide.

Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) a été enregistré sur un échantillon du produit brut. Cette analyse montre clairement que le solide collecté est du nitrure de bore BN hexagonal. Cette analyse a été confortée par celle réalisée par spectroscopie Raman et qui conduit exactement à la même conclusion. Aucune trace d'alumine n'a été détectée.

Une analyse MEB est effectuée afin d'observer la morphologie de l'échantillon et de détecter notamment la présence de nanostructures. L'observation de notre produit brut à faible grandissement (figure IV.30) a montré que le recuit de la membrane imbibée à 1200°C, suivi de la destruction de cette membrane a formé un réseau de nanostructures 1D alignées. Ces NSs sont de diamètre homogène et leur longueur de 60µm correspond exactement à l'épaisseur de la membrane d'alumine de départ. La cohésion de ce réseau est assurée par une mince couche en surface. A plus fort grandissement, il est possible de déterminer que les nanostructures formées sont en fait des nanotubules, c'est-à-dire des nanofibres creuses (figure IV.31). Il est intéressant d'observer que ces nanotubules sont sans aucun défaut macroscopique. Leur diamètre est presque égal au diamètre des pores de la membrane (200 nm) et même si des disparités en épaisseur de paroi sont observées (de 5 à 80 nm), l'épaisseur moyenne de paroi des nanotubules est comprise entre 40 à 50 nm. On peut donc affirmer que la viscosité de l'oligomère borazine est adaptée à une infiltration de membrane et que la fabrication des nanotubules a donc bien eu lieu par réplication des pores de la membrane d'alumine.

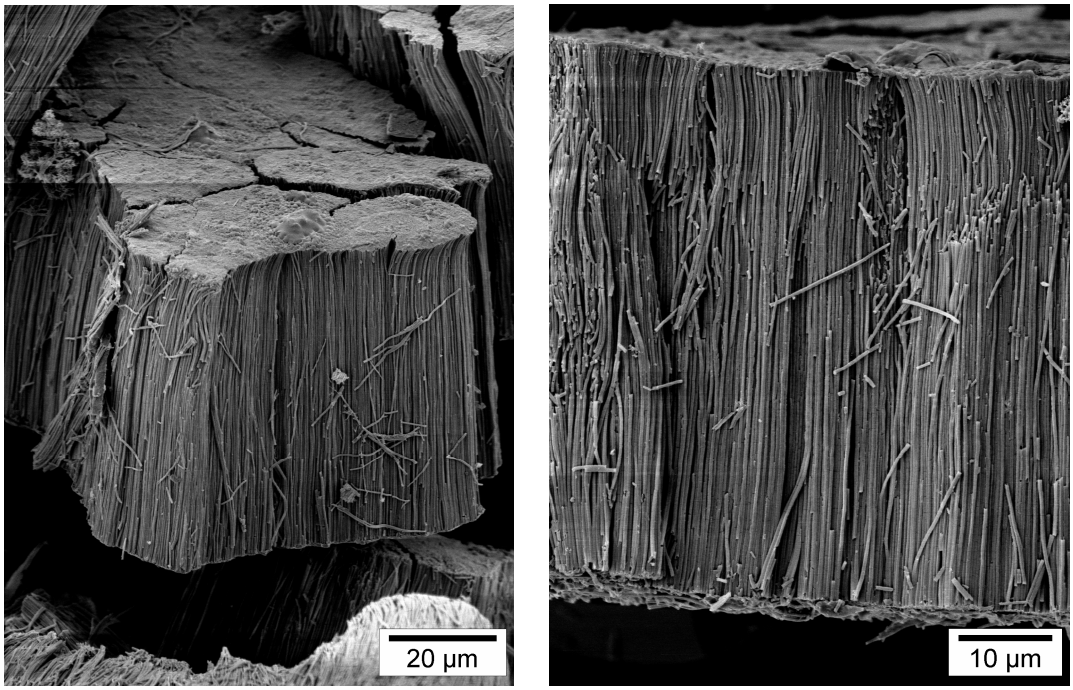


Figure IV.30 : Images MEB à faible grandissement des NSs 1D de BN produit à 1200°C

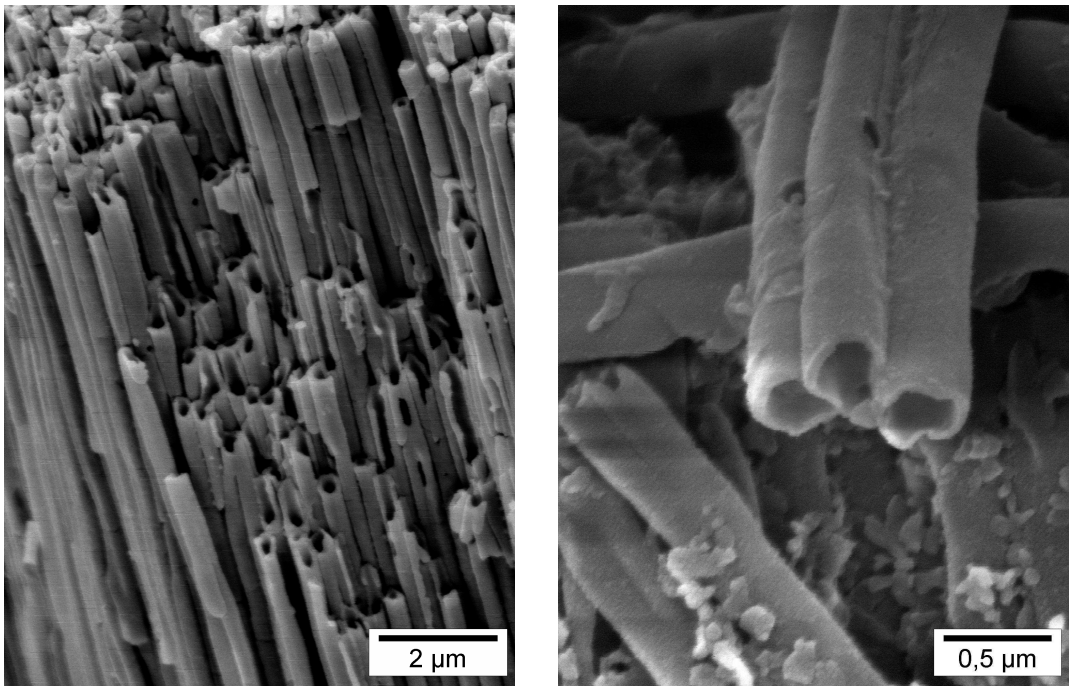


Figure IV.31 : Images MEB à fort grandissement des NSs 1D de BN produit à 1200°C

La formation de nanotubules et non de nanofibres (pleines) s'explique par la volatilisation partielle du précurseur pendant la thermolyse, comme mentionné précédemment. Il est important de noter que malgré cette volatilisation, la morphologie fibreuse initiale est maintenue après traitement thermique.

L'observation par microscopie électronique en transmission réalisée sur les nanostructures de nitrure de bore produits à 1200°C a permis de confirmer leur morphologie tubulaire et des épaisseurs de paroi comprises entre 40 à 50 nm (figure IV.32a). La figure IV.32b montre un cliché MET à haute résolution de la paroi d'un nanotubule (cadre noir figure IV.32a). Il est important de noter que les nanotubules ont été dispersés par sonication dans de l'éthanol avant l'observation par MET, ce qui a entraîné leur rupture en fragments plus courts que ceux observés par MEB. Il doit également être mentionné que seules des nanotubules à faible épaisseur de paroi ont été examinés. Ceci permet d'améliorer la résolution des images MET.

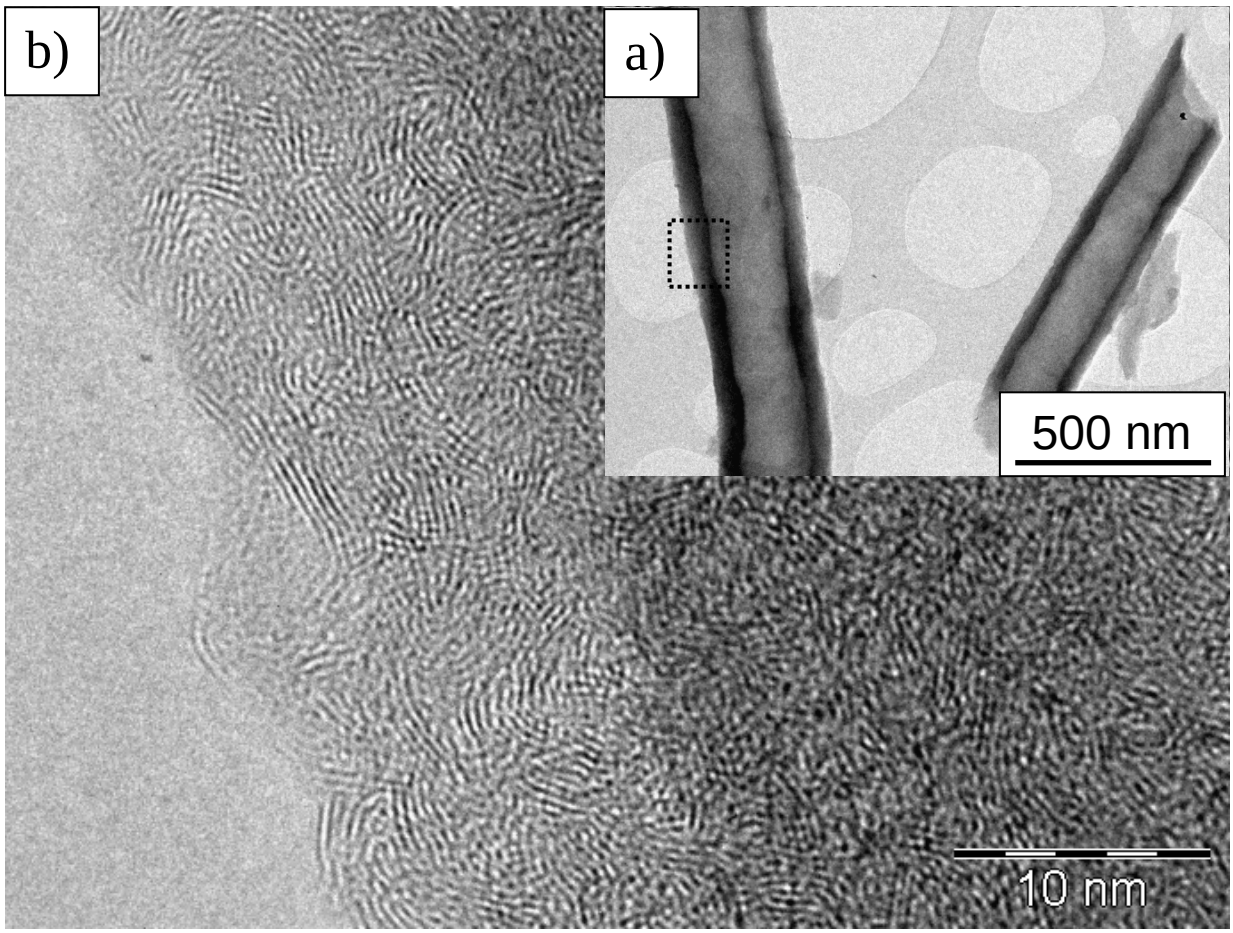


Figure IV.32 : (a) Image MET en mode conventionnel de fragments de nanotubules BN synthétisés à 1200°C et (b) Image METHR d'une paroi d'un nanotubule (cadre noir de (a)).

L'image de METHR de la figure IV.32b montre clairement l'absence d'une orientation préférentielle des plans cristallins selon l'axe de la NS comme dans le cas d'un nanotube. De plus, la cristallinité est très faible et non homogène. L'inhomogénéité structurale des parois de le nanotubule se traduit par la coexistence de domaines amorphes et de régions polycristallines de formes et d'orientations diverses.

Une analyse chimique complète par spectroscopie par perte d'énergie d'électrons a été réalisée sur un nanotubule pendant les observations MET. Sur le spectre de la figue IV.18, les pics caractéristiques du bore et de l'azote ont été détectés (seuils à 188 eV et 400 eV) mais des traces de carbone sont également visibles. Etant donné l'absence de carbone dans le précurseur de départ et dans les membranes, ces traces sont attribuées à une contamination de surface lors de la préparation de l'échantillon avant l'observation MET. Cette hypothèse est confortée par l'analyse Raman du produit brut qui ne montre pas de traces de carbone et par la couleur blanche de l'échantillon.

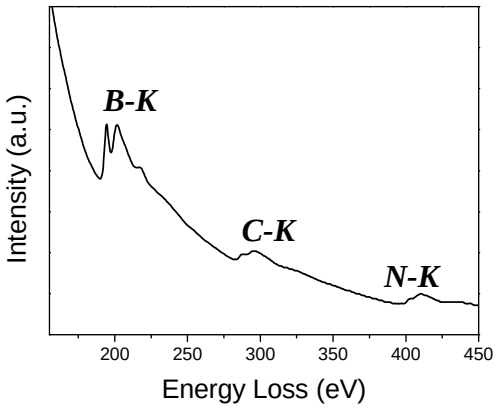


Figure IV.33 : Spectre EELS typique d'un nanotubule de BN

Les résultats de cette analyse par perte d'énergie électronique sont en parfait accord avec les analyses macroscopiques effectuées par DRX et Raman. Nous avons donc obtenu un réseau de nanotubules de BN alignés. Ces nanotubules ont des parois polycristallines. Le mécanisme de formation des nanotubules de BN est représenté schématiquement sur la figure IV.34.

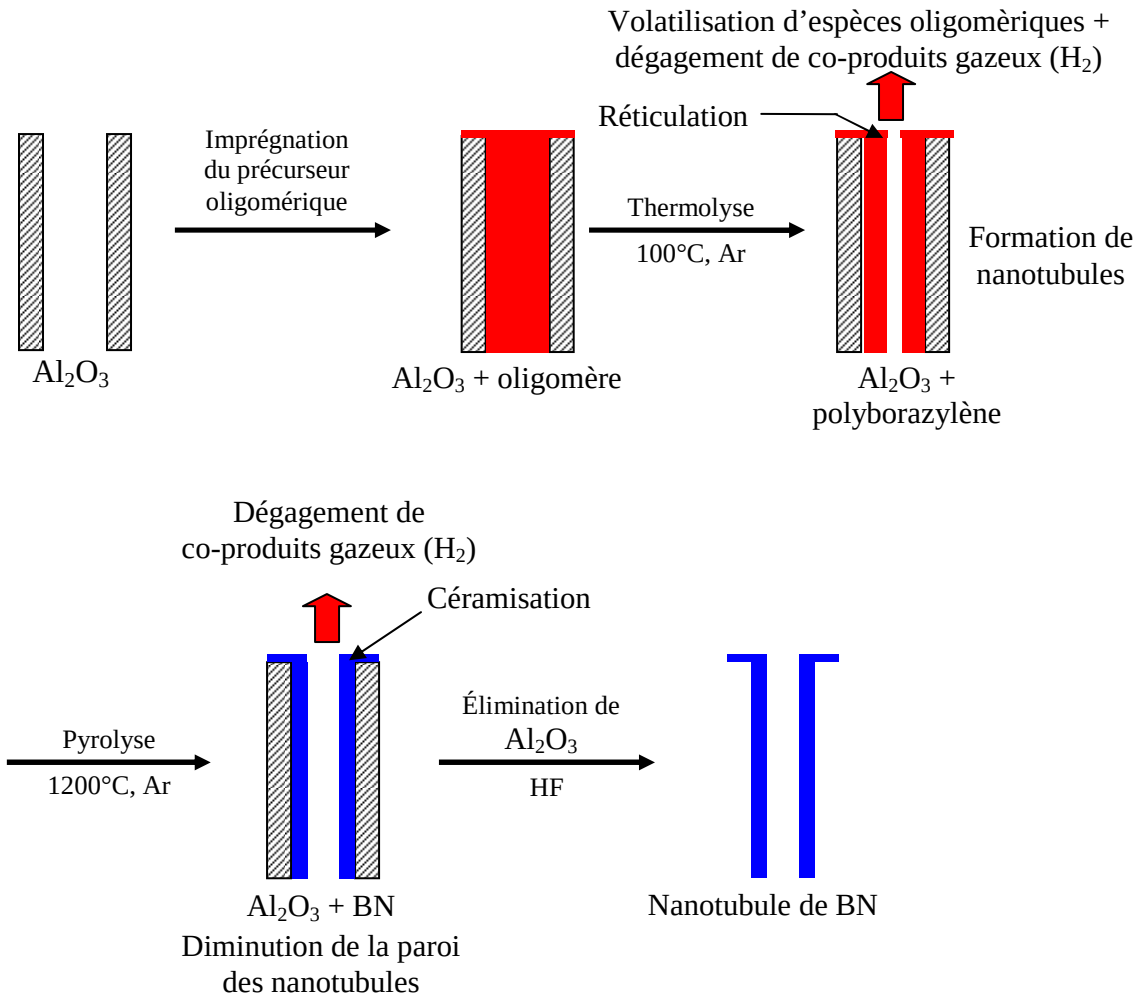


Figure IV.34 : Représentation schématique du procédé de synthèse de nanotubules BN

Selon ce mécanisme, le précurseur oligomérique liquide imprègne la membrane d'alumine par gravité. Lors de la thermolyse à 100°C, une compétition se produit entre la réticulation du polymère rendant le matériau infusible et la volatilisation d'espèces oligomériques. La perte de matière engendrée par cette volatilisation se traduit par la formation d'une cavité au centre de la fibre de polymère désormais solidifiée. L'oligomère reste en priorité attaché à la paroi d'alumine en raison d'interactions entre ces deux matériaux (existence d'interactions électrostatiques entre le polyborazylène solide et l'alumine, et/ou formation de liaisons Al-O-B). La cavité formée au centre des fibres est agrandie à cause des effets de contraction dus à la perte de masse de l'oligomère et à l'augmentation de la densité lors de passage oligomère - céramique. Ce phénomène est commun à toute préparation de céramiques par la voie PDCs [250]. Aucune contraction n'a été observée dans le sens de la longueur des nanotubules (pourtant libre), ce qui conforte notre hypothèse d'existence

d'interactions entre le polyborazilène et la surface d'alumine. Le traitement par $HF_{aq.}$ détruit l'alumine et révèle le réseau organisé de nanotubules BN.

IV.3. Cristallisation des nanotubules BN à haute température

La formation d'un réseau de nanotubules de BN polycristallins est un résultat intéressant en soi qui pourrait trouver des applications dans le domaine de la microfluidique, mais l'organisation structurale de ces objets reste très éloignée de celles de nanotubes BN. Toutefois, il est connu que la cristallinité et l'orientation structurale du nitrure de bore synthétisé par la voie PDCs sont étroitement liées à la température finale de préparation et au polymère utilisé [237,245,251].

Nous avons donc fait subir aux nanotubules de BN élaborés à 1200°C une série de traitements thermiques sous argon de 1450°C à 1800°C. Les produits collectés ont systématiquement été analysés par MEB. Comme attendu, le recuit des nanotubules de BN à de telles températures a modifié la morphologie de leur surface (figure IV.35). Les images MEB montrent clairement une augmentation de la rugosité de surface des nanotubules avec la température, qui peut être attribuée à une éventuelle amélioration de la cristallinité des nanotubules. Ce résultat est en parfait accord avec les travaux réalisés au LMI sur les fibres micrométriques continues de BN pour lesquelles une évolution de la morphologie de surface avec la température avait déjà été observée [251,252]. Par ailleurs, il est important de noter que les fissures sur la surface des échantillons obtenus à 1200°C (figure IV.35a) sont apparues sous l'effet du faisceau d'électrons pendant les observations MEB à forts grandissements.

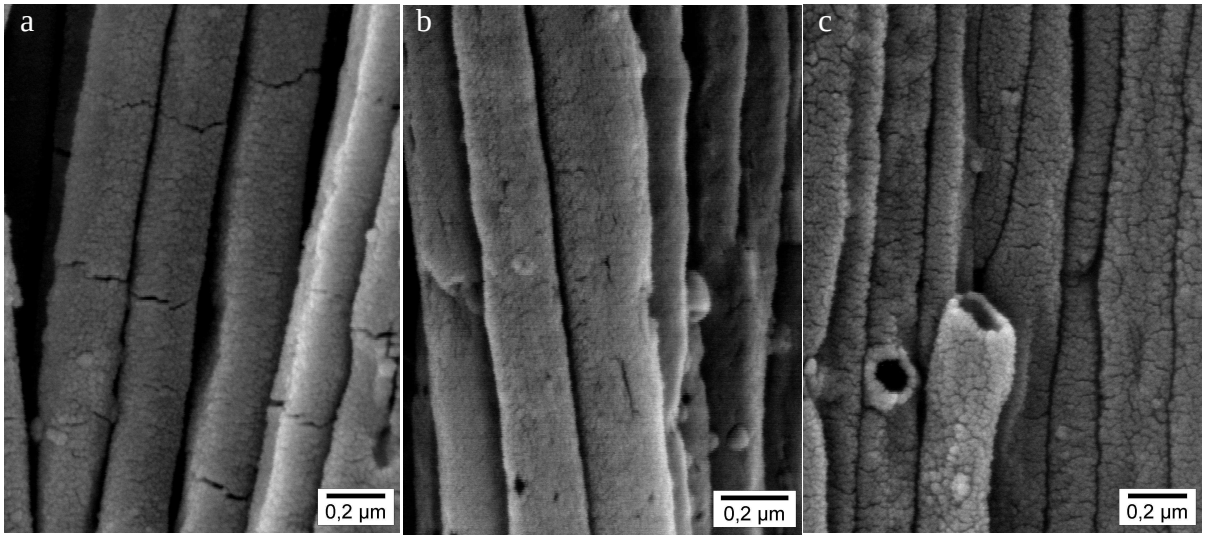


Figure IV.35 : Images MEB de NTs BN pyrolysés à 1200°C (a), 1450°C (b), et 1800°C (c).

Ces analyses par MEB ont été complétées par des analyses MET. La figure IV.36 montre trois images METHR correspondant aux parois de nanostructures BN obtenues à 1450°C, 1600°C et 1800°C.

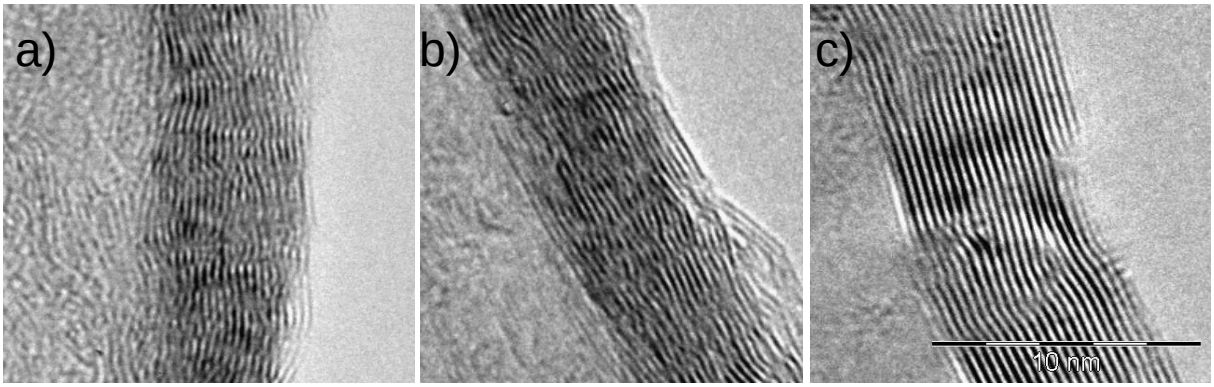


Figure IV.36 : Images TEM de NTs de BN pyrolysés à (a) 1450°C, (b) 1600°C, et (c) 1800°C.

La structure faiblement cristalline et désorientée rencontrée dans les NSs 1D BN synthétisées à 1200°C (figure IV.32 page 204) est profondément modifiée par le traitement thermique sous argon. Les images de la figure précédente montrent très clairement une organisation de la paroi des nanotubules avec une orientation progressive des plans (002) le long de l'axe des NSs. Le traitement thermique jusqu'à 1800°C entraîne une transformation progressive des nanotubules BN en nanotubes BN. Sur les nanotubes obtenus à 1800°C, la distance interplanaire (002) est de 0,334 nm, en parfait accord avec celle obtenue sur les nanotubes de BN synthétisés à partir d'une phase gazeuse, et peu éloignée de la valeur théorique de *h*-BN (d_{002} = 0,3327 nm) [138].

IV.4. Conclusion sur les synthèses par voie liquide

Dans cette partie, nous avons montré que des nanostructures 1D de BN de type nanotubule pouvaient être élaborées par voie liquide à partir d'un précurseur moléculaire de type borazine. Le point clé de ce procédé est l'optimisation de la viscosité du précurseur pour assurer un meilleur compromis entre viscosité et rendement céramique. Les nanotubules de BN sont obtenus sous forme d'un réseau aligné. Les paramètres géométriques des nanotubules correspondent à ceux de la membrane de départ ce qui laisse envisager des perspectives en ce qui concerne leur possible modulation. Ces nanotubules de BN pourraient trouver des applications intéressantes, notamment dans le domaine de la microfluidique.

Les nanotubules de BN élaborés à 1200°C sont polycristallines. Nous avons démontré qu'il était possible de moduler la cristallinité des parois de ces NSs par des traitements thermiques sous argon. Les nanotubules BN polycristallins, peuvent ainsi être transformés en nanotubes BN multifeuillets à 1800°C. La voie liquide représente donc une alternative intéressante à la voie CVD pour l'élaboration de nanotubes de BN. Il est important de mentionner que c'est la première fois que des nanotubules et nanotubes de BN sont préparés par voie liquide.

V. Conclusion

Le premier résultat marquant de ce chapitre concerne la mise au point d'une méthode simple et reproductible de fabrication de nanotubes multifeuillets de BN en quantité importante. Ce procédé résulte en fait de l'adaptation de la méthode mise au point dans le chapitre II pour la synthèse de nanofils SiC. Les études expérimentales des propriétés physiques de ces objets étaient jusqu'à ce jour limitées par le manque de disponibilité de ces matériaux et leur manque de pureté chimique. La méthode que nous avons découverte devrait ouvrir de nouvelles perspectives concernant aussi bien ces études fondamentales que les applications industrielles qui sont susceptibles d'en découler.

Le point clé de cette méthode de croissance réside dans le choix de la composition chimique et de l'état de surface du support de condensation employé pour localiser les réactions entre constituants de la phase gazeuse. Dans le cas de l'utilisation d'un support en carbone graphite, nous avons obtenu une structure constituée de microtubes de BN recouverts de nanotubes de BN multifeuillets. Il s'agit à notre connaissance du premier exemple de matériau BN tubulaire hiérarchisé présentant deux échelles de taille de cavité : micro- et nanométrique. Nous avons montré que dans le cas d'un support en alumine, l'addition de carbone amorphe au polypropylène est nécessaire. La quantité de nanotubes BN formés est beaucoup plus importante que précédemment et les NTs BN sont beaucoup plus longs et formés d'un plus grand nombre de plans.

Le deuxième résultat marquant de ce chapitre concerne la préparation de nanostrutures BN à partir d'un précurseur moléculaire en combinant la voie PDCs avec un procédé de "templating" physique. Les nanstructures formées à 1200°C sont de type nanotubule avec des parois polycristallines et désorganisées. Des traitements thermiques sous argon permettent la cristallisation progressive de ces parois et l'orientation progressive des plans (002) du h-BN selon l'axe des NTs. Des nanotubes BN multifeuillets ont ainsi été préparés à 1800°C sous argon.

La démonstration de la faisabilité de la synthèse de nanostructures 1D à partir d'une phase liquide en combinant la voie PDCs avec le procédé de "templating" physique ouvre des perspectives intéressantes en terme de modulation de la composition chimique des NSs formées. Nous pouvons en effet envisager la formation de nanstructures 1D de phase plus

complexes que BN, et notamment de phases uniquement accessibles par voie PDCs, comme par exemple la phase amorphe de type SiBCN.

IV. Partie expérimentale : Description d'une expérience de référence pour la synthèse de nanotubes de BN[1]

Dans une expérience préliminaire, une poudre formée de 3g d'acide borique, H_3BO_3 (Aldrich, 99.8%) est transformée par déshydratation en oxyde de bore, B_2O_3, par chauffage sous balayage d'azote (débit d'azote 200 $mL.mn^{-1}$) et jusqu'à 175°C (vitesse de chauffe 300°$C.h^{-1}$). Sous atmosphère de gaz inerte, cette nacelle en alumine contenant le précurseur de bore est ensuite recouverte par un support de condensation en graphite (Carbone Lorraine C2120, total des impuretés : 11ppm). Une nacelle contenant du polypropylène (8,00 g) est placée en amont de la nacelle contenant le mélange d'acide borique et du silicium dans le sens du trajet du gaz vecteur. Ce système est chauffé sous balayage d'ammoniac NH_3 (débit 10 $mL.mn^{-1}$) jusqu'à 1500°C (vitesse de chauffe 600°$C.h^{-1}$). Après 10 heures de palier à cette température, le four redescend à température ambiante en 4h. En fin d'expérience, une masse d'environ 30 mg d'une mousse de couleur blanche (grisée) est collectée sur la face inférieure du disque de condensation.

[1] *NB. Comme nous n'avons aucune donnée précise sur la toxicité éventuelle de ces nano-objets, des précautions sont systématiquement prises concernant la manipulation des nanofils (port de gants, masque…).*

Chapitre V

Etude des propriétés mécaniques et électroniques et applications des NFs à base de SiC

Sommaire

I. Introduction……217
II. Etude des propriétés physiques d'un nanofil individuel à base de SiC……...…219
II.1. Etude des caractéristiques intrinsèques d'un nanofil SiC par spectroscopie Raman…….……219
a) Nanofil individuel monté au bout d'une pointe métallique et caractérisation par MET……...……**219**
b) Conditions de mesure de spectroscopie Raman pour l'analyse d'une nanofibre individuelle……...…..…**222**
c) Influence de la localisation de la sonde pour une nanofibre individuelle……. **223**
d) Spectres Raman de basse fréquence et dopage de la nanofibre individuelle…….… **226**
e) L'exaltation Raman de surface ou SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) pour l'analyse d'une nanofibre SiC de 40nm de diamètre……...**228**
f) Conclusion……**230**
II.2. Etude des propriétés physiques intrinsèques d'un nanofil individuel par Emission de Champ…….……230
a) Propriétés physiques d'un nanofil individuel par émission de champ… **231**
b) Propriétés mécaniques d'un nanofil individuel étudiées dans un MEB.. **240**
c) Conclusion……...… **244**
III. Perspectives : applications technologiques des nanofils SiC……..…245
III.1. Fabrication d'un réseau organisé de nanofils à base de SiC sur substrat plan……..……..…… 245
a) Contexte de l'étude……..… **245**
b) Stratégie retenue pour la croissance des NFs localisées……..……**245**
c) Dispositif expérimental utilisé pour cette étude……..… **247**
d) Essais de croissance localisée des dots de Si sur un substrat de SiC….. **249**
e) Essais de croissance localisée de dots de SiC sur un substrat de Si…… **251**
f) Conclusion……**256**
III.2. Utilisation du réseau 3D isotrope de nanofils de SiC comme préforme pour la fabrication de matériaux composites nanostructurés…… 256
IV. Conclusion……...…… 259

I. Introduction

Dans les parties précédentes, nous nous sommes focalisés sur la croissance de nanostructures inorganiques 1D, et principalement de nanofils à base de SiC. Dans ce dernier chapitre, nous allons nous intéresser maintenant aux propriétés physiques de ces nanomatériaux ainsi qu'aux applications technologiques qui en découlent.

Une première partie de ce chapitre sera consacrée aux propriétés physiques intrinsèques d'un nanofil individuel. En effet, la possibilité de localiser un nanofil unique à l'extrémité d'une pointe métallique constitue une avancée technologique majeure dans le domaine de la caractérisation et l'étude des propriétés physiques intrinsèques de nanostructures individualisées. Dans ce contexte, la spectroscopie Raman va tout d'abord constituer un outil original pour l'étude de la structure cristalline et du dopage d'un nanofil individuel. Dans un deuxième temps, l'émission de champ va permettre de déterminer les propriétés mécaniques et électroniques de ce nanofil. Cette deuxième partie est réalisée en collaboration avec le groupe "Physique des Nanostructures et Emission de Champ", dirigé par le Dr. Stephen Purcell, du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (UMR CNRS 5586, UCBL).

En perspective à ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux applications technologiques de nos nanofils. La première problématique qui nous a intéressés est celle de la localisation des nanofils. En effet, la formation d'un réseau organisé de nanofils sur un substrat ouvre des perspectives d'applications dans les domaines de l'optique et de l'électronique, comme par exemple la possibilité d'adressage des nanofils pour le stockage de données ou d'émission de particules (électrons) pour des applications de type écran ultraplat. La synthèse d'un réseau organisé de dots de Si et SiC sur des substrats plans monocristallins, comme amorceurs pour la croissance d'un réseau de nanofils à base de SiC, constituera la première partie de ces perspectives.

Dans une dernière partie, nous nous sommes intéressés aux possibilités d'applications dans le domaine des matériaux thermostructuraux qui découlent de la formation d'un réseau tridimensionnel et isotrope de nanofils SiC. Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, la fabrication de feutres de nanofils possédant des caractéristiques géométriques modulables permet d'envisager leurs utilisations comme préforme pour la construction de matériaux

composites nanostructurés. Nous nous sommes donc intéressés à la faisabilité de la préparation de tels matériaux. Pour cela, nous avons choisi une matrice céramique en exploitant les compétences du Dr. Sylvain Jacques de l'équipe "Multimatériaux Métalliques et Céramiques" du LMI dans le domaine de l'infiltration chimique en phase gazeuse (Chemical Vapor Infiltration, CVI) pulsée.

II. Etude des propriétés physiques d'un nanofil individuel à base de SiC

II.1. Etude des caractéristiques intrinsèques d'un nanofil SiC par spectroscopie Raman

Dans la littérature, la spectroscopie Raman sur des nanofils SiC a été réalisée macroscopiquement sur des poudres contenant une grande quantité de nanofils. Pour cette raison, l'influence des défauts structuraux inhérents à la fabrication de ces objets unidimensionnels (1D) n'a pas bien été étudiée par cette méthode.

Dans cette partie et afin de sonder localement les défauts des nanofibres SiC, nous avons employé une nouvelle méthode pour étudier un nanofil individuel en le collant à l'extrémité d'une pointe de tungstène couverte par une couche mince d'or. Des NFs de diamètres allant de 40 nm à 1 µm ont été étudiés. La structure cristalline des NFs a été identifiée en parallèle par METHR.

La spectroscopie Raman a été également employée pour une évaluation quantitative et qualitative du dopage de ces NFs soit par effet Fano, soit *via* le mode LO. L'exaltation Raman de surface ou SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) a été utilisée pour l'analyse d'une nanofibre SiC de 40nm de diamètre.

a) Nanofil individuel monté au bout d'une pointe métallique et caractérisation par MET

Les Nanofibres SiC utilisées dans cette partie ont été synthétisées selon la méthode décrite dans le chapitre II, puis toute trace de silice en surface a été éliminée par lavage avec HF_{aq}. Le procédé employé pour étudier un nanofil individuel par spectroscopie Raman nécessite une pointe de tungstène couverte par une couche mince d'or. La pointe de tungstène a été synthétisée par une attaque électrochimique dans une solution de HCl afin d'obtenir une extrémité de quelques dizaines de nanomètres de diamètre [253,254]. Une couche mince d'or d'environ 40 nm est ensuite déposée par évaporation sous vide (10^{-6} torr). Pour réaliser le collage du NF, nous avons utilisé un dispositif réalisé au laboratoire et basé sur un mouvement 3D micrométrique placé sous un microscope optique. Cette méthode nous permet de choisir dans le feutre de nanofils juste après synthèse, une nanofibre individuelle à analyser. Pour cela, la pointe de tungstène est plongée dans une solution de polymère (M-

Bond 610, Measurement Group Inc) puis fixée sur le mouvement 3D micrométrique. L'extrémité de la pointe est alors déplacée près de la nanofibre sélectionnée, qui est alors attirée par des forces de Van der Waals. Quelques exemples de structure "pointe-nanofibre" avec des NFs de différents diamètres sont représentés sur la figure V.1.

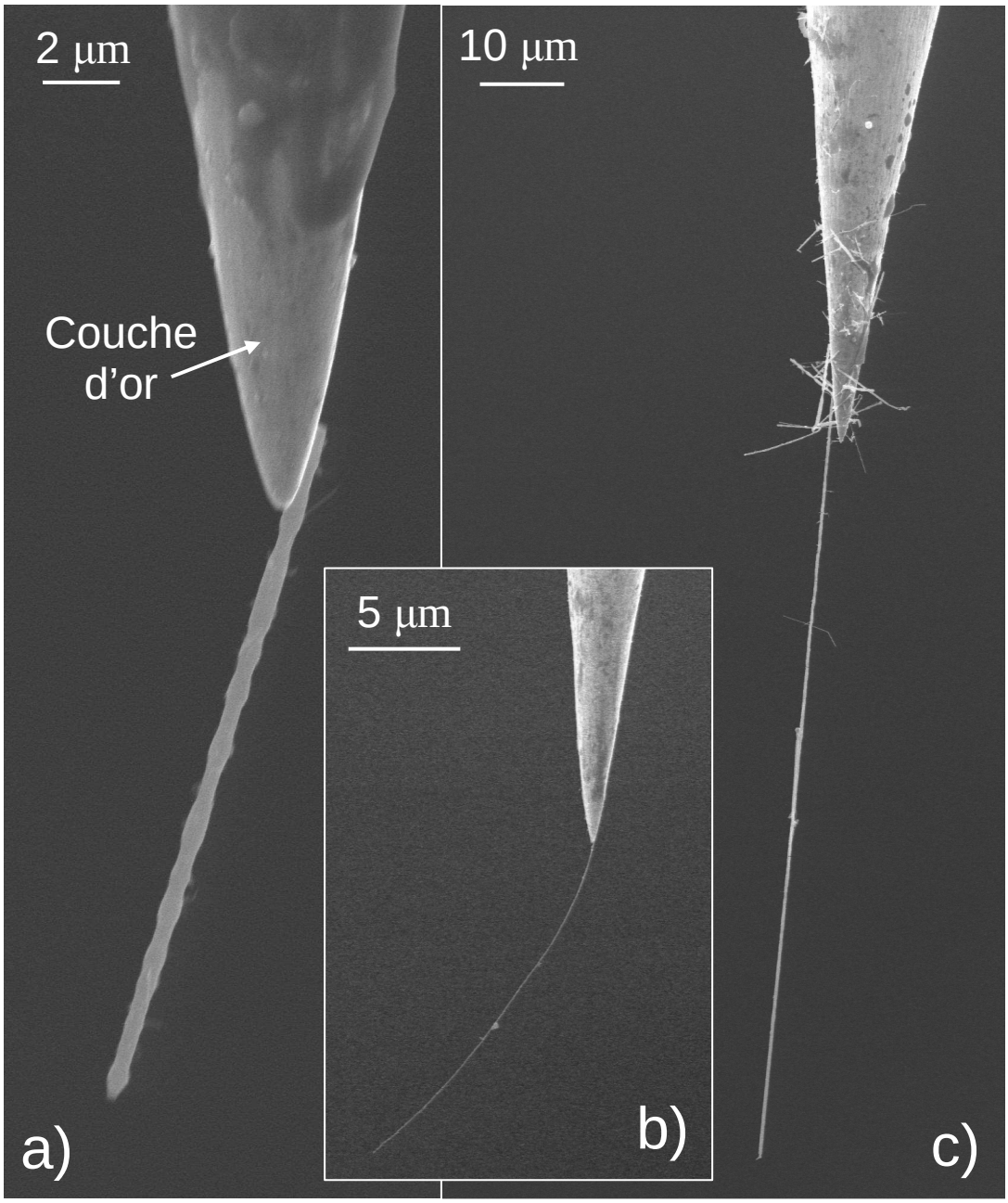


Figure V.1 : Image MEB de NFs SiC attachées au bout d'une pointe de tungstène couverte par une couche mince d'or : (a) NF de ~400nm de diamètre, (b) NF de ~120nm de diamètre, (c) Le processus de collage peut conduire à la présence de plusieurs nanofibres au bout de la même pointe

Puisque cette méthode est limitée par la résolution optique du microscope, le diamètre minimum de la nanofibre attachée est de 40 nm. Sur la figure V.1a, nous montrons une nanofibre de 400 nm de diamètre. La zone lumineuse marquée par la flèche montre la présence de la couche d'or. Sur la figure V.1b, le diamètre de la nanofibre est plus petit que dans le cas précédent, autour de 120 nm. Sur la figure V.1c, nous montrons que dans beaucoup de cas, plusieurs nanofibres peuvent être attirées et attachées sur le bout de la pointe. Ce problème peut être limité par une dispersion sous ultrasons des nanofibres dans de l'éthanol pendant 15 minutes. Le solvant est ensuite évaporé à 120°C.

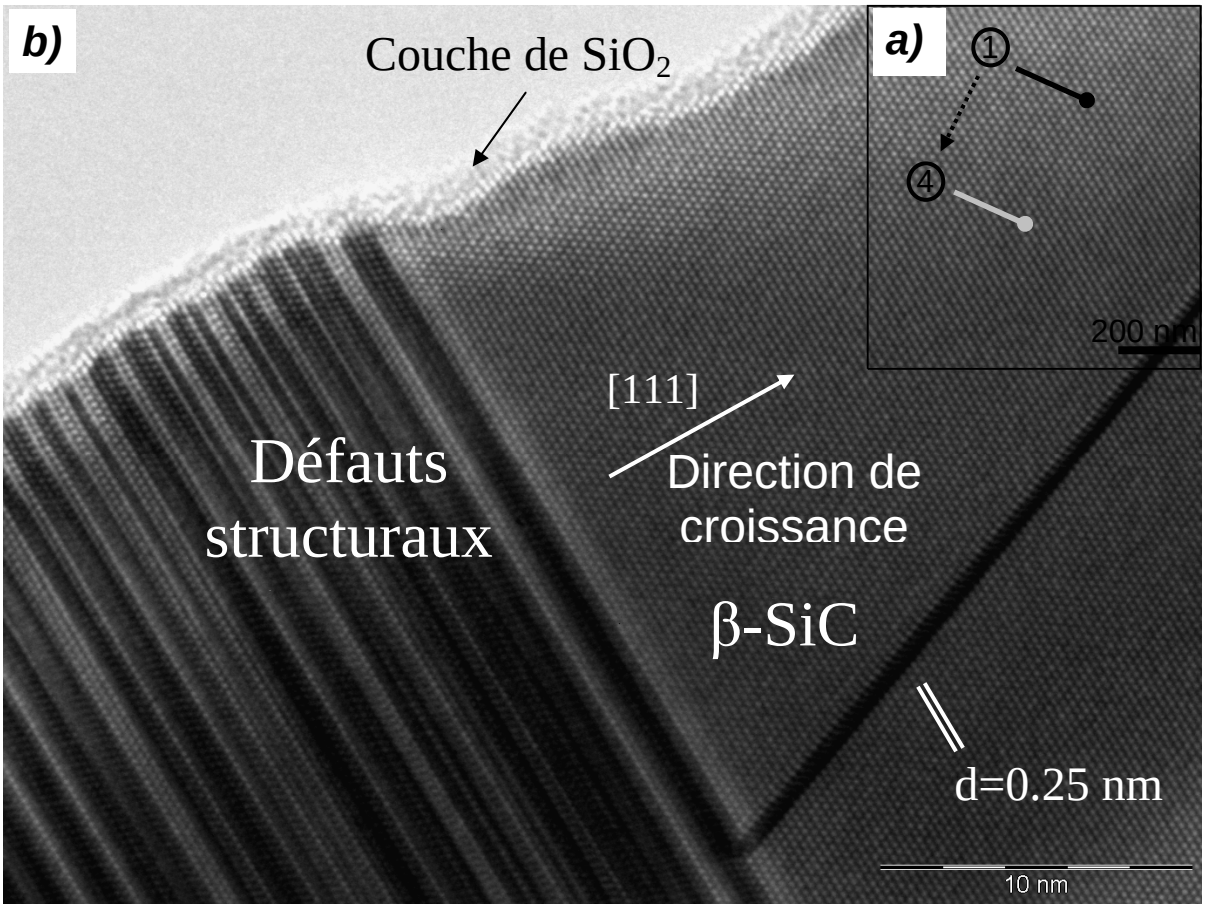


Figure V.2 : (a) Image MET d'une nanofibre SiC présentant un secteur à forte densité de fautes d'empilement (partie foncée) et un secteur de β-SiC pur monocristallin (partie plus claire), (b) Image en haute résolution de l'interface entre ces deux zones cristallographiques. Cette image montre le réseau aléatoire des fautes d'empilement et le monocristal de β-SiC.

La figure V.2a montre une image MET d'une nanofibre de 100 nm de diamètre avec deux parties spécifiques : la première (zone claire 1) est homogène sans aucun défaut correspondant à une croissance régulière de β-SiC selon la direction [111] et la deuxième (zone plus foncée 4) montre un grand nombre de défauts. L'image de haute résolution

correspondante (Figure. V.2b) montre que cette dernière partie de la NF se compose d'un réseau aléatoire de fautes d'empilement.

En raison du polymorphisme 1D très spécifique de SiC et du grand nombre de polytypes possibles, ces fautes d'empilement peuvent être assimilées à des inclusions nanométriques de différents polytypes à l'intérieur d'un domaine monocristallin de β-SiC. Cette remarque est fondamentale en vue des analyses Raman puisque chaque polytype possède des modes de vibration spécifiques, c'est-à-dire des pics et des positions bien définis sur le spectre Raman. Ces modes phonons ont été regroupés dans le tableau V.1. L'échantillon est analysé grâce à un spectromètre "Renishaw model RM 1000" utilisant une source d'argon ionisé et un microscope Olympus muni d'une platine motorisée en xyz (disponible au CECOMO de Lyon). La puissance du laser est de 10 mW, la longueur d'onde de la raie excitatrice est λ =514,5 nm et la taille de focalisation est de 1 μm^2.

Tableau V.1. Fréquences Raman des principaux polytypes de SiC. Les bandes les plus intenses sont marquées en gras [255].

SiC	*Modes phonons - fréquence (cm^{-1})*											
Polytype	*TA (transverse acoustique)*			*LA (longitudinal acoustique)*			*TO (transverse optique)*			*LO (longitudinal optique)*		
3C (β)							**796**			**972**		
2H (α)	264						**764**	799		**968**		
4H (α)	196	204	266	610			**776**	796		838	**964**	
6H (α)	**145**	**150**	**236**	**504**	**514**		**767**	**789**	797	889	**965**	
	241	**266**										
15R (α)	**167**	**173**	**255**	**331**	**337**	**569**	**767**	**789**	**797**	800	932	938
	256			**577**						956		

b) Conditions de mesure de spectroscopie Raman pour l'analyse d'une nanofibre individuelle

La longueur d'onde incidente utilisée est de 514 nm, ce qui correspond à une énergie incidente proche de l'énergie du gap de SiC (2,4 eV) [256]. Ceci devrait permettre d'obtenir des intensités semblables pour les bandes TO et LO. On doit noter que l'intensité Raman du mode TO dépend également de l'orientation cristallographique de la nanofibre par rapport à

l'analyseur de signal Raman. Dans notre étude, puisque la nanofibre est fixée perpendiculairement à la lumière incidente, tous les pics Raman sont décalés de quelque cm^{-1} vers les plus basses fréquences en comparaison avec le SiC massif (tableau V.1) [257]. De plus et afin d'éviter des décalages de fréquence supplémentaires dus à l'augmentation de la température de l'échantillon, la puissance du laser est fixée à une valeur basse de 10 mW. Dans ce cas, nous pouvons supposer que les décalages de fréquences de vibration observés sont seulement provoqués par le confinement lié à l'effet de taille et/ou par les défauts structuraux. Compte tenu de la taille importante des nano-objets étudiés (diamètre > 40 nm), il est raisonnable d'admettre, que ce sont uniquement les défauts structuraux qui vont être influents.

c) Influence de la localisation de la sonde pour une nanofibre individuelle

La première expérience a été réalisée sur une nanofibre de SiC avec un diamètre comparable à la taille de la sonde du spectromètre Raman (autour de 1 μm). La nanofibre étudiée est montrée sur la figure V.3a. La morphologie générale de cette NF peut être assimilée à celle de la figure V.2 avec un diamètre irrégulier dû à la présence des fautes d'empilement.

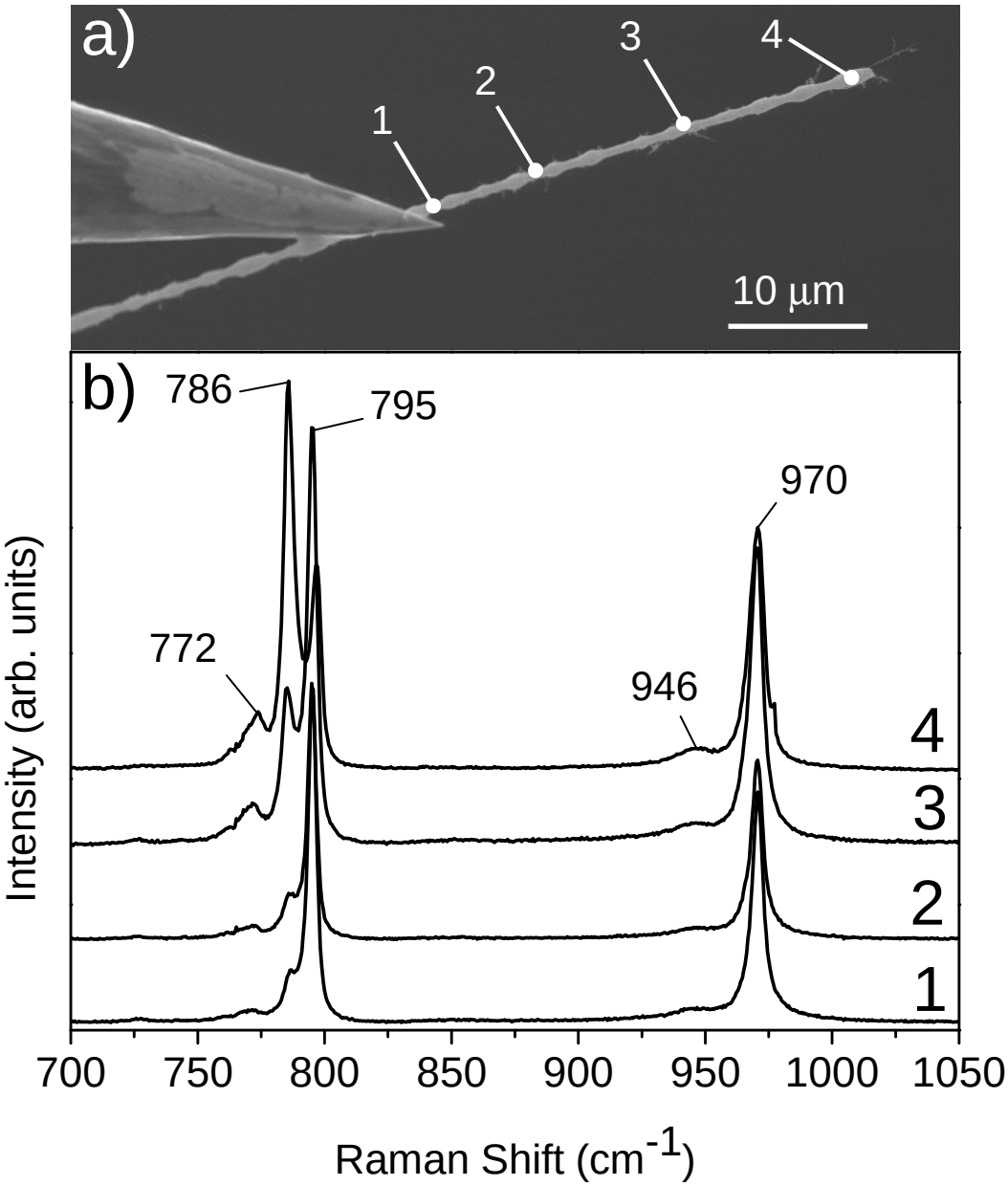


Figure V.3 : (a) Image MEB d'une NF de 1 µm de diamètre avec des différentes localisations de la sonde marquée par 1, 2, 3 et 4. Dans cette image, nous pouvons distinguer la surface irrégulière de la NF montrant la séquence de la zone des fautes d'empilement (partie la plus large) et du β-SiC pur (partie la plus étroite et linéaire), (b) Les spectres Raman correspondant à la localisation de la sonde sont respectivement notés 1, 2, 3 et 4.

Comme mentionné précédemment, pour une NF avec un diamètre aussi grand, "le confinement de taille" ne peut pas contribuer à la modification de spectre Raman. Dans ce cas, on peut supposer que seuls les défauts structuraux devraient contribuer aux spectres

Raman. Sur la figure V.3b sont représentés les spectres Raman pour les différentes localisations de la sonde sur la nanofibre. Comme prévu, les courbes correspondantes sont tout à fait comparables si nous considérons seulement la position des pics Raman, mais les intensités relatives de chacun des pics changent considérablement avec la localisation de la sonde. En comparant avec le tableau V.1, nous pouvons associer chaque pic Raman à un polytype spécifique ou à un mélange de différents polytypes (tableau V.2).

Tableau V.2. Comparaison des fréquences de vibrations Raman des spectres expérimentaux (figure 3b) obtenus pour une nanofibre individuelle, avec celles du tableau V.1

	Fréquences Raman s expérimentales de la NF SiC (cm^{-1})				
Positions de pics	*772*	*786*	*795*	*946*	*970*
	fréquences Raman Correspondantes aux monocristaux de SiC (cm^{-1})				
Modes	*TO*	*TO*	*TO*	*LO*	*LO*
3C (β)			*796*		*972*
2H (α)			*799*		*968*
4H (α)	*774*		*796*		*964*
6H (α)		*789*	*797*		*965*
15R (α)		*785*	*797*	*938*	*965*

Par exemple, le β-SiC massique (structure zinc blende) a deux modes phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin, un mode TO à 796 cm^{-1} et un mode LO à 972 cm^{-1}. Si nos nanofibres ne présentaient aucune faute d'empilement, nous devrions observer uniquement ces deux pics [257]. Mais l'image de haute résolution de la figure V.2a montre clairement les séquences de fautes d'empilement distribuées aléatoirement, créant localement des mélanges de polytypes. Ceci a pour conséquence l'apparition d'une multitude de pics sur les spectres Raman.

Pour approfondir cette étude, nous allons maintenant décrire plus en détail ces spectres. Dans la figure V.3b, le pic Raman centré à 970 cm^{-1} est caractéristique du mode LO et les pics situés dans la gamme 750-800 cm^{-1} sont attribués au mode TO. Le pic centré à 786 cm^{-1}, qui n'est pas présent dans le β-SiC massif, correspond au mode TO de plusieurs polytypes comme par exemple 6H (mode $2E_2$) et/ou 15R (mode 2E). La présence de ce pic

souligne le rôle important joué par les fautes d'empilement sur le spectre Raman. Il faut noter que si nous comparons les spectres Raman pour chaque position de la sonde de 1 à 4, le rapport d'intensité de ce pic par rapport au pic à 795 cm^{-1} change considérablement. À ce stade, nous pouvons seulement expliquer ce phénomène par la proportion des différents polytypes dans la zone étudiée, en d'autres termes par la variation de la proportion de fautes d'empilement dans la phase cristalline de β-SiC pur. En observant la figure V.2a, on peut dire que le signal obtenu pour la position 1 de la sonde vient d'une zone de β-SiC de haute qualité avec une faible influence des défauts structuraux, tandis que celui obtenu pour la position 4 de la sonde vient d'une zone à forte densité de défauts. L'existence des défauts est également marquée par la présence d'épaulements comme celui observé à 772 cm^{-1}. L'intensité de cet épaulement est plus importante pour la position 4 de la sonde que pour la position 1. La séparation de fréquence entre le pic du mode TO et son épaulement peut être utilisée pour estimer la concentration de défauts et reflète la distance moyenne entre les fautes d'empilement. Ce pic à 772 cm^{-1} pourrait être également attribué à un pic de second ordre du SiO_2 formé sur la surface de la nanofibre [258]. Cependant l'épaisseur de cette couche d'oxyde native est inférieure à 2 nm, ce qui limite sa détection en Raman. De plus, cette épaisseur étant constante sur toute la longueur de la NF, l'intensité de ce pic à 772 cm^{-1} devrait être identique quelle que soit la position de la sonde, ce qui n'est pas le cas ici.

L'épaulement à 946 cm^{-1} est difficile à attribuer et reste inconnu. Nous supposons, cependant que son intensité est également liée aux défauts de structure. En effet, ce pic peut être attribué au mode optique axial des polytypes 4H ou 15R de SiC (valeur massif 938 cm^{-1}) présent dans les fautes d'empilement.

d) Spectres Raman de basse fréquence et dopage de la nanofibre individuelle.

Dans la figure V.4a, nous présentons les spectres Raman collectés sur deux NFs de diamètres très différents. La première nanofibre marquée (I) a un diamètre de 400nm environ et son spectre Raman correspondant (Figure V.4b) est similaire à celui étudié précédemment. La seule différence réside dans l'intensité du pic centré à 941 cm^{-1} qui semble plus prononcé dans le cas présent. Cette observation permet de confirmer l'hypothèse précédemment émise et la relation de ce pic avec le mode optique axial d'autres polytypes que 3C-SiC (β-SiC) comme le 4H ou le 15R (α-SiC) dont les proportions volumiques peuvent varier d'une NF à une autre.

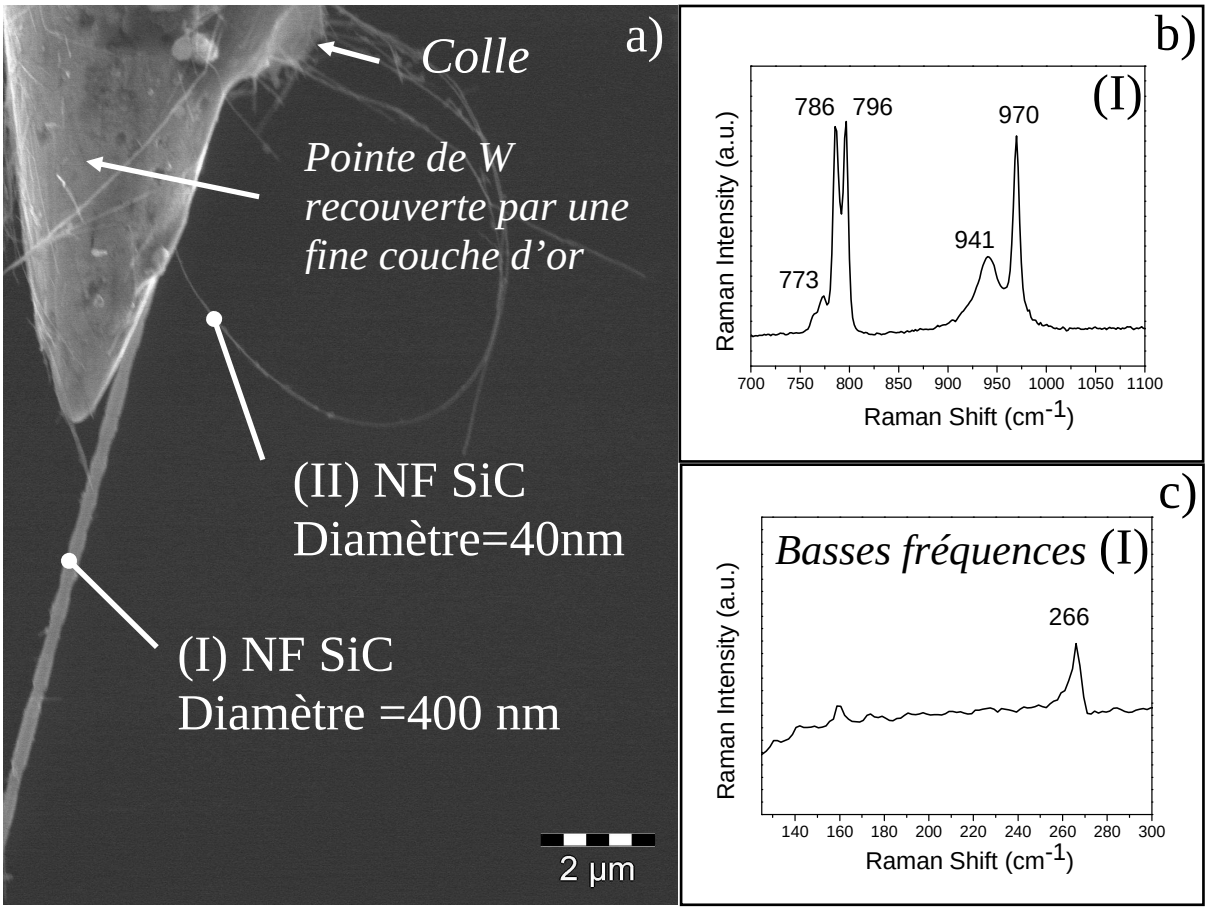


Figure V.4 : (a) Image MEB de plusieurs nanofibres attachées sur une pointe de tungstène recouverte par une couche mince d'or. Deux nanofibres particulières sont indexées : la première (I) a un diamètre de 400 nm et la deuxième (II) a un diamètre de seulement 40 nm. Les spectres Raman correspondants à la nanofibre (I) sont reportés sur (b) pour les hautes fréquences et sur (c) pour les basses fréquences.

Ce résultat est confirmé aussi par les spectres Raman à basses fréquences (Figure V.4c) où le pic du mode TA à 266 cm^{-1} caractéristique des polytypes hexagonaux (α-SiC) est bien défini. La forte asymétrie de cette bande est due probablement à l'effet dit de Fano [259,260]. D'une manière générale, la déformation et l'asymétrie des bandes de Raman se produisent quand un état discret de phonons et un large état électronique se recouvrent et quand leurs symétries coïncident l'une avec l'autre. Colwell et Klein ont observé pour la première fois cet effet dans SiC [261]. Les profils asymétriques changent avec le polytype, la densité de porteur, le type de dopage (p ou n). Cela signifie que dans la zone des fautes d'empilement, la nanofibre étudiée est fortement dopée (n ou p). Un dopage p par incorporation d'aluminium est plus probable puisque la nanofibre a été synthétisée dans une nacelle d'alumine placée dans un tube d'alumine [262]. Mais le dopage n ne peut pas être

complètement exclu puisqu'il est bien connu que l'azote s'incorpore facilement à l'intérieur du cristal SiC pendant la croissance si le gaz et/ou la chambre de croissance ne sont pas de pureté électronique absolue[262]. En comparaison avec les travaux de Harima *et al.* et Yugami *et al.*, cette asymétrie nous permet d'évaluer la densité de porteur entre 10^{18} et 10^{19} cm^{-3} [263,264].

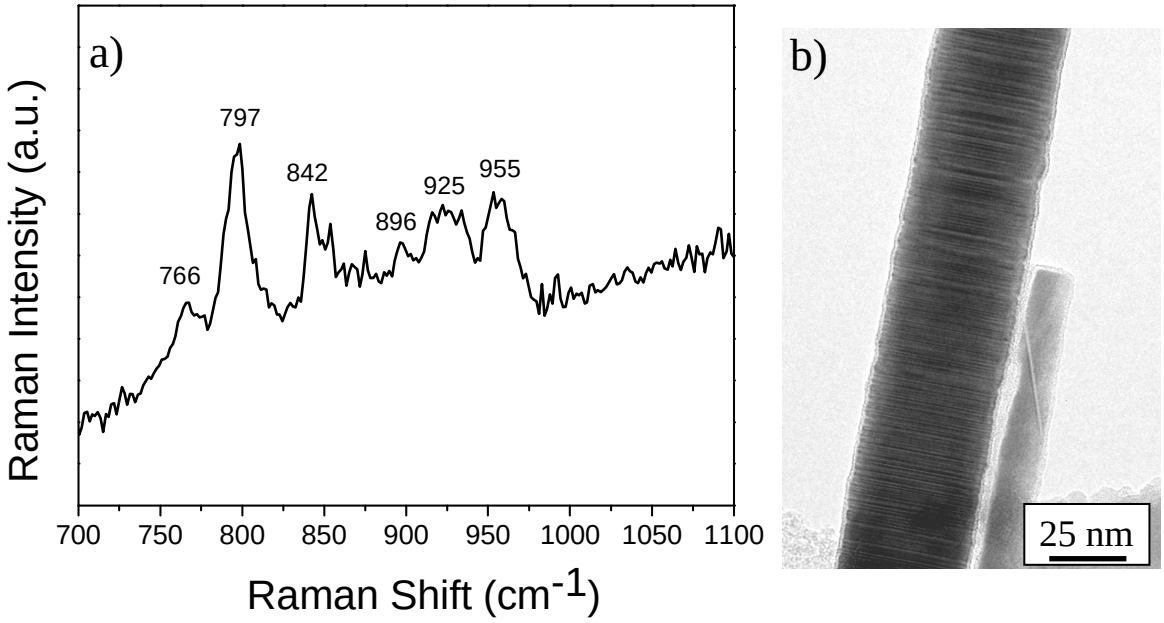
La position absolue du mode LO (970.5 cm^{-1}) et la largeur à mi-hauteur (FWMM) déterminée à 6.75 cm^{-1} ne nous permet pas de préciser davantage le niveau de dopage en raison du mélange de différents polytypes de SiC. Néanmoins, sur la figure V.3, nous avons vu que la position de cette bande ne change pas quelle que soit la position de la sonde. En tenant compte de l'hypothèse que la concentration en porteur est probablement plus grande dans les sections à forte densité de fautes d'empilement, dans le cas d'un dopage de type n, la position du pic du mode LO devrait considérablement varier et l'intensité de cette bande devrait également évoluer. Ceci n'est pas observé ici. Cette faible sensibilité du mode LO à la concentration des porteurs est plutôt caractéristique d'un dopage de type p ce qui conforte l'hypothèse de départ [263].

En conclusion, nous déduisons de ces résultats que les NFs étudiées sont dopées p avec une densité de porteur entre 10^{18} et 10^{19} cm^{-3}. Ce résultat pourrait être confirmé en utilisant par exemple la photoluminescence à basse température.

e) L'exaltation Raman de surface ou SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) pour l'analyse d'une nanofibre SiC de 40 nm de diamètre

Sur la figure V.5, nous présentons le spectre Raman de la nanofibre marquée (II) sur la figure V.4a avec un diamètre de seulement 40 nm. A notre connaissance, seuls des nanotubes de carbone individuels de diamètre comparable ont été étudiés par spectroscopie Raman [265,266]. Il s'agit donc de la première étude d'une nanofibre individuelle de diamètre inférieur à 100 nm par spectroscopie Raman. Cette étude est possible grâce à la présence d'une couche d'or sur l'extrémité de la pointe de tungstène qui amplifie l'intensité de signal Raman par l'effet SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) [265,266]. Cet effet est utilisé pour améliorer la sensibilité de la détection Raman pour des structures présentant des faibles quantités de matière [268,269,270]. Nous avons évalué un facteur d'exaltation d'environ 200 dû au processus SERS en comparant l'intensité du mode LO du spectre Raman montré sur la figure V.4b à celui obtenu dans le cas d'une nanofibre ayant approximativement le même diamètre (400 nm) mais attachée sur un bout de pointe de tungstène sans la couche

d'or. Naturellement, cette valeur est une mesure approximative parce qu'il n'est pas possible de coller exactement la même nanofibre sur deux pointes différentes de tungstène. En résumé, sans l'effet SERS, nous ne pourrions pas analyser en Raman des nanofibres ayant un diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nm.



La figure V.5 : (a) Spectre Raman d'une nanofibre avec un diamètre de 40 nm. (b) Image MET d'une nanofibre de même diamètre. Dans ce cas, la séquence des fautes d'empilement est bien visible sur toute la longueur de la NF observée.

Dans la figure V.5a, plusieurs pics et épaulements peuvent être isolés du bruit de fond. La première remarque concerne l'absence de la bande LO habituellement centrée autour de 970 cm^{-1}. Ceci signifie soit que le dopage est très élevé soit que la nanofibre SiC de 40nm de diamètre n'est pas cristallisée dans une monophase 3C-SiC mais contient une grande variété des polytypes sous forme de zone à forte densité de fautes d'empilement. Puisqu'il est impossible de réaliser l'étude METHR d'une nanofibre montée sur le bout d'une pointe de tungstène à cause de la vibration provoquée par le faisceau d'électrons, nous montrons sur la figure V.5b une image MET d'une nanofibre représentative de taille comparable à celle étudiée par spectroscopie Raman. Nous pouvons noter que les fautes d'empilement sont présentes sur toute la longueur de la nanofibre, ce qui n'était pas le cas dans la figure 4b pour une nanofibre de plus grand diamètre sur laquelle des sections de SiC cubiques pures ont été observées.

Nous pouvons également attribuer le pic centré à 797 cm^{-1} au mode TO et les deux épaulements centrés à 925 et 955 cm^{-1} au mode LO. Plusieurs études bibliographiques ont

attribué les pics à 842 et à 896 cm^{-1} aux transitions de Fröhlich amplifiées par les défauts structuraux. La théorie de la spectroscopie Raman sur un matériau massif nous dit en effet que les modes LO et TO ont différents mécanismes de dispersion : le premier est induit par l'interaction électron-phonon de Fröhlich et le deuxième est dû au potentiel de déformation. L'intensité du pic centré à 842 cm^{-1} semble être corrélée avec la taille du cristal et la population des défauts. Néanmoins, on ne peut pas observer ce pic pour une nanofibre avec un diamètre 10 fois plus grand que celle-ci (Figure V.4b). En conclusion, c'est une indication forte que ce sont les transitions de Fröhlich amplifiées par les défauts structuraux, plutôt que l'effet de confinement quantique, qui sont responsables des effets sur les spectres Raman des nanofibres SiC.

f) Conclusion

Dans cette partie, nous avons concentré notre étude sur la corrélation entre les profils des spectres Raman de nanofibres β-SiC individuelles de différents diamètres et leur déformation structurale (fautes d'empilement). En particulier et pour la première fois, la spectroscopie Raman d'une nanofibre β-SiC de 40nm a été réalisée à température ambiante avec utilisation de l'effet SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering). Le processus employé pour augmenter le signal Raman est basé sur une nanostructure formée par une pointe de tungstène re couverte par une couche mince d'or sur laquelle une nanofibre est attachée. Le dopage d'une nanofibre individuelle a été étudié et les résultats tendent à prouver un fort dopage p pour nos NFs SiC, lié certainement à la technologie alumine utilisée pour la croissance des nanofils. La concentration en porteur libre a été estimée entre 10^{18} et 10^{19} cm^{-3} par l'étude des interférences de Fano.

II.2. Etude des propriétés physiques intrinsèques d'un nanofil individuel par Emission de Champ

Le collage sélectif de nanostructures 1D sur pointe métallique ouvre des perspectives intéressantes concernant l'étude de leurs propriétés intrinsèques. Une collaboration a ainsi été engagée avec l'équipe du Dr. Stephen T. Purcell (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, LPMCN UMR 5586 CNRS UCBL) qui possède une expertise reconnue internationalement dans l'étude des propriétés de nanotubes de carbone par Emission de Champ (EC). Cette technique est un outil polyvalent qui permet d'étudier non seulement les propriétés d'émissivité électronique d'une nanostructure 1D mais également

celles du transport électrique ou bien encore les propriétés mécaniques [254]. Cette technique ouvre des perspectives importantes dans le domaine des "Nano-Electro-Mechanical Systems" (NEMS). L'intérêt de la collaboration entre le LMI et le LPMCN est évident au vu des compétences respectives des deux équipes impliquées, avec comme objectif à long terme une corrélation propriétés/structure pour nos nanomatériaux et la compréhension de la physique des nanofils semi-conducteurs. Ces objectifs n'étant pas directement ceux de ce travail de thèse, nous ne présenterons dans ce manuscrit et à titre d'illustrations, que les premiers résultats concernant l'étude des propriétés de transport et des propriétés mécaniques (module d'Young) de nanocâbles de type SiC@C et SiC@BN, ainsi que de nanofibres de type SiC.

a) Propriétés physiques d'un nanofil individuel par émission de champ

Les nanofils élaborés dans ce travail de thèse présentent des longueurs extrêmement grandes par rapport à leur diamètre (facteur de forme >10000). Soumis à un champ électrique, ils vont donc présenter un très fort effet de pointe. Le principe de l'émission de champ repose sur le fait que, sous ultravide et avec des tensions relativement faibles, on peut générer à l'extrémité des pointes des champs électriques très élevés, susceptibles d'arracher les électrons.

i) Présentation du système expérimental

Le montage du nanofil au bout d'une pointe de tungstène a été réalisé en suivant le même protocole expérimental que celui décrit dans la partie précédente. Une attention particulière a été portée sur l'alignement du nanofil dans l'axe de la pointe, pour faciliter le processus d'émission d'électrons. Deux populations de nanofils ont été étudiées : les nanofils de grands diamètres (figure V.6) ont été localisés sous un microscope optique, tandis que les nanofils de diamètres inférieurs à 30 nm (figure V.7) l'ont été sous un microscope électronique à balayage.

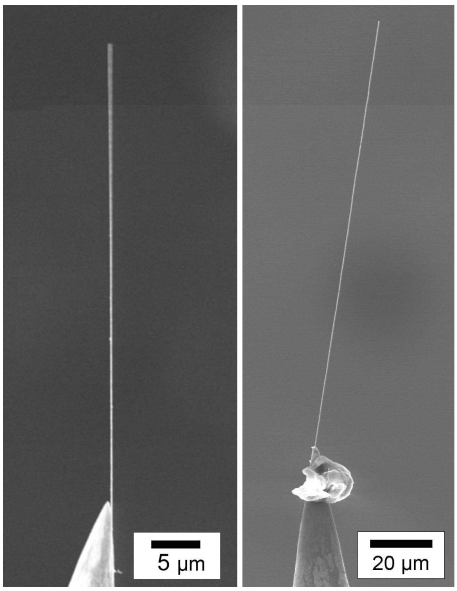


Figure V.6 : Images MEB des nanocâbles SiC@C localisés sous un microscope optique au bout de pointes de tungstène : a) ϕ = 173 nm, L = 55 µm ; b) ϕ = 284 nm, L = 128 µm

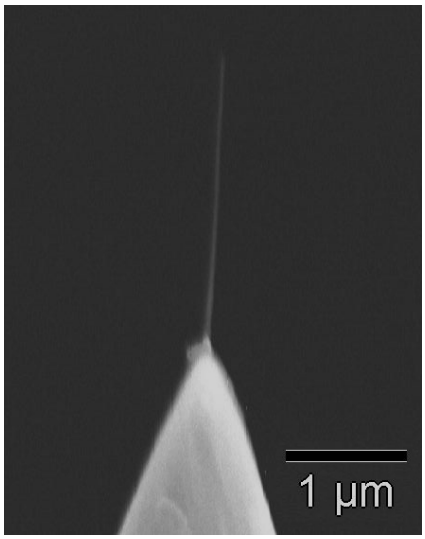


Figure V.7 : Image MEB d'une nanofibre SiC localisée sous MEB au bout d'une pointe de tungstène : ϕ = 20 nm, L = 2,5 µm

Pour cette étude, l'ensemble "pointe + nanofil" est introduit dans un système d'émission de champ dont le principe est représenté sur la figure V.8. Tout d'abord, la pointe munie de la nanostructure 1D est insérée dans un système sous ultravide (~10^{-10} Torr) et connectée à une cathode. Un écran et un analyseur d'énergie sont placés en face de la pointe. Quand une différence de potentiel suffisante est appliquée, les électrons s'échappent de la nanostructure et viennent heurter un écran phosphorescent ce qui donne lieu à l'apparition d'un spot lumineux.

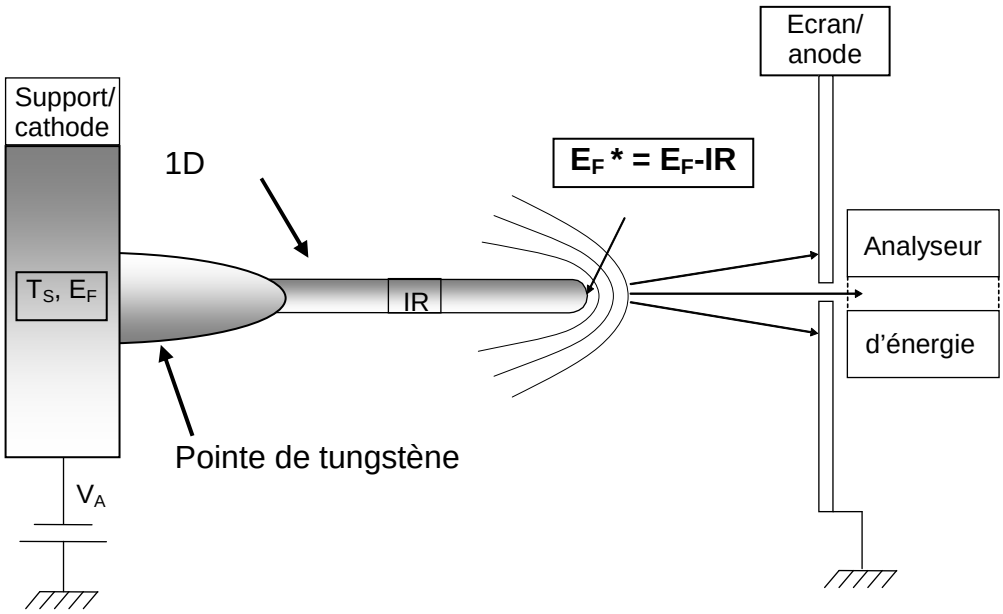


Figure V.8 : Représentation schématique d'une pointe de tungstène munie d'une nanostructure 1D introduite dans un système d'émission de champ : T_s est la température du support, E_F est l'énergie de Fermi au bout de la pointe métallique, E_F^* est l'énergie de Fermi au bout du nanofil, I est l'intensité du courant, R est la résistance et V_A est la tension appliquée.

ii). Evaluation des propriétés mécaniques d'un nanofil individuel par émission de champ

La mesure et la compréhension des propriétés mécaniques de nanofils à base de SiC, et plus particulièrement de son facteur de qualité (sa capacité à dissiper de l'énergie), permettent d'estimer les potentialités de ces nanomatériaux pour la construction de systèmes nanomécaniques de type NEMS. La détermination du facteur de qualité est réalisée via l'observation des vibrations de nanostructures unidimensionnelles dans une configuration d'émission de champ. Pour cela, une excitation sinusoïdale V_s de fréquence accordable ($f = \omega_0/2\pi$) est appliquée entre le support (la cathode) et l'écran (l'anode) (figure V.9).

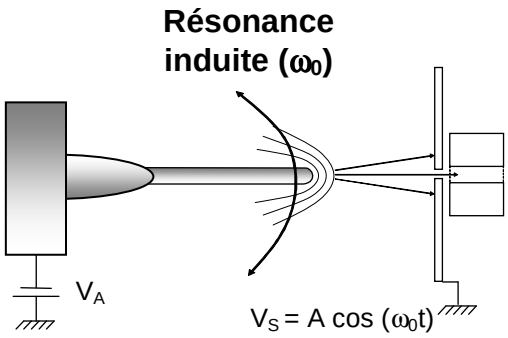


Figure V.9 : Schéma expérimental du système d'émission de champ adapté pour l'étude du module d'Young de nanostructure 1D.

De manière schématique, quand la fréquence d'excitation correspond à une fréquence naturelle de vibration de la nanostructure, une résonance peut être induite. Ce phénomène peut être visualisé sur l'écran. En effet, lorsqu'un nanofil émettant des électrons entre en résonance, la tache correspondante sur l'écran s'élargit. Ce phénomène est illustré par les figures V.10 et V.11.

α) La multitude de spots

Sur la figure V.10a est représenté schématiquement un nanofil caractérisé par trois zones d'émission correspondant à trois rugosités (aspérités) de surface présentes à la pointe du nanofil ; à chaque spot correspond donc une rugosité (aspérité) (figure V.11a).

A une fréquence définie, quand le nanocâble commence à vibrer, toutes les taches se déplacent en même temps (figure V.10b).

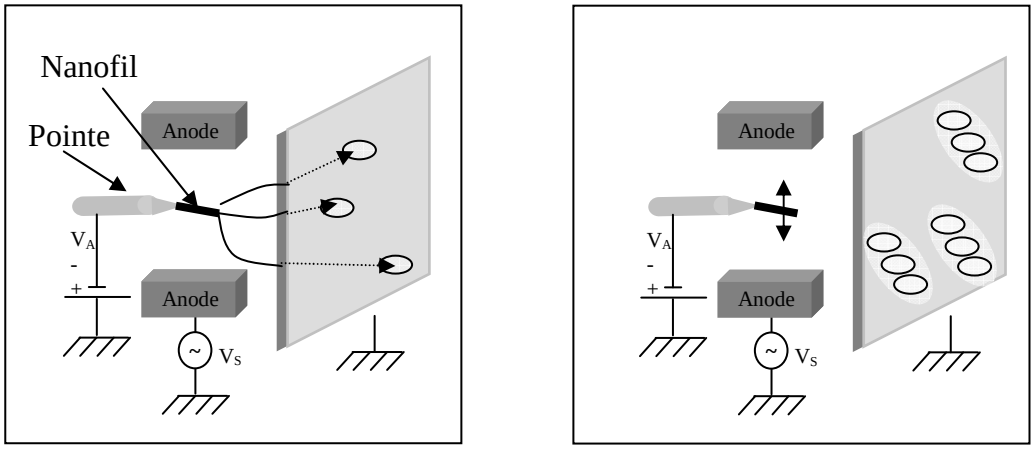


Figure V.10 : Représentation schématique de l'émission d'un nanofil individuel : a) au repos ; b) en vibration

β) La polarisation

En théorie, pour un nanofil parfaitement cylindrique et cristallin, placé exactement à l'extrémité de la pointe métallique, la fréquence de vibration est la même dans toutes les directions perpendiculaires à l'axe de l'ensemble "nanofil + pointe".

En réalité, le nanofil étudié forme un angle défini par rapport à l'extrémité de la pointe (figure V.6). De plus, le nanofil présente des défauts et n'est pas un cylindre parfait. Ces caractéristiques modifient la symétrie de rotation, ce qui confère au nanofil deux directions d'oscillation possibles avec des fréquences légèrement différentes. Expérimentalement, il est

possible d'observer ce phénomène de polarisation de la vibration induite, avec l'apparition successive de deux vibrations perpendiculaires différentes (figure V.11 b et c).

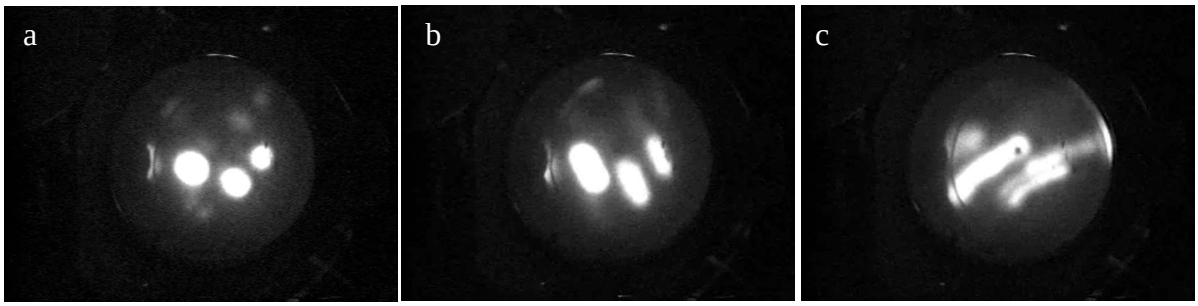


Figure V.11 : Images illustrant l'émission d'un même nanofil (a) au repos et (b et c) en vibration dans les deux modes perpendiculaires.

χ) Facteur de qualité

Le facteur de qualité, Q, est une mesure du pouvoir d'absorption d'énergie d'un système vibrant. Un facteur de qualité élevé traduit une faible dissipation d'énergie. Ainsi, quand un système entre en résonance, son comportement dépend fortement de son facteur de qualité. Un système avec un facteur Q élevé résonne avec une plus grande amplitude qu'un système avec un bas facteur Q, et sa réponse s'arrête plus rapidement quand la fréquence s'éloigne de sa fréquence naturelle de résonance. Le facteur de qualité est exprimé par :

$$Q = f_0 / \Delta f$$

où f_0 est la fréquence de résonance et Δf est la largeur de bande de fréquence de résonance.

A titre d'illustration, un récepteur radio avec un facteur Q élevé ferait un meilleur travail de filtrage des signaux et diminuerait le parasitage. En effet pour capter une émission de radio, il faut recevoir le signal correspondant à la fréquence de la station et filtrer les fréquences des signaux provenant des autres stations. Selon la formule ci-dessus, lorsque Q est grand, Δf est petit et on a donc un meilleur filtrage. Le facteur de qualité Q est un des paramètres permettant de qualifier l'utilisation d'une nanostructure pour réaliser des NEMS.

Une technique d'analyse d'image a permis de tracer la courbe de réponse d'un nanofil SiC pour une excitation de 1mV en fonction de la fréquence de résonance (figure V.12). La largeur à mi-hauteur du pic et la fréquence de vibration au maximum de ce pic permettent de calculer le facteur de qualité. Les données de la figure V.12 donnent une valeur de Q = 36000.

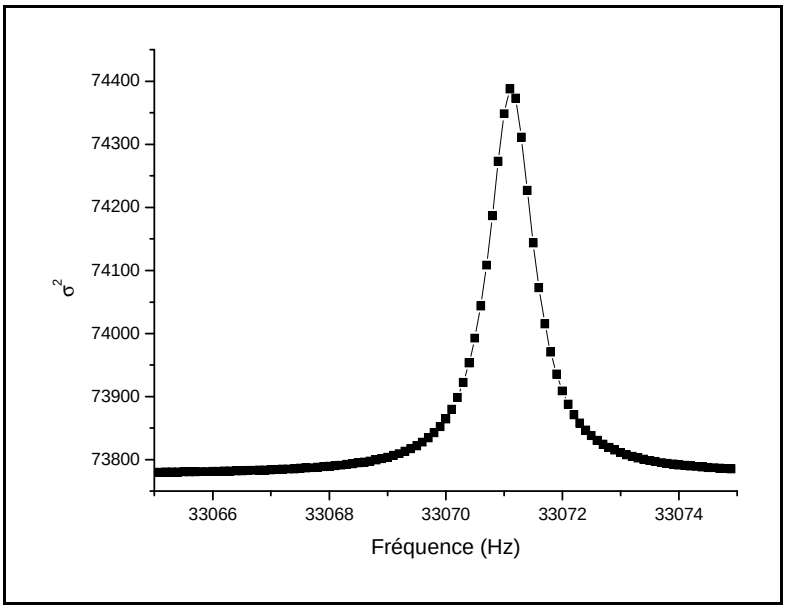


Figure V.12 : Courbe de réponse pour une excitation de 1 mV : f_0 = 33071 Hz et Δf = 0,92 Hz d'où Q = f_0 / Δf = 35914,6

Ce facteur de qualité est beaucoup plus élevé que tout ce qui a été mentionné avant dans la littérature pour les nanotubes de carbone. Sazonova *et al.* [271] ont trouvé des facteurs de qualité de 40 à 200 pour des SWNTs et de 150 à 2500 pour des fagots de SWNTs ou pour des MWNTs. Ce facteur de qualité élevé montre que nos nanofils pourraient être de très bons candidats pour la réalisation de récepteurs radio ou pour des applications de type NEMS.

iii) Propriétés de transport électronique d'un nanofil individuel

Pour les propriétés de transport électronique d'un nanofil individuel, l'écran phosphorescent est remplacé par un analyseur d'énergie. Le principe est le suivant : l'analyse du profil en énergie des électrons émis par un nanofil permet de remonter à la différence de potentiel (ddp) entre les deux extrémités de la nanostructure. Celle-ci peut en effet être assimilée en première approximation au déplacement du maximum de la distribution d'énergie totale (TED) des électrons émis par rapport à une énergie de référence. De plus, il est possible de mesurer indépendamment le courant traversant le nanofil à l'aide d'un ampèremètre en série ; il est donc possible de mesurer la résistance (R) et d'en déduire la résistivité (ρ) du nanofil :

$$R = \rho \frac{L}{\pi r^2}$$

où L est la longueur du nanofil et r son rayon.

Une première série d'expériences a été conduite sur un nanocâble SiC@C de 180 nm de diamètre et de longueur 30 µm. Sur la figure V.13 sont représentées différentes distributions en énergie des électrons émis pour différentes ddp appliquées.

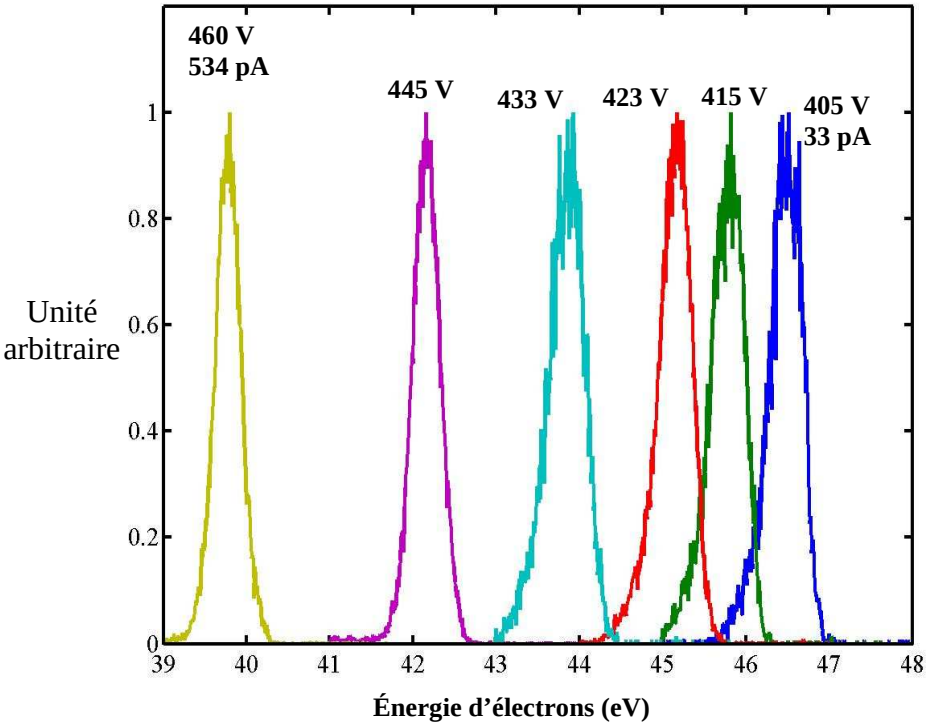


Figure V.13 : Distributions en énergie des électrons émis par un nanocâble SiC@C pour différentes tensions appliquées.

Sur la figure V.14 est représentée l'évolution du décalage entre le maximum du TED par rapport au niveau de Fermi de la pointe métallique (qui est fixée à 50 eV) en fonction de la tension appliquée. Sur la figure V.15 est représentée l'évolution du décalage "maximum du TED / niveau de Fermi" mais cette fois en fonction de l'intensité du courant d'émission.

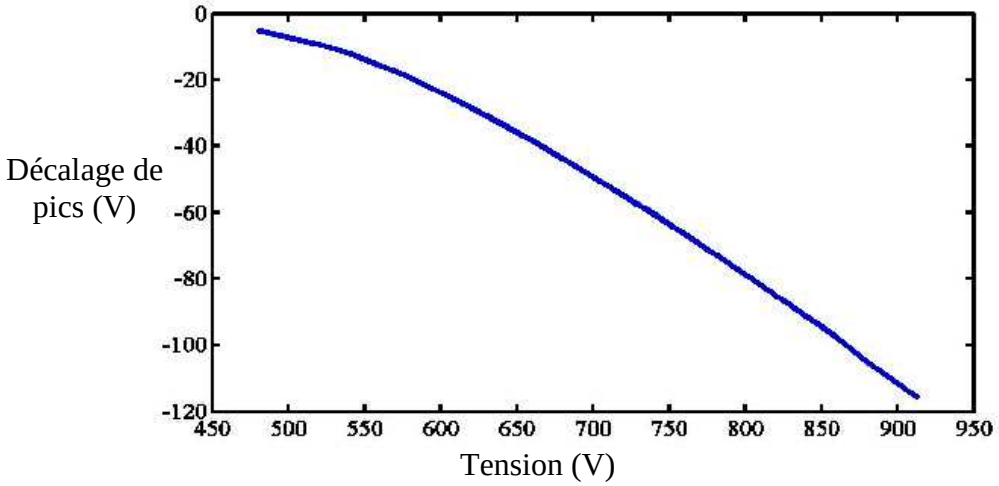


Figure V.14 : Evolution du décalage entre le maximum du TED par rapport au niveau de Fermi de la pointe métallique en fonction de la tension appliquée

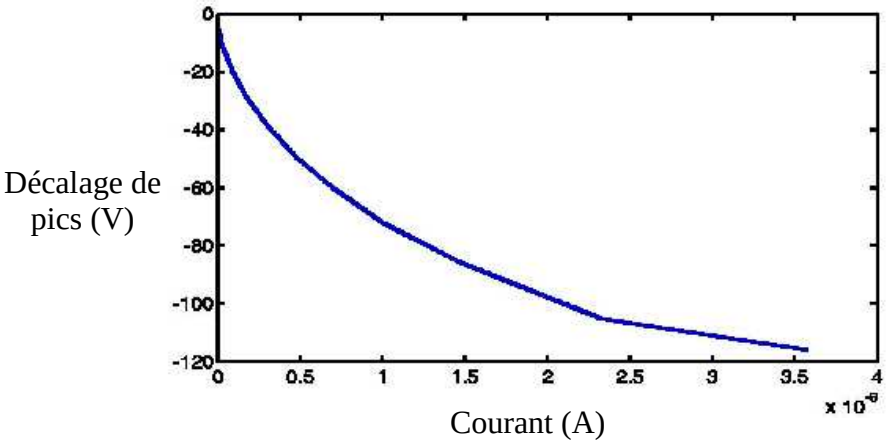


Figure V.15 : Evolution du décalage entre le maximum du TED par rapport au niveau de Fermi de la pointe métallique en fonction de l'intensité du courant d'émission

Dans ce nanocâble SiC@C et pour de faibles courants (< 0,5 nA) (figure V.15) nous observons que l'évolution du décalage entre le maximum du TED et le niveau de Fermi de la pointe métallique est non linéaire. Ce comportement est dû à l'existence de barrières tunnels soit au bout de la pointe du nanofil soit à l'interface entre le nanofil et la pointe tungstène. Des études sont en cours pour mieux comprendre ces phénomènes.

Pour les courants intermédiaires (0,5 à 2,5nA) (figure V.15), nous observons que l'évolution du décalage entre le maximum de la TED et le niveau de Fermi de la pointe métallique est proportionnelle au courant émis, en accord avec une baisse du potentiel le long d'un nanofil résistif (RI). Cette évolution linéaire traduit donc un comportement ohmique des

nanofils. Ce dispositif nous a donc permis de mesurer la résistance des nanocâbles à base de SiC. Différents nanostructures ont été analysées indépendamment et le tableau V.3 donne la résistance des nanostructures en fonction de leur composition chimique et leur géométrie.

Tableau V.3 : Résistance des différents types de nanostructures 1D

Nature de NSs	ϕ (nm)	L (μm)	Résistance (ohms)	Résistivité (ohms.cm)
SiC@C	175	30	$2*10^{10}$	1603.5
SiC@BN	180	20	10^{10}	1272.34

Etant donné que la résistivité ne varie que légèrement entre les NCs de SiC@C et le NC SiC@BN, on peut considérer que la couche externe ne joue pas un rôle essentiel sur la conductivité. Les trous (si on considère d'après les estimations Raman que notre nanofibre est dopée p (aluminium) entre 10^{18} et 10^{19} cm^{-3}) se déplacent alors uniquement le long de la nanofibre de coeur. On peut donc calculer la mobilité (μ) de ces trous le long de la nanofibre SiC d'après la formule suivante.

$$\mu = \frac{1}{n\, e\, \rho}$$

où ρ est la résistivité

e est la charge d'un trou

n est le nombre de trous qui est donné par la formule suivante :

$$n = N_D\, e^{-E_D / KT}$$

où N_D est le taux de dopage $N_D = 10^{18}$ cm^{-3} (estimation Raman)

E_D est l'énergie d'un trou : $E_D = 150$ meV (en cas de dopage p (aluminium) ; valeur de SiC massif [272].

K est la constante de boltzmann (~$1{,}38.10^{-23}$ j/K)

T est la température (K)

La mobilité μ ainsi calculée est de 1 cm^2/V.s. Cette valeur est beaucoup plus faible que la valeur de SiC cubique (40 cm^2/V.s) faiblement dopé. Cette différence s'explique par le

dopage p élevé de nos nanofibres (10^{18} à 10^{19}) et par la présence des fautes d'empilement dans la nanofibre, ce qui constitue une barrière pour la mobilité des trous.

Pour un courant plus élevé d'émission de champ supérieur à 2,5nA, des phénomènes plus compliqués apparaissent, dus à l'augmentation de la température, qui ne seront pas détaillés dans ce manuscrit.

b) Propriétés mécaniques d'un nanofil individuel étudiées dans un MEB

Le module d'Young est une caractéristique mécanique intrinsèque du matériau qui permet d'estimer les potentialités de nos nanofils à la fois comme nanorenforts dans les matériaux composites, et comme nanomatériaux de base pour la construction de systèmes nanomécaniques de type NEMS. La détermination du module d'élasticité est réalisée via l'observation des vibrations de nanostructures unidimensionnelles dans une configuration MEB.

Si l'on ne s'intéresse qu'aux propriétés mécaniques des nanofils, un MEB équipé d'une électrode excitatrice représente une alternative analytique plus simple à mettre en œuvre que l'émission de champ. En effet, il est possible de modifier un support d'échantillon de MEB pour appliquer entre une pointe munie d'un nanofil et une anode, une tension de fréquence ajustable. L'intérêt de cette technique réside dans le fait qu'elle permet à la fois la visualisation du nanofil et l'étude de la vibration induite.

Une série d'expériences a été conduite sur un nanocâble SiC@C de diamètre 270 nm et de longueur 250 μm. La figure V.16 montre quatre images MEB du nanocâble, tout d'abord stationnaire et puis en vibration selon le premier, le deuxième et le troisième mode de résonance.

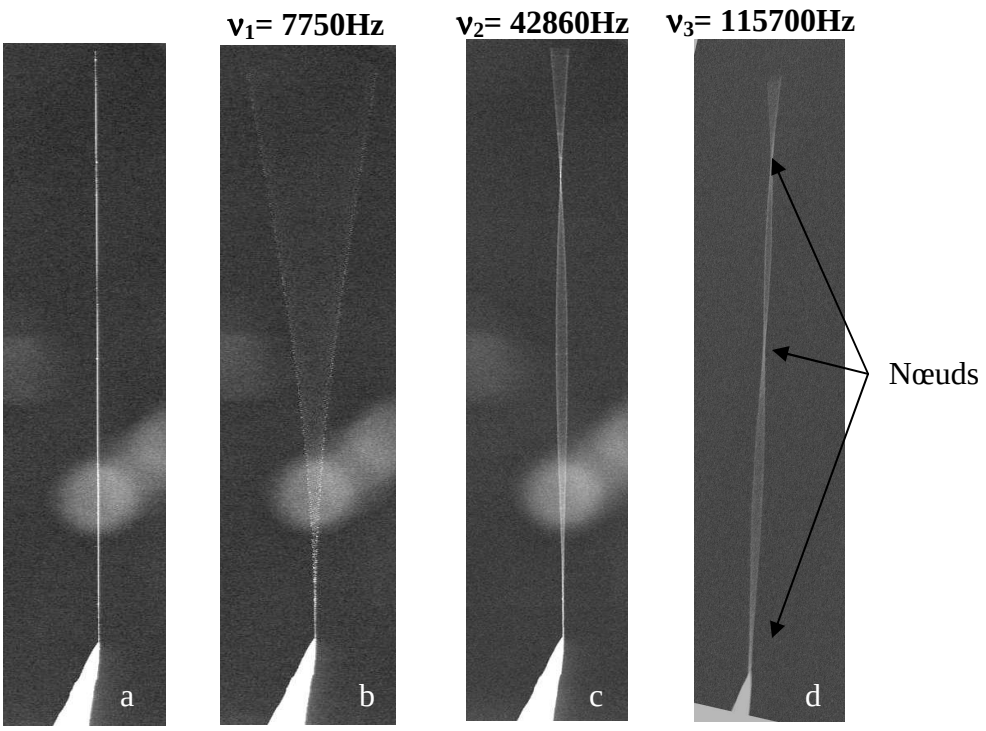


Figure V.16 : Nanocâble SiC@C (a) stationnaire, puis en vibration selon (b) le premier, (c) le deuxième et (d) le troisième mode de résonance. Les fréquences permettant l'observation de ces modes sont indiquées au dessus de chaque image MEB.

Le modèle dit de la poutre est utilisé pour étudier le mécanisme de vibration de ce nanofil : la fréquence de résonance pour le $n^{ième}$ mode de vibration dans le cas d'une poutre encastrée à une extrémité et libre à son autre extrémité est donnée par:

$$\nu_n = \frac{(\beta_n)^2}{2\pi} \frac{1}{L^2} \sqrt{(EI/\rho_l)}$$

La fréquence normale de vibration ν_n dépend de :

β_n : constante qui dépend de n (mode de vibration) : β_1 = 1,875 pour le premier mode vibration ; β_2 = 4,69 pour le deuxième mode, etc.

L : longueur du nanofil

E : module d'Young

I : moment d'inertie qui dépend lui même du rayon de nanofil, $I = \pi r^4/4$

ρ_l : est la masse volumique linéique, elle dépend aussi du rayon de nanofil, $\rho_l = \pi r^2 \rho$

Le tableau V.4 rassemble les différents résultats obtenus concernant la mesure du module d'Young par ce procédé pour différents types de nanostructures 1D en fonction de leur composition chimique et de leur géométrie.

Tableau V.4 : Module d'Young mesuré à partir d'expériences d'électrovibration dans un MEB pour différents types de nanostructures 1D

Nature de NSs	ϕ (nm)	L (μm)	Module d'Young (GPa)
SiC@C NCs	270	250	530
SiC@C NCs	176	30	207

Les résultats du tableau précédent ont été obtenus avec des nanocâbles SiC@C car ces derniers sont ceux qui présentent la meilleure conductivité électrique parmi tous les nanofils préparés dans ce travail de thèse. Ces nanocâbles sont donc les meilleurs candidats pour une observation par MEB sans métallisation. Le module d'Young a été calculé (i) en faisant l'hypothèse que le diamètre du nanofil est homogène sur toute sa longueur, ce qui n'est pas forcément le cas pour les nanocâbles étudiés (cf. Figure II.17 page 75 chapitre II), et (ii) en assimilant la nanostructure étudiée SiC@C à une nanofibre SiC de même diamètre, c'est-à-dire en négligeant la contribution du carbone de surface à la masse volumique linéique du nanocâble.

La première constatation que nous pouvons faire d'après le tableau précédent est que les valeurs du module d'Young varient énormément d'un nanocâble à un autre. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les observations précédentes faites par METHR qui nous ont montré que la densité de défauts structuraux et le degré de graphitisation du revêtement de carbone surfacique, deux paramètres qui sont susceptibles de faire varier notablement le module d'Young du NC, varient assez nettement d'un nanocâble à l'autre.

Concernant la littérature sur les NFs de SiC, Wong *et al.* [273] ont estimé par AFM le module d'Young d'une nanofibre SiC de ~20 nm de diamètre à ~600 GPa, valeur du même ordre de grandeur que la valeur théorique d'un monocristal SiC orienté selon la direction [111] (600 GPa) [273]. Les résultats que nous avons obtenus sont légèrement en dessous des

estimations faites par l'équipe de Lieber. Deux raisons peuvent être évoquées pour expliquer cette différence :

- Les nanofils que nous avons étudiés ont des diamètres beaucoup plus grands que ceux utilisés par Lieber. Il est évident qu'en diminuant le diamètre des nanofils, ces derniers sont susceptibles de présenter un nombre plus restreint de défauts structuraux par unité de longueur et donc une plus grande valeur du module d'Young.
- La couche de carbone présente à la surface des nanofils de SiC ayant été qualifiée de turbostratique, elle va posséder un module de rigidité intrinsèque relativement faible et donc diminuer, en fonction de son épaisseur (fraction volumique), la valeur de E pour le nanocâble SiC@C par rapport à un nanofil de SiC monocristallin de diamètre équivalent.

Si l'on s'intéresse maintenant aux nanotubes de carbone, Treacy *et al.* ont obtenu, par électrovibration dans un MET, une valeur de 1,8 TPa pour des nanotubes préparés par arc électrique [274]. Par cette même méthode, d'autres groupes ont comparé les modules d'Young en fonction du type de nanotubes. Ainsi, pour des nanotubes synthétisés par arc électrique, Poncharal *et al.* [275] ont montré que le diamètre a une forte influence sur le module. Pour des diamètres de nanotubes multifeuillets inférieurs à 8 nm, le module a une valeur de 1,2 TPa et pour des diamètres supérieurs à 8 nm, la valeur du module chute à 0,2 TPa. D'autres groupes comme Wang *et al.* [276] ont donné par la même méthode des valeurs beaucoup plus faibles (~30 GPa pour le même type de nanotubes) et ont remarqué que le module d'Young des nanotubes obtenus par arc électrique est quinze fois supérieur à celui de nanotubes produits par décomposition catalytique (2,2 GPa). Salvetat *et al.* [277,278] ont utilisé un microscope à force atomique pour mesurer le module élastique de nanotubes multiparois. Les valeurs obtenues sont de 810 GPa pour des nanotubes multiparois produits par arc électrique et de 1 TPa dans le cas d'un nanotube monoparoi dans un faisceau de nanotubes. Yu *et al.* donnent des valeurs de 950 GPa pour des nanotubes monoparois [279], et de 270 GPa pour la couche externe de nanotubes multiparois (18 GPa si l'on considère l'ensemble des couches) [280].

En résumé, les valeurs exceptionnelles du module d'Young mesurées expérimentalement pour les nanotubes de carbone concernent des nanotubes à faible nombre de parois et donc de diamètre extrêmement faible par rapport à nos nanofils SiC (facteur ~10 au moins au niveau des diamètres). Sachant que le module d'élasticité d'un matériau composite est lié à la fraction volumique de ses constituants, comme dans le cas de matrice

céramique renforcée par des fibres micrométriques continues [281,282], améliorer la rigidité d'un composite avec des nanotubes de faible diamètre suppose la dispersion homogène d'un nombre très important de CNTs par unité de volume de matrice. Nos nanofils de SiC se placent plutôt d'après leur diamètre en concurrence directe avec les nanotubes de carbone multiparois ou nanofibres de carbone, préparées par CCVD. Pour ces derniers, la littérature nous indique donc une valeur comprise entre 2 et 18 GPa. Les nanofils de SiC sont donc une alternative de choix aux CNTs multiparois / nanofibres de carbone pour l'incorporation comme nano-renforts dans des composites avec des valeurs de module d'Young d'environ 30 fois supérieures.

c) Conclusion

L'étude des propriétés physiques d'un nanofil individuel a été conduite par EC, et complétée par une détermination du module d'Young par électrovibration dans un MEB. Les résultats les plus marquants concernent tout d'abord l'obtention d'un facteur de qualité de 36000, valeur bien supérieure à tout ce qui a été décrit précédemment dans la littérature et qui fait notamment des NFs SiC des candidats de choix pour les NEMS. Les valeurs de résistivité mesurées sont en parfait accord avec les analyses par Raman d'un fil unique, en confirmant le dopage p des NFs SiC. Les valeurs des mobilités des trous sont inférieures à celles décrites pour un monocristal de SiC en raison de la présence des zones de fautes d'empilement qui jouent le rôle de barrière. Et même si uniquement les nanofils de gros diamètres ont été étudiés, des valeurs de module d'Young aussi élevées que 530 GPa ont été mesurées. Cette valeur, qui est proche de celle théorique pour un monocristal de SiC orienté [111] et qui pourrait encore être améliorée avec l'analyse des fils de très faibles diamètres, laisse entrevoir des perspectives intéressantes en terme d'applications mécaniques aussi bien dans les NEMS que dans les matériaux composites nanorenforcés.

III. Perspectives : applications technologiques des nanofils SiC

II.1 Fabrication d'un réseau organisé de nanofils SiC sur substrat plan

a) Contexte de l'étude

Les mesures d'émission de champ réalisées par l'équipe de S.T. Lee sur les nanofibres de SiC ont montré que ces nano-objets pouvaient servir d'émetteurs et représentent une alternative à d'autres nanostructures pour la réalisation d'écrans plats [283,284]. De façon plus générale, la possibilité de fabriquer des émetteurs d'électrons à partir de nanofibres de carbure de silicium a d'ailleurs été brevetée par ce même groupe [285]. Un point clé pour la réalisation des telles sources est la maîtrise de la croissance des NFs SiC sous la forme d'un réseau organisé. Ce dernier point ouvre également des perspectives en terme de stockage d'informations. En effet, un réseau organisé de nanofils permettrait l'adressage de chacune des nanostructures et donc la saisie et/ou lecture d'informations [286].

Dans cette partie, nos premiers travaux sur la recherche d'une méthode simple pour la fabrication d'un réseau de NFs SiC sur des substrats de silicium et de carbure de silicium seront présentés. Comme dans les autres méthodes de synthèse décrites précédemment, nous nous sommes attachés à ne pas utiliser de catalyseur, comme par exemple dans le procédé VLS, afin de ne pas affecter les propriétés physiques des nanostructures obtenues.

b) Stratégie retenue pour la croissance des NFs localisées

En 2004, Yang *et al.* [144] ont montré la possibilité de faire croître des nanofils de SiC sur un substrat plan de SiC par décomposition d'un précurseur, le méthyltrichlorosilane Cl_3SiCH_4. Le mécanisme mis en jeu est la nucléation de dots de SiC sur le substrat puis la croissance de nanofils à partir de ces germes. Yang *et al.* [144] n'ont pas maîtrisé l'étape de nucléation de SiC, ils ont donc obtenu un "tapis" désorganisé de nanofils.

Dans ce contexte, l'idée que nous avons développée consiste à organiser le réseau de nanofils par l'intermédiaire d'un réseau de marches régulières révélées sur un substrat de Si ou SiC par un traitement thermique adapté. Cette méthode peut être décomposée en trois étapes :

i) Révéler des marches organisées sur ces substrats (étape de "structuration")

Le recuit d'un substrat désorienté entraîne une restructuration de la surface en un réseau. Dans certaines conditions, plusieurs marches peuvent se regrouper pour former des macromarches, dont les tailles peuvent atteindre une centaine de nanomètres de largeur et une dizaine de nanomètres en hauteur. La surface obtenue est similaire à la structure "Hill and Valley", c'est-à-dire "bosselée". Ce phénomène a été largement décrit dans la littérature [287]. Le mécanisme de formation des macromarches est encore mal connu. Cependant, leurs origines pourraient être corrélées avec le processus d'équilibre de surface. Heine *et al.* [288] ont en effet montré que l'énergie de surface est différente pour chaque séquence particulière d'empilement de bicouches de SiC. Les surfaces désorientées se réarrangent spontanément pour minimiser l'énergie totale de surface. L'énergie de surface, pour la face silicium peut être réduite en formant une structure "Hill and Valley" qui n'est pas observée sur la face C.

ii) Faire nucléer sur les bords des marches des dots de silicium ou de carbure de silicium

Au cours du dépôt CVD, les précurseurs de silicium ou de carbone vont s'accrocher sur la terrasse puis se déplacer sur celle-ci et s'incorporer au bord de la marche qui représente un puits de potentiel. Ce type de croissance est respecté quand la longueur de diffusion des atomes sur la surface est supérieure ou égale à la demi-largeur d'une terrasse. Lorsque la longueur de diffusion est inférieure à la demi-largeur de la terrasse, il y a nucléation puis croissance sur la terrasse [289]. Ce problème peut être résolu soit en augmentant la température de dépôt soit en augmentant l'angle de désorientation du substrat. Cette méthode est généralement utilisée pour la croissance de couche mince, mais si des durées de croissance très faibles sont employées, des dots peuvent être obtenus sur les bords des marches.

iii) Croissance des NFs à partir de ces dots

Dans le deuxième chapitre, nous avons vu que la fabrication de nanofils de SiC à partir de nanoparticules de Si ou SiC a été largement étudiée dans la littérature [144,149]. Dans notre approche, et en accord avec les travaux de Yang *et al.* [144] mentionnés précédemment, nous considérerons les dots de Si ou SiC comme des nanoparticules localisées sur un substrat, pouvant donc permettre d'initier la croissance de nanofils selon un mécanisme de type Vapeur-Solide.

Cette stratégie en trois étapes est illustrée par la figure V.17. Même si elle ne permet pas d'obtenir un réseau de nanofils parfaitement organisés suivant les deux dimensions du

substrat (organisation 2D), elle constitue quand même une première avancée par rapport aux travaux de Yang *et al.* en conduisant à un réseau de nanofils avec une organisation 1D, *i.e.* selon des lignes définies correspondant aux bords de marche. En effet, même si la distance entre les bords de marche est constante, nous n'avons aucun contrôle précis sur la densité et la régularité de la nucléation des dots le long de ces bords de marche.

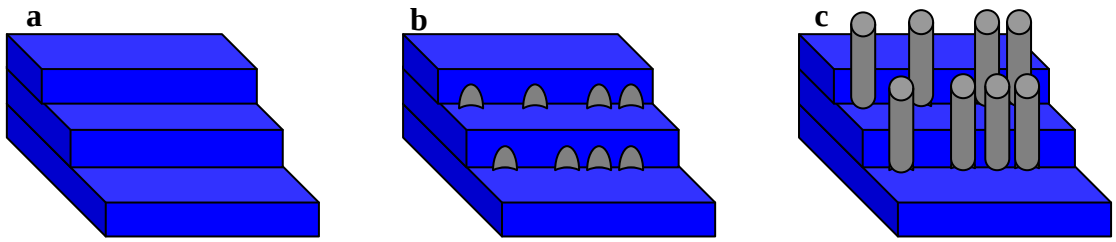


Figure V.17 : Représentation schématique de la stratégie retenue pour organiser les nanofils de SiC à la surface d'un substrat et permettant une organisation des NFs selon des lignes définies.

La formation de marches et la croissance de nanofils de SiC à partir de nanoparticules ayant déjà été largement décrites dans la littérature, le point clé de notre procédé nous semble être la formation du réseau de dots de Si ou SiC. Nous nous focaliserons donc plus particulièrement sur ce point dans cette partie avec des essais de synthèse de dots de Si sur substrat SiC et de dots de SiC sur substrat Si.

c) Dispositif expérimental utilisé pour cette étude

i) Le bâti CVD pour la formation des marches et la croissance des dots

La CVD est la technique la mieux adaptée pour de tels types de croissance. Le dispositif utilisé pour cette étude est un bâti de dépôt chimique en phase vapeur conçu et réalisé au laboratoire (Figure V.18). Il possède un réacteur vertical à murs froids fonctionnant à pression atmosphérique. Le chauffage est assuré par un système à induction. Un générateur CELES est relié à un programmateur Eurotherm. Celui-ci est connecté à un pyromètre bichromatique qui contrôle la température du suscepteur. Les parois du réacteur sont refroidies par des ventilateurs et son embase par une circulation d'eau froide.

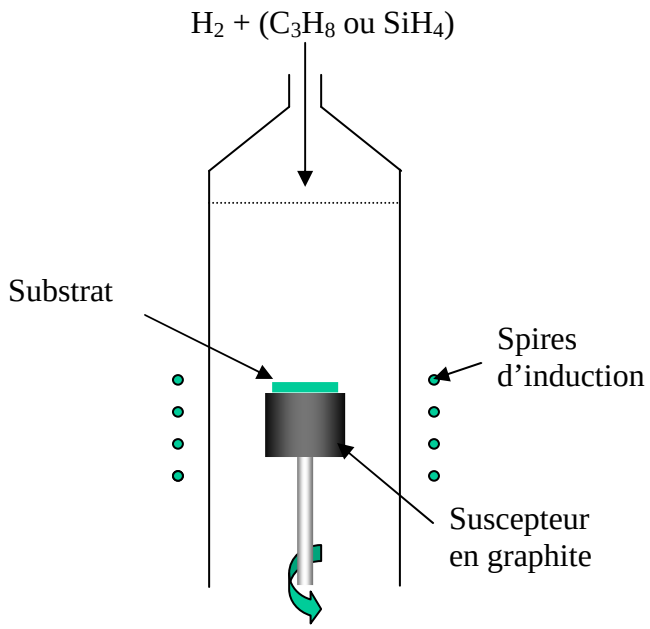


Figure V.18 : Schéma du réacteur CVD utilisé dans cette étude

Le gaz vecteur est l'hydrogène purifié à travers une zéolithe active commercialisée par la société Nupure. Dans notre cas, les précurseurs gazeux de Si et C sont le silane, SiH_4, de pureté électronique et le propane, C_3H_8, de pureté N35, dilués dans le gaz vecteur H_2. Les précurseurs sont introduits dans le réacteur grâce à un système manifold, qui possède huit arrivées possibles de gaz disposées en étoiles. Le réacteur possède à son extrémité supérieure une grille qui permet d'homogénéiser le flux gazeux.

Les échantillons sont déposés sur un suscepteur en graphite. Le suscepteur est ensuite posé sur la canne de transfert dans le sas d'introduction balayé par de l'argon. Le sas est mis sous pression réduite puis rempli avec de l'argon avant d'effectuer le transfert dans le réacteur, afin d'éviter une éventuelle entrée d'air. Le suscepteur est alors introduit dans le pied de réacteur et déposé sur un porte suscepteur en graphite. Enfin, l'ensemble "suscepteur-porte suscepteur" est positionné dans le réacteur au niveau des spires d'induction.

ii) La Microscopie à force atomique (AFM) pour l'analyse de la surface

La microscopie à force atomique est une technique de caractérisation qui permet d'obtenir des informations précises sur la topologie des échantillons étudiés comme la rugosité ainsi que sur la présence des marches et des dots. Les échantillons ont été caractérisés en utilisant un nanoscope II de Digital Instrument disponible au laboratoire. Cette technique d'analyse non destructive ne nécessite aucune préparation spécifique.

d) Essais de croissance localisée des dots de Si sur un substrat de SiC

i) Formation de macromarches sur des substrats de SiC

La formation des macromarches sur le carbure de silicium a été réalisée selon la méthode décrite par Younes *et al.* [194]. Un substrat de SiC désorienté (8°) a été chauffé sous Argon en statique à 1650°C pendant 1h. L'étude par AFM (figure V.19) montre la présence de macromarches organisées, de 40 à 60 nm de hauteur et de 700 à 900 nm de largeur.

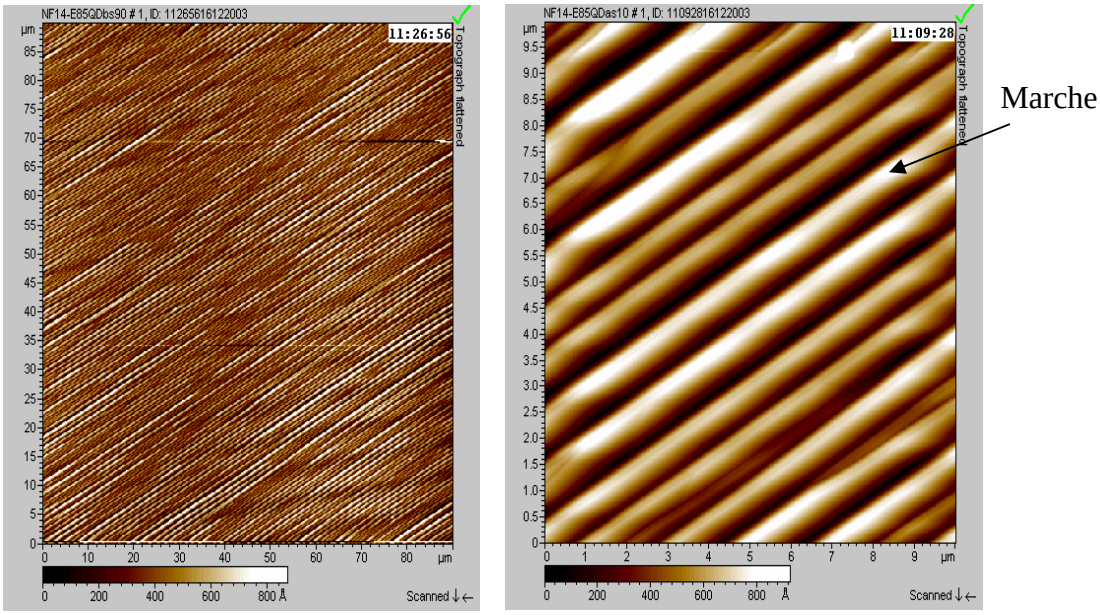


Figure V.19 : photos AFM à différents grandissements d'un substrat SiC recuit sous Argon à 1800°C pendant 1 heure.

ii) Croissance des dots de Si sur substrats de SiC structurés

Les expériences ont été réalisées en chauffant, sous balayage d'hydrogène (DH_2=12L.min^{-1}) et jusqu'à une température T (dans la gamme 1000°C - 1200°C), un substrat de SiC avec des macromarches, placé sur le suscepteur en graphite. Après dix minutes de palier à cette température, le silane est introduit (D SiH_4 = 0,2-1 sccm "Standard Cubic Centimeters per Minute"). Après un temps t (10 s à 2 min) dans ces conditions, le chauffage est stoppé et le four redescend à température ambiante sous H_2 en 15min environ. Les conditions expérimentales de l'expérience de la figure V.21 sont résumées sur la figure V.20.

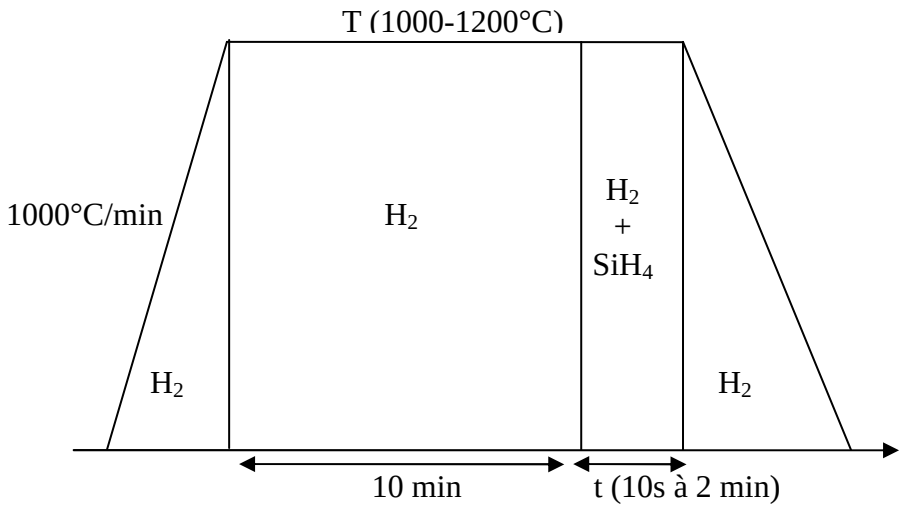


Figure V.20 : Courbe de température en fonction du temps et du gaz utilisé, pour former les dots de Si sur SiC

Les résultats les plus prometteurs ont été obtenus lors d'un chauffage jusqu'à T = 1000°C et pour un temps d'introduction de silane de t = 10 s. L'analyse par microscopie à force atomique (figure V.21) montre alors la présence de dots de silicium localisés le long des marches de SiC. Ces dots ont 40nm de hauteur et ils s'étalent sur moins de 100nm (figure V.21). Notons ici que dans le cas où la marche est trop large (deux traits jaunes, figure V.21), on forme des dots de Si organisés aléatoirement sur la marche. Nous attribuons ce résultat au fait que dans ce cas, le silicium issu du craquage du silane n'a pas le temps de migrer jusqu'aux bords de marche. Les résultats obtenus démontrent la faisabilité de l'obtention d'un réseau de dots de Si localisés sur un substrat de SiC.

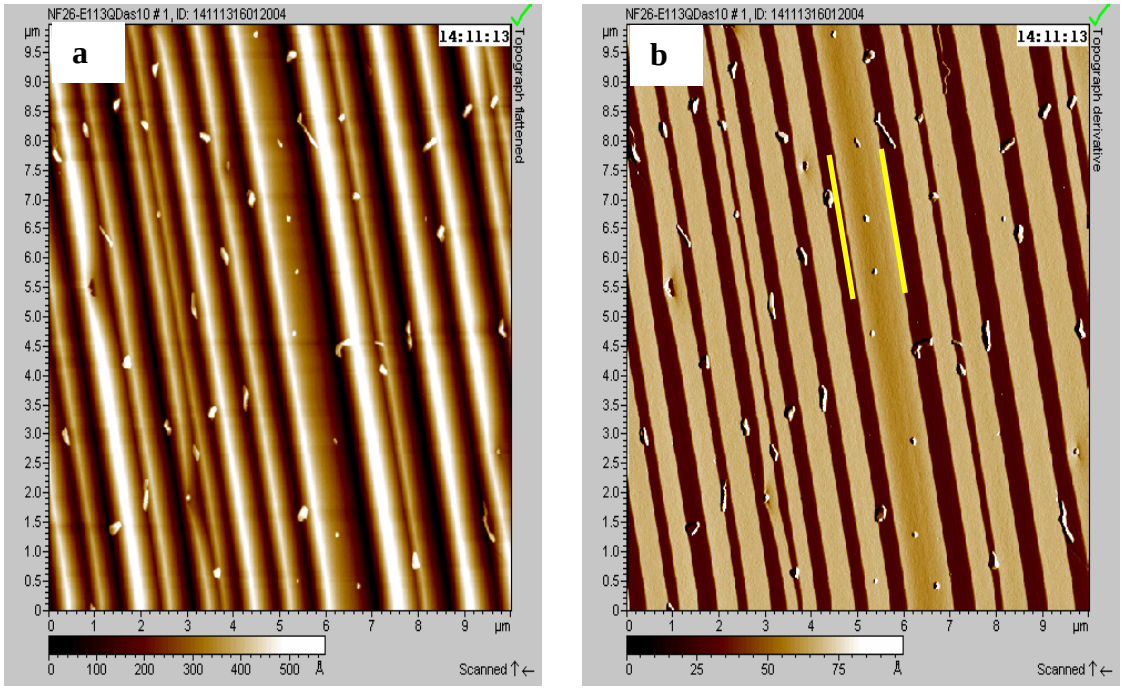


Figure V.21 : (a) Image AFM des dots de Si sur SiC et (b) dérivé de l'image AFM précédente (T = 1000°C, D SiH_4 = 0,2 sccm, t = 20s)

La figure V.21 illustre très clairement le fait que l'organisation des dots est très imparfaite avec un alignement uniquement le long des marches les moins larges. D'autre part, la taille des dots de Si n'est pas très homogène et leur forme n'est pas régulière. Ce résultat n'est donc pas suffisamment satisfaisant pour justifier une continuation de l'étude notamment en raison du prix élevé de ces substrats. Nous nous sommes donc orientés vers un système plus compétitif économiquement.

e) Essais de croissance localisée de dots de SiC sur un substrat de Si

Contrairement au cas précédent où le substrat ne sert que de support organisé pour la formation des dots, la stratégie retenue dans le cas des substrats de Si est de le faire réagir avec la phase gazeuse carbonée pour former SiC. Le substrat sert donc à la fois de support et de source de Si. Les conditions employées ici sont issues des travaux précédents au LMI sur la carburation du silicium avant la croissance hétéroépitaxiale du 3C-SiC [109].

i) Formation des marches sur des substrats de Si

La formation des marches sur les substrats de Si a été réalisée au sein du même bâti CVD. Un substrat de Si (111) désorienté (1,5°) a été chauffé sous Hydrogène (D H_2 = 12 L.min^{-1}) à 1200°C (vitesse de chauffe = 1000°C. min^{-1}) pendant 10 minutes. A la fin de

l'expérience, le chauffage est arrêté et le four redescend à température ambiante en 15 min environ. L'étude par AFM (figure V.22) montre la présence de marches organisées de seulement 6 Å de hauteur et de 200 nm de largeur. Ce résultat est assez typique car nous l'avons obtenu très souvent sur les substrats de Si, nous n'obtenons donc pas de macromarches comme dans le cas des substrats SiC.

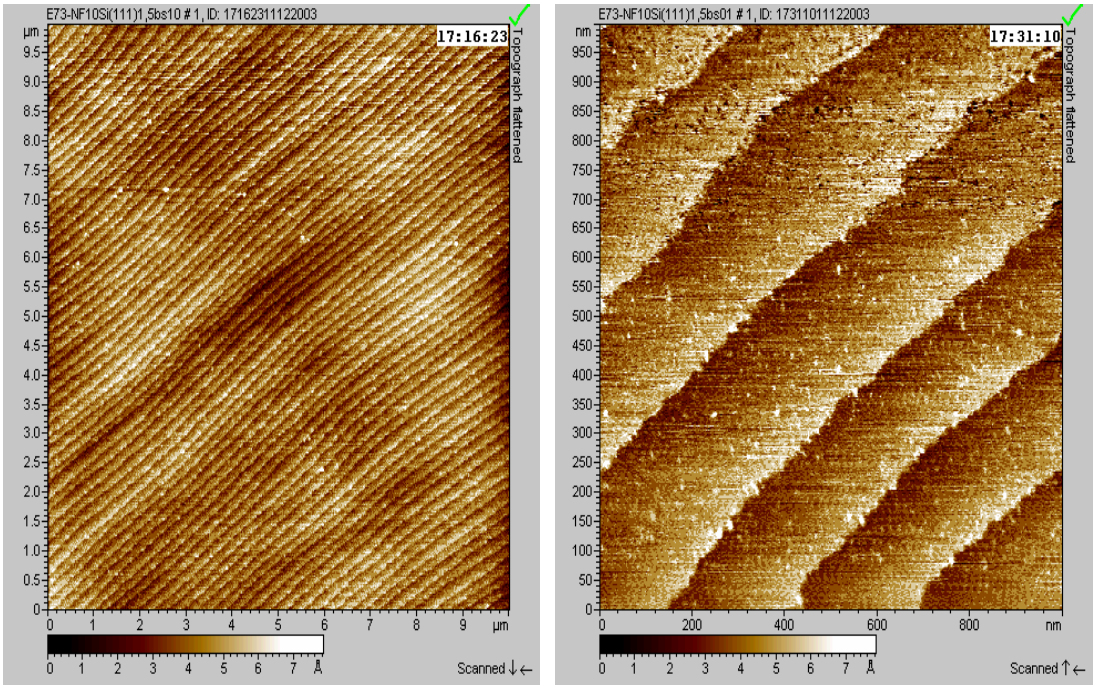


Figure V.22 : Images AFM à différents grandissements d'un substrat Si recuit sous Hydrogène à 1200°C

ii) Croissance des dots de carbure de silicium sur substrats de Si structurés

Les expériences ont été réalisées en chauffant, sous balayage d'hydrogène (DH_2 = 12 L.min^{-1}) et jusqu'à une température T (1000 à 1200°C), le substrat de Si avec les marches. Après dix minutes à cette température le propane est introduit (D C_3H_8 = 0,25 - 1 sccm). Après un temps t (30 s à 2 min) à cette température, le débit de gaz réactif est coupé et le chauffage stoppé. Le four redescend à température ambiante en 15 min environ. Les conditions expérimentales de l'expérience de la figure V.24 sont résumées sur la figure V.23.

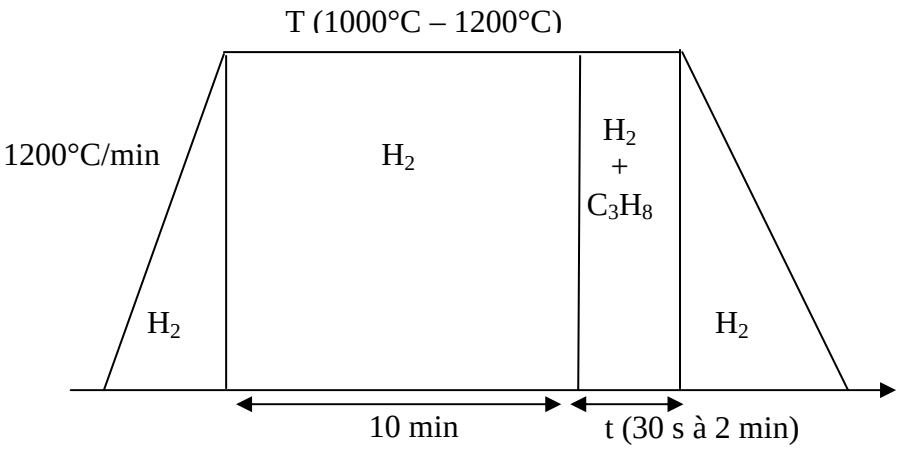


Figure V.23 : Courbe de température, en fonction du temps et du gaz utilisé, pour former de dots de SiC sur Si)

Parmi cette série d'expériences, les résultats les plus prometteurs ont été obtenus à T = 1200°C, pour un débit de silane D C_3H_8 = 0,25 sccm, introduit pendant un temps t = 30s Dans ce cas, l'analyse par microscopie à force atomique montre la présence de dots de carbure de silicium (flèche bleue) localisés le long des marches de Si. Ces dots ont 40 nm de hauteur et s'étalent sur moins de 100 nm (figure V.24). Par rapport aux résultats obtenus sur substrats de SiC, on peut noter un meilleur alignement des dots le long des marches. Ces derniers ont par ailleurs une taille et une forme plus homogène.

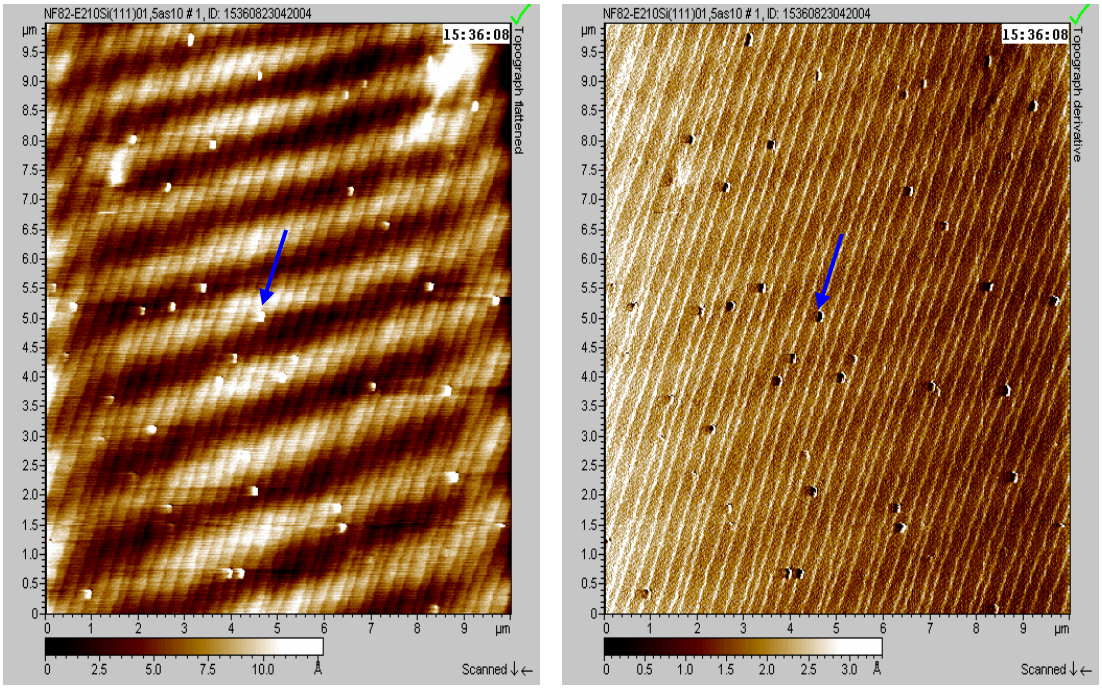


Figure V.24 : (a) Image AFM des dots de SiC sur un substrat de Si et (b) dérivé de l'image AFM précédente (T = 1200°C, D C_3H_8 = 0,25 sccm, t = 30s)

Pour souligner la validité de notre stratégie et l'implication des bords de marche dans l'organisation 1D des dots, nous avons réalisé une croissance de dots sur des substrats qui n'ont pas subi d'étape de structuration de la surface. Dans ce cas et comme illustré par les images AFM de la figure V.25, la nucléation des dots se fait aléatoirement sur la surface de Si.

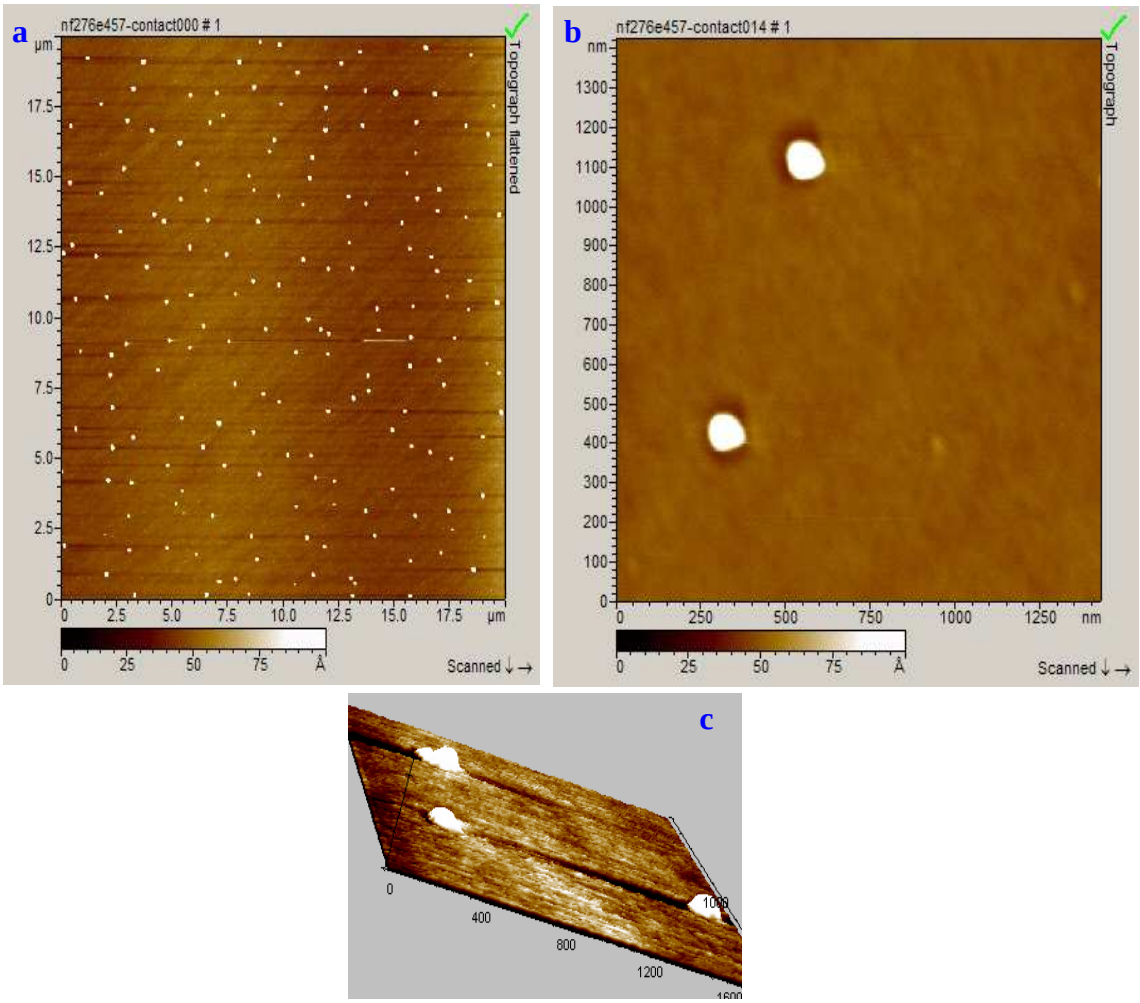


Figure V.25 : (a) images AFM des dots de SiC non organisés sur un substrat de Si, (b) zoom de l'image précédente et (c) représentation 3D des dots (T = 1200°C, D C_3H_8 = 0,25 sccm, t = 30s)

iii) Synthèse des NFs SiC localisées sur substrat Si nanostructuré

La fabrication d'un réseau de dots avec une organisation 1D nous permet d'envisager de passer à l'étape suivante de croissance de nanofils SiC. Cette croissance à partir de nanoparticules de Si a déjà été étudiée dans l'équipe dans le cadre de la thèse de K. Saulig-Wenger [109,143,149]. Nous avons utilisé la même méthode de croissance que celle développée alors au laboratoire et qui met en jeu un mécanisme de type Vapeur-Solide. Cette

méthode consiste en la pyrolyse à haute température (1250°C, vitesse de chauffage : 100°C/h) et sous balayage d'azote dans un four tubulaire, d'un morceau de carbone graphite (Carbone Lorraine, total des impuretés : 11 ppm) et du substrat de silicium avec les dots de SiC non organisés de l'expérience précédente (Figure V.26). Il est important de noter que le substrat de silicium contenant les dots de SiC non organisés est transporté du bâti CVD jusqu'au four tubulaire dans un flacon sous atmosphère inerte pour éviter toute trace d'oxydation. Après 2 heures de palier à 1250°C, le four redescend à température ambiante en 4 heures. Le substrat de Si est ensuite analysé par MEB (figure V.27).

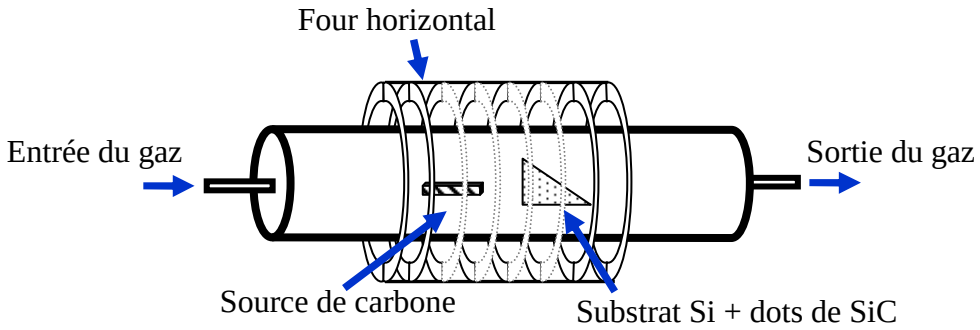


Figure V.26 : Représentation schématique du procédé expérimental de croissance de nanofils de SiC à partir de dots de SiC sur substrat de Si.

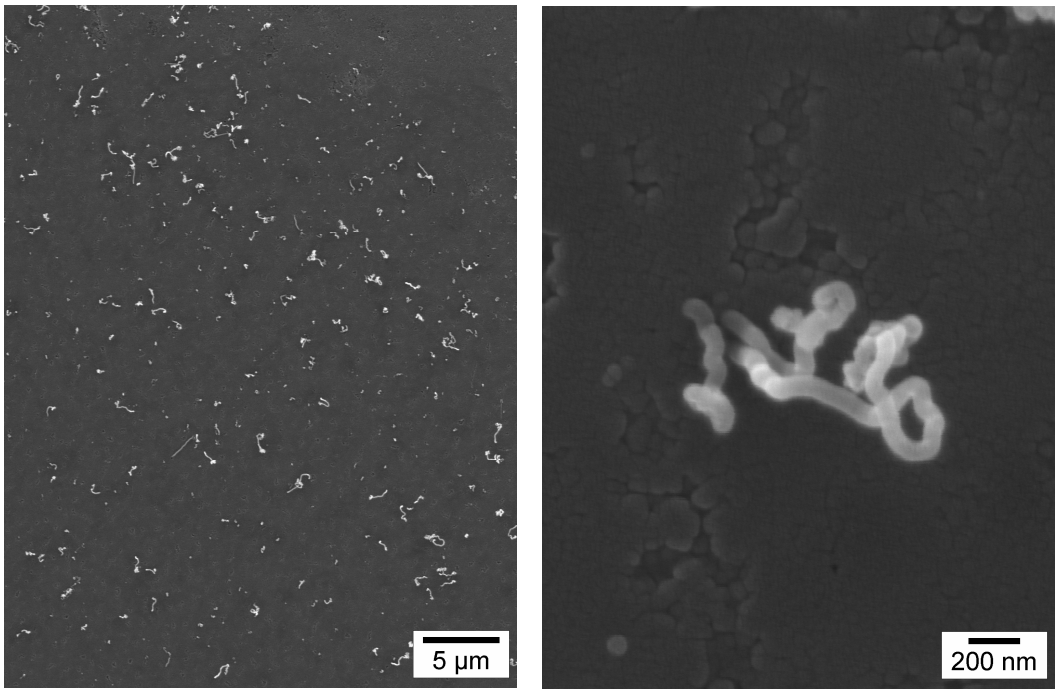


Figure V.27 : photos MEB des NFs SiC localisées sur un substrat de Si

L'analyse MEB montre la présence de NFs localisées ou fixées sur la surface du substrat de Si. Ces NFs ont un diamètre de 80nm environ et sont très courbées, en accord avec

les résultats obtenus dans la thèse de K. Saulig-Wenger [109]. La densité de ces NFs semble équivalente à la densité des dots de SiC de départ.

f) Conclusion

Dans cette partie, nous avons démontré la faisabilité de la stratégie de croissance de NFs de SiC sur substrats monocristallins par l'intermédiaire d'un réseau de dots. Il ressort de cette première étude que l'utilisation de substrats de Si permet la fabrication de dots de SiC de taille et de géométrie régulière, et cela même en l'absence de macromarches après l'étape de "structuration". Comme attendu et même si aucune optimisation n'a été réalisée, nous avons montré que ces dots pouvaient conduire à la fabrication de nanofils de SiC.

L'approche inverse consistant à former des dots de Si sur des substrats de SiC n'a pas été retenue pour des raisons d'homogénéité des dots et de coût des substrats.

Ces résultats ne constituent qu'une étude préliminaire et des travaux complémentaires, qui n'ont pu être réalisés dans le cadre de ce travail de thèse suite à des problèmes techniques sur le bâti CVD, sont nécessaires afin d'optimiser chacune des trois étapes de ce procédé.

III.2. Utilisation du réseau 3D isotrope de nanofils de SiC comme préforme pour la fabrication de matériaux composites nanostructurées

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Dr. Sylvain JACQUES de l'équipe "Multimatériaux Métalliques et Céramiques" dirigée par le Dr. Jean-Claude Viala au LMI.

L'intérêt des nanofils pour des applications mécaniques, comme mentionné précédemment, repose sur un principe très simple. De par leur facteur de forme exceptionnelle et leur caractère monocristallin, les nanofils sont susceptibles de posséder un nombre très restreint de défauts par unité de longueur et des propriétés mécaniques, en terme de module d'Young, exceptionnelles sont donc attendues. Les valeurs expérimentales de module d'Young données dans la partie précédente font ainsi des NFs SiC des candidats potentiels comme agents de renforts pour les matériaux composites nanostructurés.

Comme perspective à ce travail de thèse et comme une ouverture à ces travaux fondamentaux sur les propriétés physiques des nanofils SiC, nous avons voulu démontrer la

faisabilité de l'utilisation de feutres de nanofils de SiC (cf. chapitre II, page 60 et 68) comme préforme pour la nanostructuration d'un matériau composite inorganique. L'idée sur laquelle repose ces travaux est l'utilisation des feutres de NFs SiC comme supports de base pour construire un matériau composite d'architecture originale.

Il est important de signaler que la densité des feutres obtenus selon notre procédé de croissance est grossièrement de l'ordre de 1% de celle d'un monocristal de SiC. Cette valeur a été estimée très simplement en mesurant les dimensions d'un feutre de SiC et en reliant son volume ainsi calculé à sa masse. Pour espérer une forte augmentation des propriétés mécaniques pour le composite résultant, une fraction volumique de l'ordre de 5 % est habituellement nécessaire, par référence aux composites à matrice céramique renforcée par des fibres micrométriques continues [290]. Pour augmenter la densité volumique de nos préformes, il aurait donc fallu travailler sous pression élevée. Dans le cadre de cette étude, notre objectif a simplement été de montrer la faisabilité de l'incorporation des nanofils dans un matériau nanostructuré. Nous nous sommes donc simplement orientés vers une infiltration en phase gazeuse (Chemical Vapor Infiltration, CVI) et sous pression réduite du feutre de nanofils.

La matrice inorganique choisie est une matrice multicouche de type (PyC/SiC) constituée d'un empilement de couches de pyrocarbone (PyC) et de carbure de silicium. L'obtention d'une telle matrice a lieu en alternant périodiquement l'introduction et l'évacuation de propane, $C_3H_{8\ (g)}$, (précurseur du PyC) puis de méthyltrichlorosilane, CH_3SiCl_3, dilué dans l'hydrogène (précurseur du SiC) à 1000°C jusqu'au degré de densification souhaité. L'optimisation des temps de réaction peut permettre d'obtenir des sous-couches de pyrocarbone d'épaisseur nanométrique et de multiplier les interfaces PyC/SiC. Le rôle du pyrocarbone est de dévier les fissures qui se créent dans le carbure fragile ralentissant leur propagation brutale d'une sous-couche de carbure à une autre. La déviation des fissures grâce au pyrocarbone permet d'obtenir un matériau tenace. L'intérêt des nanofils est de servir de multiples points de départ à la croissance des multicouches réparties en lignes dans le volume occupé par le matériau final. La disposition finale en tubes longs concentriques des sous-couches est ainsi susceptible de favoriser la déviation des fissures sur de grandes distances. L'enchevêtrement des nanofils sans direction privilégiée permettra d'obtenir un composite isotrope.

L'image de microscopie électronique à balayage de la figure V.28 présente une séquence de 3 bicouches (PyC/SiC) infiltrée dans une mousse de nanofils.

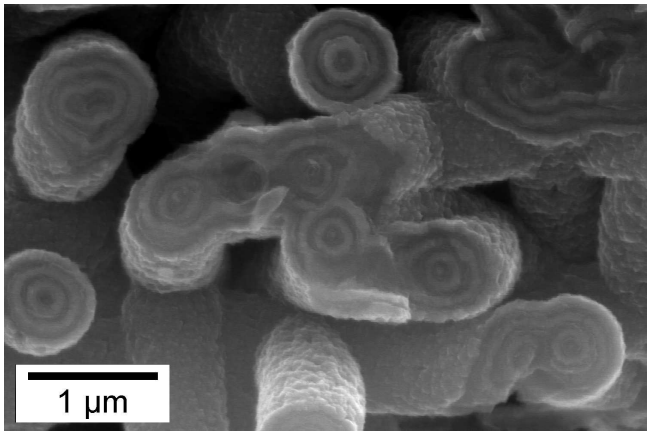


Figure V.28 : Image MEB présente une séquence de 3 bicouches (PyC/SiC)

L’agencement concentrique des matériaux autour des nanofibres de départ est très clairement illustré (figure V.28). Ce résultat vient valider la faisabilité de notre stratégie, et la possibilité de préparer un matériau composite nanostructuré d’architecture originale sur la base du feutre de NFs SiC.

IV. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de présenter les premiers résultats concernant l'étude des propriétés physiques des nanofils SiC et de réaliser une ouverture en direction des applications technologiques qui en découlent. Les résultats les plus marquants sont :

(i) L'étude par spectroscopie Raman d'un NF SiC individuel. Il s'agit à notre connaissance de la première étude Raman d'un nanofil individuel.

(ii) La mise en évidence du dopage p des nanofils et l'estimation d'un taux de porteurs dans la gamme 10^{18} – 10^{19} cm^{-3}. C'est également à notre connaissance la première fois qu'une étude expérimentale est réalisée pour estimer le taux de dopage des nanofils SiC.

(iii) L'étude des propriétés de transport électronique et du facteur de qualité d'un NF individuel SiC. Un facteur de qualité de l'ordre de 36000 a été mesuré. Il s'agit de la valeur la plus importante décrite à ce jour pour une nanostructure 1D et qui fait des NFs SiC un matériau de choix pour les NEMS.

(iv) La détermination par électrovibration dans un MEB de valeurs de module d'Young proche de la valeur théorique décrite pour un monocristal de 3C-SiC orienté [111]. Cette valeur laisse entrevoir des applications intéressantes dans les NEMS et dans les composites nanorenforcés.

(v) La possibilité de structurer une surface pour former des points d'ancrage à la croissance de NFs de SiC.

(vi) La fabrication d'un composite nanostructuré d'architecture originale par CVI à partir d'un feutre de NFs SiC entrelacés.

Conclusion générale

Conclusion générale et Perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit se place dans le contexte général de la synthèse et de l'étude des propriétés physiques de nanostructures inorganiques 1D. Un premier chapitre d'étude bibliographique est venu souligner la place de cette famille de nanomatériaux au cœur des nanotechnologies. Quatre grandes familles de nanostructures inorganiques 1D y ont été définies : nanotubes, nanotubules, nanofibres et nanocâbles. Les principales techniques de synthèse de ces nano-objets ont été présentées. Ces dernières peuvent se regrouper en deux catégories : les procédés de croissance cristalline, dérivés de ceux mis au point pour la croissance des "whiskers", et les nouvelles méthodes de synthèse, dédiées spécifiquement à la fabrication de nanostructures 1D et qui reposent essentiellement sur des procédés de "templating". Les principales propriétés physiques et caractéristiques structurales du carbure de silicium, SiC, et du nitrure de bore, BN, matériaux qui font l'objet de ce travail de thèse, ont également été présentées, laissant ainsi entrevoir les nombreuses applications potentielles qui pourraient découler de la fabrication de ces matériaux sous forme de nanostructures 1D.

Dans le chapitre II, nous avons présenté un procédé original et innovant de fabrication de nanofils SiC à partir d'une phase gazeuse et sur un support de condensation en carbone graphite. Ces nanofils sont caractérisés par des diamètres homogènes et des longueurs exceptionnellement élevées par rapport aux travaux décrits dans la littérature. Même si nous n'avons aucune certitude expérimentale sur le mécanisme de croissance de ces nanofils, nous privilégions un mécanisme de type Vapeur-Solide (VS) pour expliquer la formation de ces nanofils. Le procédé de croissance a été étendu dans le chapitre III à la synthèse de nanocâbles à base de SiC et de BN.

Ce procédé de synthèse de nanofils à base de SiC présente un grand nombre d'avantages par rapport aux méthodes décrites dans la littérature en terme :

- de coût de fabrication : les nanofils sont obtenus en grande quantité à partir de réactifs peu coûteux, d'un équipement expérimental simple et sans besoin d'étape ultérieure de purification, ce qui est particulièrement innovant par rapport aux méthodes décrites dans la littérature. Ce procédé nous semble donc très compétitif en vue d'une possible production à grande échelle de nanofils SiC pour des applications industrielles.

- de modularité de la nature chimique (carbone, silice, nitrure de bore) et de l'épaisseur du revêtement généré en surface des nanofils pendant la synthèse, et donc en terme de modularité des propriétés physiques des nanocâbles formés.
- de pureté chimique des nanofils formés par opposition aux techniques de synthèse mettant en jeu des mécanismes de type VLS.

Ce procédé présente également l'avantage de conduire à la formation d'un feutre autosupporté et constitué de nanofils entrelacés. La principale caractéristique de ce feutre est qu'il est une réplication parfaite de la géométrie du support de condensation. Sa géométrie contrôlable permet d'envisager des utilisations comme filtres, supports de croissance cellulaire ou encore préformes susceptibles d'être infiltrées par des phases liquide ou gazeuse pour former des composites nanostructurés.

Dans le troisième chapitre, nous avons démontré la faisabilité de la synthèse à grande échelle et avec des coûts réduits de nanocâbles multifonctionnels de type SiC@BN ou SiC@SiO_2@ZnO. Le procédé employé est de type template et peut se résumer par la formation d'un revêtement (BN ou ZnO) à la surface de nanofils (template) par voie chimique (CVD ou sol-gel). Dans tous les cas, la formation de liaisons ou d'interactions fortes entre les nanofils de départ et le précurseur (gazeux ou en solution) joue un rôle majeur dans la localisation de la croissance du matériau fonctionnel à la surface des nanofils. La validation de ce concept de synthèse de nanofils multifonctionnels ouvre de nouvelles perspectives d'applications pour nos nanomatériaux.

D'autre part, nous avons étudié le comportement thermique des nanofils à base de SiC à haute température et sous atmosphère contrôlée. La modification de la température et de l'atmosphère de pyrolyse est apparue comme un outil polyvalent pour moduler la nature chimique et la structure cristallographique de nos nanomatériaux. Des nanofils de SiC de diamètres réduits, des nano-"collier de perles" SiC@SiO_2, des nanorods de Si_3N_4 et même des nanotubes de carbone incorporant des nanocristaux de SiC (SiC@CNTs) ont été observés.

Les nanostructures de BN ont fait l'objet du quatrième chapitre de ce manuscrit. Comme premier résultat, nous avons montré qu'une modification du procédé de synthèse des nanofils SiC décrit dans le chapitre II permettait la fabrication d'une quantité importante de

nanostructures à base de BN. Dans ce cadre, nous avons montré le rôle fondamental du support de croissance sur la morphologie du matériau BN formé.

Dans le cas de l'utilisation d'un support en carbone graphite, nous avons obtenu un matériau constitué de microtubes BN recouverts de nanotubes de BN multifeuillets. Il s'agit à notre connaissance du premier exemple de matériau BN tubulaire hiérarchisé présentant deux échelles de taille de cavité : micro- et nanométrique. Les nanotubes BN obtenus sont caractérisés par un nombre réduit de plans (2 à 10) et par un diamètre intérieur particulièrement élevé pour ce type d'objet.

Nous avons montré que le remplacement du support de condensation en graphite par de l'alumine permet d'augmenter significativement la quantité de nanotubes BN formés. Ces derniers présentent également une morphologie différente avec un plus grand nombre de parois et une longueur beaucoup plus élevée.

Le deuxième résultat marquant du chapitre IV concerne la préparation de nanotubules de BN, par un procédé de templating physique en membrane d'alumine. Ce procédé a été combiné à l'approche chimique dite de PDCs qui permet de préparer des matériaux inorganiques non oxydes à partir de précurseurs moléculaires. Les nanostructures BN formées à 1200°C sont de type nanotubule avec des parois polycristallines et désorganisées. Par des traitements thermiques sous argon jusqu'à 1800°C, nous avons mis en évidence que ces nanotubules étaient converties en nanotubes BN multifeuillets.

Dans un dernier chapitre, les premiers résultats concernant l'étude des propriétés physiques des nanofils SiC ont été présentés. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude du dopage d'un nanofil individuel par spectrométrie Raman, l'étude des propriétés de transport électronique et la détermination du facteur de qualité d'un nanofil à base de SiC par émission de champ, l'étude du module de rigidité d'un nanocâble SiC@C par électrovibration dans un MEB. Les résultats les plus marquants sont :

- la mise en évidence par Raman du dopage p des nanofils, lié à la technologie alumine utilisée lors de la synthèse
- la détermination d'un facteur de qualité de 36000, ce qui ouvre des perspectives importantes pour une utilisation de nos nanofils dans des NEMS

- le calcul d'un module d'Young de 530 GPa, valeur proche de celle théorique d'un monocristal SiC orienté dans la direction [111].

Dans ce chapitre, une ouverture a été réalisée en direction des applications technologiques possibles de nos matériaux avec l'étude de la localisation de la croissance des nanofils SiC et la démonstration de la faisabilité de l'infiltration du feutre de nanofils par voie gazeuse pour la construction d'un matériau composite nanostructuré d'architecture originale.

Les perspectives de ce travail de thèse concernent différents aspects. Au niveau synthèse, nous pouvons envisager étendre le procédé mis au point pour les nanofils SiC à la fabrication de nanostructures de compositions chimiques variées, aussi bien des carbures (carbure de bore) que des nitrures (TiN, CrN, etc.). L'utilisation de nouveaux supports de condensation permettra également d'optimiser la synthèse des nanotubes BN et peut être même d'obtenir de nouvelles morphologies de BN.

Par ailleurs, la démonstration de la faisabilité de la synthèse de nanostructures 1D à partir d'une phase liquide en combinant la voie PDCs avec le procédé de templating physique ouvre des perspectives intéressantes en terme de modulation de la composition chimique des NSs formées. Nous pouvons en effet envisager la formation de nanostructures 1D de phase plus complexes que BN, et notamment de phases uniquement accessibles par voie PDCs, comme par exemple la phase amorphe de type SiBCN, qui a montré des potentialités intéressantes dans le domaine des ultra-hautes températures.

Au niveau des propriétés, l'étude du dopage des nanofils nous permet d'envisager des travaux pour essayer de contrôler ce paramètre. Les résultats obtenus en collaboration avec le LPMCN par émission de champ et électrovibration dans un MEB devraient nous permettre d'avancer aussi dans la compréhension de la relation structure/propriétés qui gouvernent ces matériaux. Pour ce qui concerne les applications technologiques de ces nanomatériaux, les études de faisabilité en termes de localisation de la croissance et d'incorporation des nanofils en matrice inorganique pourront être poursuivies. Ce dernier point devra notamment être complété par une étude des propriétés mécaniques des matériaux formés et par la mise au point de conditions de synthèse de feutres de nanofils présentant une plus forte densité volumique.

Références

1. Engines of creation: the comming era of nanotechnology, K. Eric Drexler, 1986, New York, Anchor Press, 298 p.
2. G. Binnig, H. Rohrer, Helv. Phys. Acta, 1982, 55, 726-735
3. G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht, C. F. Quate, Surf. Sci., 1987, 189-190, 1-6
4. R. Rosario, D. Gust, A. A. Garcia, M. Hayes, J. L. Traci, T. Clement, J. W. Daily, S. T. Picraux, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 12640-12642
5. Y. Xia, P. Yang, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, Adv. Mater., 2003, 15, 353-389
6. M. Remškar, Adv. Mater., 2004, 16, 1497-1504
7. Y. Xiong, B. T. Mayers, Y. Xia, Chem. Commun., 2005, 5013–5022
8. C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, Prog. Solid State Ch., 2003, 31, 5–147
9. R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, Nature, 1992, 360, 444-446
10. Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, Science, 1995, 267, 222-225
11. Y. R. Hacohen, E. Grunbaum, R. Tenne, J. Sloan, J. L. Hutchison, Nature, 1998, 395, 336-337
12. N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherry, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, Science, 1995, 269, 966-967
13. M. Nath, C. N. M. Rao, Chem. Commun., 2001, 2236-2237
14. M. Nath, C. N. M. Rao, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 4841-4842
15. D. H. Galvan, J. H. Kim, M. B. Malpe, M. Avolos-Berja, E. Adem, Fullerene Sci. Techn., 2000, 8, 143-145
16. M. Nath, C. N. M. Rao, Angew. Chem. Int. Edit., 2002, 41, 3451-3454
17. J. Chen, S. L. Li, L. Tao, F. Gao, Chem. Commun., 2003, 980-981
18. L. Dloczik, R. Engelhardt, K. Ernst, S. Fiechter, I. Seiber, R. Könenkamp, Appl. Phys. Lett., 2001, 78, 3687-3689
19. X. Zhiang, Y. Xie, L. Zhu, W. He, Y. Qian, Adv. Mater. 2001, 13, 1278-1281
20. C. N. R. Rao, A. G. Govindaraj, F. L. Deepak, N. P. Gunari, M. Nath, Appl. Phys. Lett., 2001, 78, 1853-1855
21. O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, P. Redlich, J. M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin, Science, 1994, 266, 1683-1685
22. P. Hoyer, Langmuir, 1996, 12, 1411-1413
23. J. Wu, S. Liu, C. Wu, K. Chen, L. Chen, Appl. Phys. Lett., 2002, 81, 1312-1314
24. J. Hu, Y. Bando, Z. Liu, Adv. Mater., 2003, 15, 1000-1003
25. M. Niederberger, H. J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Günther, R. Nesper, Chem. Mater., 2000, 12, 1995-2000
26. W. B. Hu, Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, B. H. Chang, M. Terrones, N. Grobert, H. Terrones, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Appl. Phys. A-Mater., 2000, 70, 231-233
27. B. C. Satshkumar, A. Govindaraj, M. E. Vogl, L. Basumallick, C. N. R. Rao, J. Mater. Res., 1997, 12, 604-606
28. L. Pu, X. Bao, J. Zou, D. Feng, Angew. Chem. Int. Edit., 2001, 40, 1490-1493
29. B. Cheng, E. T. Samulski, J. Mater. Chem., 2001, 11, 2901-2902
30. B. A. Hernandez, K. S. Chang, E. R. Fisher, P. K. Dorhout, Chem. Mater., 2002, 14, 480-482
31. H. Nakamura, Y. Matsui, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 2651-2652
32. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, C. N. R. Rao, J. Mater. Chem., 2000, 10, 2115-2119
33. M. Yada, M. Mihara, S. Mouri, M. Kuroki, T. Kijima, Adv. Mater., 2002, 14, 309-313
34. J. C. Hulteen, K. B. Jirage, C. R. Martin, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 6603-6604

35. G. Tourillon, L. Pontonnier, J. P. Levy, V. Langlais, Electrochem. Solid. St., 2000, 3, 20-23
36. C. C. Han, M. Y. Bai, J. T. Lee, Chem. Mater., 2001, 13, 4260-4268
37. B. Mayers, Y. Xia, Adv. Mater., 2002, 14, 279-282
38. Y. D. Li, J. W. Wang, Z. X. Deng, Y. Y. Wu, X. M. Sun, D. P. Yu, P. D. Yang, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 9904-9905
39. J. Sha, J. Niu, X. Ma, J. Xu, X. Zhang, Q. Yang, D. Yang, Adv. Mater., 2002, 14, 1219-1221
40. D. P. Yu, Z. G. Bai, Y. Ding, Q. L. Hang, H. Z. Zhang, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, H. T. Zhou, S. Q. Feng, Appl. Phys. Lett., 1998, 72, 3458–3460
41. Y. Wu, P. Yang, Adv. Mater., 2001, 13, 520–523
42. L. Cao, Z. Zhang, G. Li, J. Zhang, W. Wang, Adv. Mater., 2001, 13, 1701–1704
43. J. L. Li, X. J. Liang, J. F. Jia, X. Liu, J. Z. Wang, E. G. Wang, Q. K. Xue, Appl. Phys. Lett., 2001, 79, 2826–2828
44. W. K. Hsu, M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, A. I. Kirkland, J. P. Hare, K. Prassides, P. D. Townsend, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Chem. Phys. Lett., 1998, 284, 177–183
45. Y. T. Peng, G. W. Meng, L. D. Zhang, Y. Qin, X. Y. Gao, A. W. Zhao, Q. Feng, Adv. Funct. Mater., 2002, 12, 719–722
46. Y. Zhang, G. Li, Y. Wu, B. Zhang, W. Song, L. Zhang, Adv. Mater., 2002, 14, 1227–1230
47. Y. T. Cheng, A. M. Weiner, C. A. Wong, M. P. Balogh, Appl. Phys. Lett., 2002, 81, 3248–3250
48. Z. Y. Jiang, Z. X. Xie, S. Y. Xie, X. H. Zhang, R. B. Huang, L. S. Zheng, Chem. Phys. Lett., 2003, 368, 425–429
49. Z. Liu, Z. Hu, Q. Xie, B. Yang, J. Wu, Y. Qian, J. Mater. Chem., 2003, 13, 159–162
50. B. D. Busbee, S. O. Obare, C. J. Murphy, Adv. Mater., 2003, 15, 414–416
51. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Chem. Commun., 2001, 617–618
52. L. Vayssieres, L. Rabenberg, A. Manthiram, Nano Lett., 2002, 2, 1393–1395
53. H. Cao, Z. Xu, H. Sang, D. Sheng, C. Tie, Adv. Mater., 2001, 13, 121–123
54. B. K. Pradhan, T. Kyotani, A. Tomita, Chem. Commun., 1999, 1317–1318
55. R. Adelung, F. Ernst, A. Scott, M. T. Azar, L. Kipp, M. Skibowski, S. Hollensteiner, E. Spiecker, W. Jäger, S. Gunst, A. Klein, W. Jägermann, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, Adv. Mater., 2002, 14, 1056–1061
56. Y. Yin, G. Zhang, Y. Xia, Adv. Funct. Mater., 2002, 12, 293–298
57. V. Valcárcel, A. Souto, F. Guitián, Adv. Mater., 1998, 10, 138–140
58. H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. J. Wang, D. P. Yu, Y. Ding, Q. L. Hang, S. Q. Feng, Solid State Commun., 1999, 109, 677–682
59. C. Liang, G. Meng, Y. Lei, F. Phillipp, L. Zhang, Adv. Mater., 2001, 13, 1330–1332
60. Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, Solid State Commun., 2001, 118, 351–354
61. L. Guo, Z. Wu, T. Liu, W. Wang, H. Zhu, Chem. Phys. Lett., 2000, 318, 49–52
62. Z. Q. Liu, S. S. Xie, L. F. Sun, D. S. Tang, W. Y. Zhou, C. Y. Wang, W. Liu, Y. B. Li, X. P. Zou, G. Wang, J. Mater. Res., 2001, 16, 683–686
63. Z. G. Bai, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Y. Ding, Y. P. Wang, X. Z. Gai, Q. L. Hang, G. C. Xiong, S. Q. Feng, Chem. Phys. Lett., 1999, 303, 311–314
64. B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin, Chem. Mater., 1997, 9, 2544–2550
65. X. Wang, Y. Li, Chem. Commun., 2002, 764–765
66. X. Wang, Y. Li, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 2880–2881
67. X. Wang, Y. Li, Chem. Eur. J., 2003, 9, 300–306
68. W. Wang, C. Xu, G. Wang, Y. Liu, C. Zheng, Adv. Mater., 2002, 14, 837–840

69. X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, Nano Lett., 2002, 2, 1333–1338
70. Z. Z. Chen, E. W. Shi, Y. Q. Zheng, W. J. Li, B. Xiao, J. Y. Zhuang, J. Cryst. Growth, 2003, 249, 294–300
71. M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, Adv. Mater., 2001, 13, 113–116
72. J. Muster, G. T. Kim, V. Krstic, J. G. Park, Y. W. Park, S. Roth, M. Burghard, Adv. Mater., 2000, 12, 420–424
73. G. Gu, B. Zheng, W. Q. Han, S. Roth, J. Liu, Nano Lett., 2002, 2, 849–851
74. K. F. Huo, Z. Hu, F. Chen, J. J. Fu, Y. Chen, B. H. Liu, J. Ding, Z. L. Dong, T. White, Appl. Phys. Lett., 2002, 80, 3611–3613
75. J. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, R. He, J. Zhu, J. Mater. Res., 2001, 16, 3133–3138
76. Y. Zhang, J. Liu, R. He, Q. Zhang, X. Zhang, J. Zhu, Chem. Mater., 2001, 13, 3899–3905
77. S. M. Zhou, Y. S. Feng, L. D. Zhang, Chem. Phys. Lett., 2003, 369, 610–614
78. S. D. Dingman, N. P. Rath, P. D. Markowitz, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, Angew Chem. Int. Edit., 2000, 39, 1470–1472
79. W. Han, S. Fan, Q. Li, B. Gu, X. Zhang, D. Yu, Appl. Phys. Lett., 1997, 71, 2271–2272
80. X. C. Wu, W. H. Song, B. Zhao, W. D. Huang, M. H. Pu, Y. P. Sun, J. J. Du, Solid State Commun., 2000, 115, 683–686
81. D. Zhang, D. N. Mcilroy, Y. Geng, M. G. Norton, J. Mater. Sci. Lett., 1999, 18, 349–351
82. W. Shi, Y. Zheng, H. Peng, N. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, J. Am. Chem. Soc., 2000, 83, 3228 –3230
83. S. R. Qi, X. T. Huang, Z. W. Gan, X. X. Ding, Y. Cheng, J. Cryst. Growth, 2000, 219, 485–488
84. C. Ye, G. Meng, Y. Wang, Z. Jiang, L. Zhang, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 10338–10341
85. Q. Peng, Y. Dong, Z. D eng, Y. Li, Inorg. Chem., 2002, 41, 5249–5254
86. M. S. Mo, M. W. Shao, H. M. Hu, L. Yang, W. C. Yu, Y. T. Qian, J. Cryst. Growth, 2002, 244, 364–368
87. W. Wang, Y. Geng, Y. Qian, M. Ji, X. Liu, Adv. Mater., 1998, 10, 1479–1481
88. X. H. Liao, H. Wang, J. J. Zhu, H. Y. Chen, Mater. Res. Bull., 2001, 36, 2339–2346
89. Y. F. Liu, J. H. Zeng, W. X. Zhang, W. C. Yu, Y. T. Qian, J. Mater. Res., 2001, 16, 3361–3365
90. A. L. Prieto, M. S. Sander, M. S. Martin-Gonzalez, R. Gronsky, T. Sands, A. M. Stacy, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 7160–7161
91. C. H. Liang, G. W. Meng, G. Z. Wang, L. D. Zhang, Chem. Mater., 2001, 13, 2150–2153
92. A. Govindaraj, F. L. Deepak, N. A. Gunari, C. N. R. Rao, Israel J. Chem., 2001, 41, 23–30
93. F. L. Deepak, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, J. Nanosci. Nanotechno., 2002, 2, 417–420
94. B. Gates, B. Mayers, Y. Wu, Y. Sun, B. Cattle, P. Yang, Y. Xia, Adv. Funct. Mater., 2002, 12, 679–686
95. S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, Adv. Mater., 2002, 14, 1821–1824
96. M. Nath, S. Kar, A. K. Raychaudhari, C. N. R. Rao, Chem. Phys. Lett., 2003, 368, 690–695
97. X. Duan, C. M. Lieber, Adv. Mater., 2000, 12, 298–302
98. W. Shi, Y. Zheng, N. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, Adv. Mater., 2001, 13, 591–594

99. X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, Nature, 2001, 409, 66–69
100. M. S. Gudiksen, C. M. Lieber, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 8801–8802
101. S. Xu, Y. Li, J. Mater. Chem., 2003, 13, 163–165
102. D. Kuang, A. Xu, Y. Fang, H. Ou, H. Liu, J. Cryst. Growth, 2002, 244, 379–383
103. K. Suenega, C. Colliex, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, F. Willaine, Science, 1997, 278, 653-655
104. R. S. Wagner, Whisker Technology (Ed: Levitt AP) 1970, Wiley-Interscience, New York
105. R. S. Wagner, W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett., 1964, 4, 89–91
106. B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, Y. Xia, Adv. Funct. Mater., 2002, 12, 219-227
107. B. Mayers, Y. Xia, J. Mater. Chem., 2002, 12, 1875-1881
108. Y. Xiong, B. T. Mayers, Y. Xia, Chem. Commun., 2005, 5013-5022
109. K. Saulig-Wenger, thèse de doctorat soutenue à l'université Claude Bernard de Lyon, 2003
110. G. C. Yi, C. Wang, W. I. Park, Semicond. Sci. Tech., 2005, 20, S22-S34
111. X. F. Duan, C. M. Lieber, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 188-189
112. A. M. Morales, C. M. Lieber, Science, 1998, 279, 208-211
113. Y. Wu, P. J. Yang, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 3165-3166
114. S. T. Lee, N. Wang, Y. F. Zhang, Y. H. Tang, MRS Bull., 1999, 36–42
115. N. Wang, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, C. S. Lee, S. T. Lee, Phys. Rev. B, 1998, 58, R16024–16026
116. H. Dai, E. W. Wong, Y. Z. Lu, S. Fan, C. M. Lieber, Nature, 1995, 375, 769-772
117. Y. Zhang and H. Dai, Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 3015-3017
118. R. R. He, M. Law, R. Fan, F. Kim, P. Yang, Nano Lett., 2002, 2, 1109-1112
119. L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, C. M. Lieber, Nature, 2002, 420, 57-61
120. Y. Zhang, K. Suenaga, C. Colliex, S. Iijima, Science, 1998, 281, 973-975
121. S. O. Obare, N. R. Jana, C. J. Murphy, Nano Lett., 2001, 1, 601-603
122. K. S. Mayya, D. I. Gittins, A. M. Dibaj, F. Caruso, Nano Lett., 2001, 1, 727-730
123. J. C. Hulteen, C. R. Martin, J. Mater. Chem., 1997, 7, 1075-1087
124. C. R. Martin, Science, 1994, 266, 1961-1965
125. R. L. Fleisher, P. B. Price, R. M. Walker, Nudear Tracks in solids, University of California Press, Berkeley, CA 1975
126. A. Despic, V. P. Parkhulik, in Modem Aspects of Electrochemistry (Eds :J. O. Bockris, R. E. White, B. E. Conway) Val. 20, Plenum Press, New York 1989, Ch.6
127. K. B. Lee, S. M. Lee, J. Cheon, Adv. Mater., 2001, 13, 517-520
128. G. Schmid, J. Mater. Chem., 2002, 12, 1231–1238
129. A. Huczko, Appl. Phys. A-Mater., 2000, 70, 365-376
130. K. B. Shelimov, M. Moskovits, Chem. Mater., 2000, 12, 250-254
131. N. Li, X. Li, W. C. Geng, L. Zhao, G. Zhu, R. Wang, S. Qiu, Mater. Lett., 2005, 59, 925–928
132. H. Braumhauer, Uber die kristalle des Carborundum Z. Kryst., 1912, 50, 33-39
133. W. R. L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S. N. Rashkeev, B. Segall, Phys. Status Solidi B, 1997, 202, 5-33
134. F. R. Chien, S. R. Nutt, W. S. Yoo, T. Kimoto, H. Matsunami, J. cryst. growth, 1994, 137, 175-180
135. W. F. Knippenberg, Philips Res. Reports, 1963, 18, 161-274
136. W. H. Balmain, J. Prakt, Phil. Mag. Lett., 1842, 21, 170
137. W. H. Balmain, J. Prakt, Chem., 1842, 27, 422
138. R. S. Pease., Acta Crystallogr., 1952, 5, 356-361
139. M. Hubacek, M. Ueki, T. Sato, V. Broiek, Thermochim. Acta, 1996, 282/283, 359

140. Y. H. Gao, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, J. Electron. Microsc., 2000, 49, 641-649
141. G. W. Meng, L. D. Zhang, Y. Quin, F. Philipp, NanoStruct. Mater., 1999,12, 1003-1006
142. X. C. Wu, W. H. Song, B. Zhao, W. D. Huang, M. H. Pu, Y. P. Sun, J. J. Du, Solid State Commun., 2000, 115, 683-686
143. K. Saulig-Wenger, D. Cornu, F. Chassagneux, G. Ferro, P. Miele, T. Epicier, Ceram. Trans., 2003, 137, 93-99
144. W. Yang, H. Araki, Q. Hu, N. Ishikawa, H. Suzuki, T. Noda, J. Cryst. Growth, 2004, 264, 278-283
145. G. W. Meng, Z. Cui, L. D. Zhang, F. Philipp, J. Cryst. Growth, 2000, 209, 801-806
146. Y. H. Gao, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Scripta Mater., 2001, 44, 1941-1944
147. Y. H. Gao, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, J. Mater. Sci., 2002, 37, 2023-2029
148. X. C; Wu, W. H. Song, W. D. Huang, M. H. Pu, B. Zhao, Y. P. Sun, J. J. Du, Mater. Res. Bull., 2001, 36, 847-852
149. K. Saulig-Wenger, D. Cornu, F. Chassagneux, G. Ferro, T. Epicier, P. Miele, Solid State Commun., 2002, 124, 157-161
150. A. Fissel, U. Keiser, H. Hobert, Proceeding of the ICSCRM 2001 Oct. 28-Nov 2, 2001, Tsukuba, Japan
151. Z. J. Li, H. J. Li, X. L. Chen, A. L. Meng, A. L. Meng, K. Z. Li, Y. P. Xu, L. Dai, Appl. Phys. A-Mater, 2003, 76, 637-640
152. I. N. Kholmanov, A. Kharlamov, E. Barborini, C. Lenardi, A. Li Bassi, C. E. Bottani, C. Ducati, S. Maffi, N. V. Kirillova, P. Milano J. Nanosci. Nanotechno., 2003, 2, 453-456
153. J. J. Velazquez-Salazar, E. Munoz-Sandoval , J.M. Romo-Herrera, F. Lupo, M. Rühle, H. Terrones, M. Terrones, Chem. Phys. Lett., 2005, 416, 342–348
154. W. M. Zhou, B. Yang, Z. X. Yang, F. Zhu, L. J. Yan, Y. F. Zhang, Appl. Surf. Sci., 2006, 252, 5143–5148
155. Q. Lu, J. Hu, K. Tang, Y. Qian, G. Zhou, X. Liu, J. Zhu, Appl. phys. Lett., 1999, 75, 507-509
156. J. Q. Hu, Q. Y. Lu, K. B. Tang, B. Deng, R. R. Jiang, Y. T. Qian, W. C. Yu, G. E. Zhou, X. M. Liu, J. X. Wu, J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 5251-5254
157. X. T. Zhou, H. L. Lai, H. Y. Peng, F. C. K. Au, L. S. Liao, N. Wang, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, Chem. Phys. Lett., 2000, 318, 58-62
158. H. F. Zhang, C. M. Wang, L. S. Wang, Nano lett., 2002, 2, 941-944
159. X. T. Zhou, N. Wang, H. L. Lai, H. Y. Peng, I. Bello, N. B. Wong, C. S. Lee, S. T. Lee, Appl. Phys. Lett., 1999, 74, 3942-3944
160. W. Shi, Y. Zheng, H. Peng, N. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, J. Am. Chem. Soc., 2000, 83, 3228-3230
161. T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, Adv. Mater., 2000, 12, 279-282
162. Y. Q. Zhu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, H. lange, A. Huczka, Chem. Phys. Lett., 2002, 365, 457-463
163. P. Singjai, A. Womgjamras, L. D. Lu, T. Tunkasiri, Chem. Phys. Lett., 2002, 366, 51-55
164. Y. B. Li, S. S. Xie, X. P. Zou, D. S. Tang, Z. Q. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, J. Cryst. Growth, 2001, 223, 125-128
165. Y. Li, S. Xie, B. Wei, G. Lian, W. Zhou, D. Tang, X. Zou, Z. Liu, G. Wang, Solid State Commun., 2001, 119, 51-53
166. Y. Li, S. Xie, W. Zhou, L. Ci, Y. Bando, Chem. Phys. Lett., 2002, 356, 325-330
167. W. Han, S. Fan, Q. Li, W. Liang, B. Gu, D. Yu, Chem. Phys. Lett., 1997, 265, 374-378

168. H. Daï, E. W. Wong, Y. Z. Lu, S. Fan, C. M. Lieber, Nature, 1995, 375, 769-771
169. Y. F. Zhang, Y. H. Tang, Y. Zhang, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, Chem. Phys. Lett., 2000, 330, 48-52
170. Q. M. Cheng, L. V. Interrante, M. Lienhard, Q. Shen, Z. Wu, J. Eur. Ceram. Soc., 2005, 25, 233-241
171. N. Patel, R. Kawai, A. Oya, J. Mater. Sci., 2004, 39, 691-693
172. M. Bechelany, D. Cornu, P. Miele, patent n° WO 2006/067308 (06/29/2006)
173. B. M. Mina, L. Jeongb, Y. S. Namb, J. M. Kima, J. Y. Kima, W. H. Park, Int. J. Biol. Macromol., 2004, 34, 281–288
174. N. Sano, Mater. Chem. Phys., 2004, 88, 235–238
175. J. Leisa, A. Perksonb, M. Aruleppc, M. Käärikc, G. Svenssond, Carbon, 2001, 39, 2043–2048
176. Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, J. Cryst. Growth, 1999, 197, 136–140
177. A. Saha, R. Rajw, D. L. Williamson, J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89, 2188–2195
178. T. Chassagne, G. Ferro, D. Chaussende, F. Cauwet, Y. Monteil, J. Bouix, Thin Solid Films, 2002, 402, 83–89
179. W. Han, P. Redlich, F. Ernst, M. Rühle, Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 1875-1877
180. W. S. Jang, S. Y. Bae, J. Park, J. P. Ahn, Solid State Commun., 2005, 133, 139-143
181. C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, X. Ding, S. Qi, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 6539-6543
182. C. Tang, Y. Bando, T. Sato, K. Kurashima, Adv. Mater., 2002, 14, 1046-1049
183. Y. Li, P. S. Dorozhkin, Y. Bando, D. Golberg, Adv. Mater., 2005, 17, 545-549
184. J. Economy, R. V. Anderson, V. I. Matkovich, Appl. Polym. Symp., 1969, 377
185. S. Bernard, thèse de doctorat soutenue à l'université Claude Bernard de Lyon, 2002
186. E. A. Meulenkamp, J. Phys. Chem. B, 1998**,** 102, 5566-5572
187. J. A. Powel, J. B. Petit, J. H. Edgar, I. G. Jenkins, L. G. Matus, W. J. Matus, W. J. Choyke, L. Clemen, M. Yoganathan, J. W. Yang, P. Pirouz, Appl. phys. Lett., 1991, 59, 183-185
188. Y. Chen, J. Zou, S. J. Campbell, G. Le Caer, Appl. Phys. Lett., 2004, 84, 2430-2432
189. K. Saulig-Wenger, D. Cornu, F. Chassagneux, P. Miele, T. Epicier, MRS Symp. – Proc., 2003, 772, 113-118
190. M. Billy, J. C. Labbe, A. Selvaraj, G. Roult, Mater. Res. Bull., 1983, 18, 921-934
191. P. Dibandjo, L. Bois, F. Chassagneux, D. Cornu, J.-M. Létoffé, B. Toury, F. Babonneau, P. Miele, Adv. Mater. 2005, 17, 571-574
192. F. K. Van Dijen, J. Pluijmakers, J. Eur. Ceram. Soc., 1989, 5, 385-390
193. R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, Chem. Mater., 1992, 4, 711-716
194. G. Younes, G. Ferro, C. Jacquier, J. Dazord, Y. Monteil, Appl. Surf. Sci., 2003, 207, 200–207
195. Y. Li, Y. Bando, D. Golberg, Adv. Mater., 2004, 16, 93-96
196. A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, Phys. Rev. B, 1994, 49, 5081-5084
197. X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, M. L. Cohen, Europhys. Lett., 1994, 28, 335-340
198. N. G. Chopra, A. Zettl, Solid State Commun., 1998, 105, 297-300
199. R. Ma, Y. Bando, H. Zhu, T. Sato, C. Xu, D. Wu, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 7672-7673
200. X. Chen, X. P. Gao, H. Zhang, Z. Zhou, W. K. Hu, G. L. Pan, H. Y. Zhu, T. Y. Yan, D. Y. Song, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 11525-11529
201. K. H. Khoo, M. S. C. Mazzoni, S. G. Louie, Phys. Rev. B, 2004, 69, R201401-1 - R201401-4

202. N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, Science, 1995, 269, 966-967
203. A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, H. Pascard, Phys. Rev. Lett., 1996, 76, 4737-4740
204. M. Terrones, W. K. Hsu, H. Terrones, J. P. Zhang, S. Ramos, J. P. Hare, R. Castillo, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Chem. Phys. Lett., 1996, 259, 568-573
205. J. Cumings, A. Zettl, Chem. Phys. Lett., 2000, 316, 211-216
206. D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, H. Yusa, Appl. Phys. Lett., 1996, 69, 2045-2047
207. T. Laude, Y. Matsui, A. Marraud, B. Jouffrey, Appl. Phys. Lett., 2000, 76, 3239-3241
208. R. S. Lee, J. Gavillet, M. Lamy de la Chapelle, A. Loiseau, J. L. Cochon, D. Pigache, J. Thibault, F. Willaime, Phys. Rev. B, 2001, 64, R121405-1 - R121405-4
209. Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, S. Komatsu, T. Ikegami, T. Ishigaki, T. Sato, Y. Bando, Thin Solid Films, 1998, 316, 178-184
210. Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams, S. Bulcock., Chem. Phys. Lett., 1999, 299, 260-264
211. Y. Chen, L. T. Chadderton, J. F. Gerald, J. S. Williams, Appl. Phys. Lett., 1999, 74, 2960-2964
212. Y. Chen, L. T. Chadderton, J. S. Williams, J. F. Gerald, Science, 1999, 63, 343-346
213. L. Xu, Y. Peng, Z. Meng, W. Yu, S. Zhang, X. Liu, Y. Qian, Chem. Mater., 2003, 15, 2675-2680
214. E. J. M. Hamilton, S. E. Dolan, C. M. Mann, H. O. Colijn, C. A. McDonald, S. G. Shore, Science, 1993, 260, 659-661
215. T. S. M. Bartnitskaya, G. S. Oleinik, A. V. Pokropivnyi, V. V. Pokropivnyi, JETP Lett., 1999, 69, 163-168
216. F. L. Deepak, C. P. Vinod, K. Mukhopadhyay, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Chem. Phys. Lett., 2002, 353, 345-352
217. M. Terauchi, M. Tanaka, H. Matsuda, M. Takeda, K. Kimura, J. Electron Microsc., 1997, 1, 75-78
218. M. Terauchi, M. Tanaka, K. Suzuki, A. Ogino, K. Kimura, Chem. Phys. Lett., 2000, 324, 359-364
219. C. C. Tang, M. L. de la Chapelle, P. Li, Y. M. Liu, H. Y. Dang, S. S. Fan, Chem. Phys. Lett., 2001, 342, 492- 496
220. C. C. Tang, S. S. Fan, P. Li, Y. M. Liu, H. Y. Dang, Mater. Lett., 2001, 51, 315-319
221. Z. W. Gan, X. X. Ding, Z. X. Huang, X. T. Huang, C. Cheng, C. Tang, S. R. Qi, Appl. Phys. A-Mater., 2005, 81, 527-529
222. O. R. Lourie, C. R. Jones, B. M. Bartlett, P. C. Gibbons, R. S. Ruoff, W. E. Buhro, Chem. Mater., 2000, 12, 1808-1810
223. R. Ma, Y. Bando, T. Sato, Chem. Phys. Lett., 2001, 337, 61-64
224. C. C. Tang, Y. Bando, T. Sato, K. Kurashima, Chem. Commun., 2002, 1290-1291
225. C. Zhi, Y. Bando, C. Tan, D. Golberg, Solid State Commun., 2005, 135, 67-70
226. W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Appl. Phys. Lett., 1998, 73, 3085-3087
227. D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato., Chem. Phys. Lett., 1999, 308, 337-342
228. D. Golberg, W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, J. Appl. Phys., 1999, 86, 2364-2366
229. D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Chem. Phys. Lett., 2000, 323, 185-191
230. W. Q. Han, W. Mickelson, J. Cumings, A. Zettla, Appl. phys. Lett., 2002, 81, 1110-1112

231. K. M. Forsthoefel, M. J. Pender, L. G. Sneddon, MRS Symp. Proc., 2002, 53, 60-64
232. D. Cornu, Travaux non publiés
233. R. J. Nemanich, S. A Solin, R. M. Martin, Phys. Rev. B, 1981, 23, 6348-6356
234. R. Geick, C. H. Perry, G. Rupprecht, Phys. Rev., 1966, 146, 543-547
235. H. C. Choi, S. Y. Bae, W. S. Jang, J. Park, H. J. Song, H. J. Shin, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 7007-7011
236. P. C. Eklund, J. M. Holden, R. A. Jishi, Carbon, 1995, 33, 959-972
237. R. T. Paine, C. K. Narula, Chem. Rev., 1990, 90, 73-91
238. D. Cornu, P. Miele, R. Faure, B. Bonnetot, H. Mongeota, J. Bouix, J. Mater. Chem., 1999, 9, 757–761
239. J. F. Janik, R. T. Paine, J. Organomet. Chem., 1993, 449, 39-45
240. R. T. Paine, L. G. Sneddon, Chemtech, 1994, 29-37
241. I. B. Atkinson, B. R. Currel, Inorg. Macromol. Rev., 1971, 1, 203
242. H. Steinberg, R. J. Brotherton, Organoboron chemistry, J. Wiley : New York, 1966, 2, 175
243. A. Stock, E. Pohland, Ber. Deut. Chem. Ges., 1926, 59B, 2215
244. P. J. Fazen, J. S. Beck, A. T. Lynch, E. E. Remsen, L. G. Sneddon, Chem. Mater., 1990, 2, 96-97
245. P. J. Fazen, E. E. Remsen, J. S. Beck, P. J. Caroll, L. G. Sneddon, Chem. Mater., 1995, 7, 1942-1956
246. P. J. Fazen, E. E. Remsen, L. G. Sneddon, Polymer Preprints, 1991, 32, 544-545
247. D. T. Haworth, L. F. Hohnstedt, Chem. Ind.-London, 1960, 559
248. D. P. Kim, J. Economy, Chem. Mater., 1994, 6, 395
249. P. Pujol, M. Birot, J. P. Pillot, X. Bourrat, O. Manfe, R. Pailler, R. Naslain, J. Dunogues, US Patent N° 6,277,348 B1, 2001
250. J. Bill, F. Aldinger, Adv. Mater., 1995, 7, 775
251. S. Bernard, K. Ayadi, J. M. Létoffé, F. Chassagneux, M. P. Berthet, D. Cornu, P. Miele, J. Solid State Chem., 177, 2004, 1803-1810
252. M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, M., Adv. Mater., 1990, 2, 398
253. A. Brioude, P. Vincent, C. Journet, J. C. Plenet, S. T. Purcell, Appl. Surf. Sci., 2004, 221, 4-9
254. S. T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, V. T. Binh, Phys. Rev. Lett., 2002, 88, 105502-1 - 105502-4
255. L. Geng, J. Zhang, Mater. Chem. Phys., 2004, 84, 243-246
256. W. H. Backes, P. A. Bobbert, W. Van Haeringen, Phys. Rev. B, 1994, 49, 7564–7568
257. S. Nakashima, H. Harima, Phys. Status Solidi A, 1997, 162, 39-64
258. Y. Yan, S. L. Zhang, S. Fan, W. Han, G. Meng, L. Zhang, Solid State Commun., 1999, 126, 649-651
259. U. Fano, Phys. Rev., 1961, 124, 1866-1878
260. R. Gupta, Q. Xiong, C. K. Adu, U. J. Kim, P. C. Eklund, Nano Lett., 2003, 3, 627-631
261. P. J. Colwell, M. V. Klein, Phys. Rev. B, 1972, 6, 498-515
262. D. J. Larkin, Phys. Status Solidi B, 1997, 202, 305-320
263. H. Harima, S. I. Nakashima, T. Uemura, Mater. Sci. Forum, 2000, 338-342, 603-610
264. H. Yugami, S. Nakashima, A Mitsuishi, J. Appl. Phys., 1987, 61, 354-358
265. J. Azoulay, A. Débarre, A. Richard, P. Tchénio, S. Bandow, S, Iijima, Chem. Phys. Lett., 2000, 331, 347-353
266. A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett., 2001, 86, 1118-1121
267. S. Nie, S. R. Emory, Science, 1997, 275, 1102-1106
268. M. Moskovits, Rev. Mod. Phys., 1985, 57, 783-826

269. A. Otto, I Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, J. Phys. Condens. Matter., 1992, 4, 1143-1212
270. G. C. Schatz, Acc. Chem. Res., 1984, 17, 370-376
271. V. Sazonova, Y. Yaish, H. Üstünel, D. Roundy, T. A. Arias, P. L. McEuen, Nature, 2004, 431, 284-287
272. J. M. Bluet, J. Pernot, J. Camassel, S. Contreras, J. L. Robert, J. F. Michaud, T. Billon, J. Appl. Phys., 2000, 88, 1971-1977
273. W. Wong, P. E. Sheemen, C. M. Lieber, Science, 1997, 277, 1971-1975
274. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, T. M. Gibson, Nature, 1996, 381, 678-681
275. P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, W. A. de Heer, Science, 1999, 283, 1513-1516
276. Z. L. Wang, R. P. Gao, P. Poncharal, W. A. de Heer, Z. R. Dai, Z. W. Pan, Mater. Sci. Eng. C, 2001, 16, 3-10
277. J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J. M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N. A. Burnham, L. Forró, Adv. Mater., 1999, 11, 161-165
278. J. P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J. M. Bonard, R. R. Basca, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, L. Forró, Phys. Rev. Lett., 1999, 82, 944-947
279. M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, Phys. Rev. Lett. 2000, 84, 5552-5555
280. M. F. Yu, O. Lourrie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff, Science, 2000, 287, 637-640
281. High Temperature Ceramic Matrix Composites, Naslain, Roger, 1993, Bordeaux, 827 p
282. A. Peigney, Ch. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset, J. Eur. Ceram. Soc., 1998, 18, 1995-2004
283. K. W. Wong, X. T. Zhou, F. C. K. Au, H. L. Lai, C. S. Lee, S. T. Lee, Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 2918-2920
284. X. T. Zhou, N. Wang, F. C. K. Au, H. L. Lai, H. Y. Peng, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, Mat. Sci. Eng. A-Struct., 2000, 286, 119-124
285. S. T. Lee, C. S. Lee, N. Wang, I. Bello, C. H. L. Lai, X. T. Zhou, F. C. K. Au, US patent N° US 6,221,154 B1, 24/04/2001
286. L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, Nature, 1996, 383, 145-147
287. T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, Appl. phys. Lett., 1995, 66, 3645-3647
288. V. Heine, C. Cheng, R. J. Needs, J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74, 2630-2633
289. H. Matsunami, Physica B, 1993, 185, 65-74
290. A. Peigney, S. Rul, F. Lefèvre-Schlick, Ch. Laurent, J. Eur. Ceram. Soc., 2006, DOI 10.1016/j.jeurceransoc.2006.07.012

Annexes

Sommaire

Annexe A : Synthèse par voie gazeuse……..……..…… III

Schéma du four tubulaire……..… III

Annexe B : Analyse de la décomposition thermique du polypropylène Sous argon…….……...…V

Annexe C : Caractérisation chimique et structurale …….....…VII

1) Microscopie électronique à balayage (MEB)……...… VII

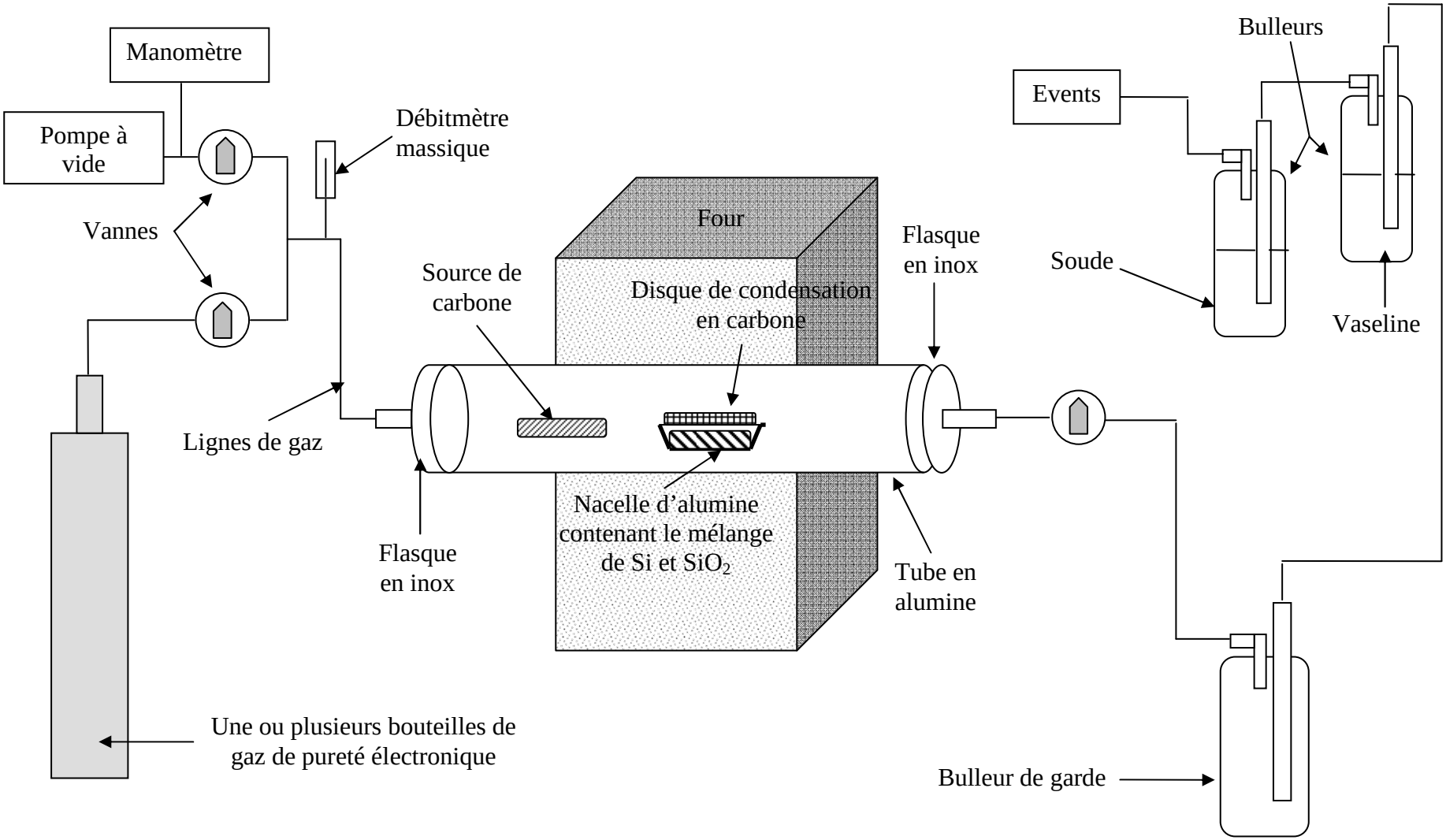
2) Microscopie électronique en transmission (MET)……..… VII

3) La spectroscopie par perte d'énergie électronique (EELS)……...…X

Annexe A : Synthèse par voie gazeuse

Schéma du four tubulaire

Le four tubulaire décrit dans la page suivante est équipé de flasques d'étanchéité montées sur un tube d'alumine non poreux. Ce système permet l'utilisation de ce four sous vide ou sous gaz (azote, argon, etc.). Les éléments chauffants sont composés de carbure de silicium, ce qui permet une utilisation jusqu'à une température de 1450°C. La dimension des tubes limite la taille des échantillons à 4 cm de hauteur ou de diamètre.


Manomètre
Pompe à vide
Vannes
Débitmètre massique
Lignes de gaz
Source de carbone
Four
Disque de condensation en carbone
Flasque en inox
Nacelle d'alumine contenant le mélange de Si et SiO_2
Flasque en inox
Tube en alumine
Events
Bulleurs
Soude
Vaseline
Une ou plusieurs bouteilles de gaz de pureté électronique
Bulleur de garde

Annexe B : Analyse de la décomposition thermique du polypropylène sous argon

Analyse par couplage ATG / Interface (boucles de stockage) / GC-MS

Méthode Screen : 30/600°C, 10°C / min, sous Ar (50 mL/min)

Masse = 150 mg, Creuset Aluminium 150 µL

Prélèvements dans les boucles de l'interface à 449°C

Composé	**TR, min**	**Sx10^3/Q**	
		449°C	
isobutane	5.23		
2-méthyl-1-propène	5.47		90
éthanol	6.46		87
2-méthyl-1-butene	6.59		91
pentane	6.66		91
cis-1,2-diméthyl-cyclopropane	6.87		91
2-méthyl-1,3-butadiene	6.94		95
1-pentène	7.00		
pentane	7.18		91
(Z)-2-pentene	7.38		
1,4-pentadiene	7.41		
2-pentene	7.57		90
cis-1,2-diméthyl-cyclopropane	7.69		
(E)-1,3-pentadiene	7.76		95
1,4-pentadiene	7.89		
(E)-1,3-pentadiene	8.21		
2-méthyl-propanal	8.40		72
2-méthyl-pentane	8.64		94
2-méthyl-2-propenal	8.72		90
2-méthyl-1,4-butadiene	8.83		70
2-méthyl-pentane	9.04		91
2-méthyl-1-pentene	9.35		94
2-méthyl-1-pentene	9.71		94
2,3-diméthyl-2-butene	9.97		90
(E)-3-méthyl-2-pentene	10.30		91
3-hexyne	10.57		76
(Z,Z)-2,4-hexadiene	11.17		95
(E,E)-2,4-hexadiene	11.32		94
(E)-2-méthyl-1,3-butadiene	11.44		93
2,4-diméthyl-1-pentene	11.55		70
2,4-diméthyl-1,4-pentadiene	12.11		83
(E)-2-méthyl-3-hexene	12.30		86
2-méthyl-1,5-hexadiene	12.80		94
3-méthyl-hexane	12.90		86
2-méthyl-1-hexene	13.17		83
2,3-diméthyl-1,3-pentadiene	13.52		96

(Z)-3-Heptene	13.63		93
2,4-diméthyl-1,3-pentadiene	13.78		94
4-méthyl-1,4-hexadiene	13.96		90
4,4-diméthyl-cyclopentene	14.13		90
triméthylméthylène-cyclopropane	14.40		91
4-méthyl-1,4-hexadiene	15.01		95
2-méthyl-2,4-hexadiene	15.14		90
2,3-diméthyl-1-butene	15.39		70
trans-4,4-diméthyl-2-hexene	15.50		76
(Z)-3-méthyl-1,3,5-hexatriene	15.59		90
2-méthyl-1,3,5-hexatriene	15.65		70
1,2-diméthyl-1,3-cyclopentadiene	15.70		93
(E)-4-méthyl-2-heptene	16.09		91
(Z)-4-méthyl-2-heptene	16.20		94
4-méthyl-heptane	16.51		90
2,3-diméthyl-hexane	16.61		93
2,5-diméthyl-1,5-hexadiene	16.77		72
2,4-diméthyl-1,3-pentadiene	16.84		80
3-méthyl-1-heptene	17.30		70
1,2,3-triméthyl-cyclopentene	17.79		91
1,3-diméthyl-1-cyclohexene	17.87		91
1-méthyl-4-méthylène-cyclohexane	19.46		95
2,4-diméthyl-1-heptene	19.67		96
1,1-diméthyl-4-méthylène-cyclohexane	20.47		93
1,3,5-(1α, 3α, 5β)-triméthyl-cyclohexane	20.66		95
6,6-diméthylhepta-2,4-diene	21.12		87
1,2,4,4-tétraméthyl-cyclopentene	21.43		81
1,2,5,5-tétraméthyl-1,3-cyclopentadiene	22.14		87
6,6-diméthyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-one	22.39		72
1-méthyl-3-(1-méthyléthyl)-cyclohexene	22.81		90
1,1,3,5-tétraméthyl-cyclohexane	22.99		70
1-isopropyl-2,3-diméthyl-cyclopentene	22.73		86
1-méthyl-3-(1-méthyléthyl)-cyclohexene	22.81		90
cis-1,1,3,5-tétraméthyl-ciclohexane	22.99		70
(Z)-2-méthyl-4-nonene	23.81		74
(Z)-3-éthyl-2-méthyl-1,3-hexadiene	24.16		81
4-méthyl-nonane	24.28		70
R(-)3,7-diméthyl-1,6-octadiene	24.52		70
2,6-diméthyl-nonane	25.99		74
2,6-diméthyl-nonane	26.14		87
1-éthyl-2,2,6-triméthyl-cyclohexane	27.25		93
(Z)-8-méthyl-2-undecène	30.64		74
4,6-diméthyle-dodecane	33.98		83

Les composés avec un facteur de qualité Q, supérieur à 70 présentent une identification certaine, sauf pour les isomères qui sont mal identifiés.

Annexe C : Caractérisation chimique et structurale

1) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie par balayage permet d'observer la surface d'un échantillon à un grandissement de 10 000 à 30 000 qui constitue une résolution de l'ordre de 10 nm (jusqu'à 1 à 2 nm dans les microscopes les plus récents « à émission de champ »). Son principe repose sur l'utilisation d'un faisceau convergent d'électrons incidents qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Des détecteurs appropriés enregistrent le signal des électrons émis par la surface (électrons secondaires et/ou rétrodiffusés) et le synchronise avec le mouvement de la source d'électrons afin d'obtenir une image de cette surface.

Le MEB utilisé au cours de notre travail est un HITACHI S-800. Les électrons sont produits par l'échauffement d'une pointe de LaB_6 puis sont accélérés par une tension de 10 à 15 kV dans le canon à électrons maintenu sous vide secondaire. Ce faisceau d'électrons est focalisé à l'aide de plusieurs lentilles électromagnétiques. Des limiteurs et des diaphragmes permettent de réduire la source d'électrons jusqu'à obtenir un faisceau aussi fin que possible. Le balayage de ce faisceau est assuré par des bobines déflectrices électromagnétiques.

L'échantillon peut être métallisé par un métalliseur à l'or et au palladium afin d'assurer l'écoulement des charges s'il est isolant. Il est placé ensuite dans la chambre objet sur une platine goniométrique qui permet les déplacements en translation, les rotations et les inclinaisons.

2) Microscopie électronique en transmission (MET)

Un microscope électronique en transmission se divise en plusieurs parties (voir page suivante le schéma du fonctionnement du MET)

- Le **canon à électrons** qui permet de produire les électrons et de les accélérer. La production d'électrons se fait par chauffage sous vide à 2000°C d'une pointe monocristalline de LaB_6 ou d'un filament de W. Une différence de potentiel comprise entre 100 kV et 3000 kV accélère ensuite les électrons ce qui permet de diminuer leur longueur d'onde et d'obtenir une meilleure résolution.
- Le **système illuminateur** qui sert à condenser le faisceau électronique de manière à l'affiner et à éclairer une zone très petite de l'échantillon.

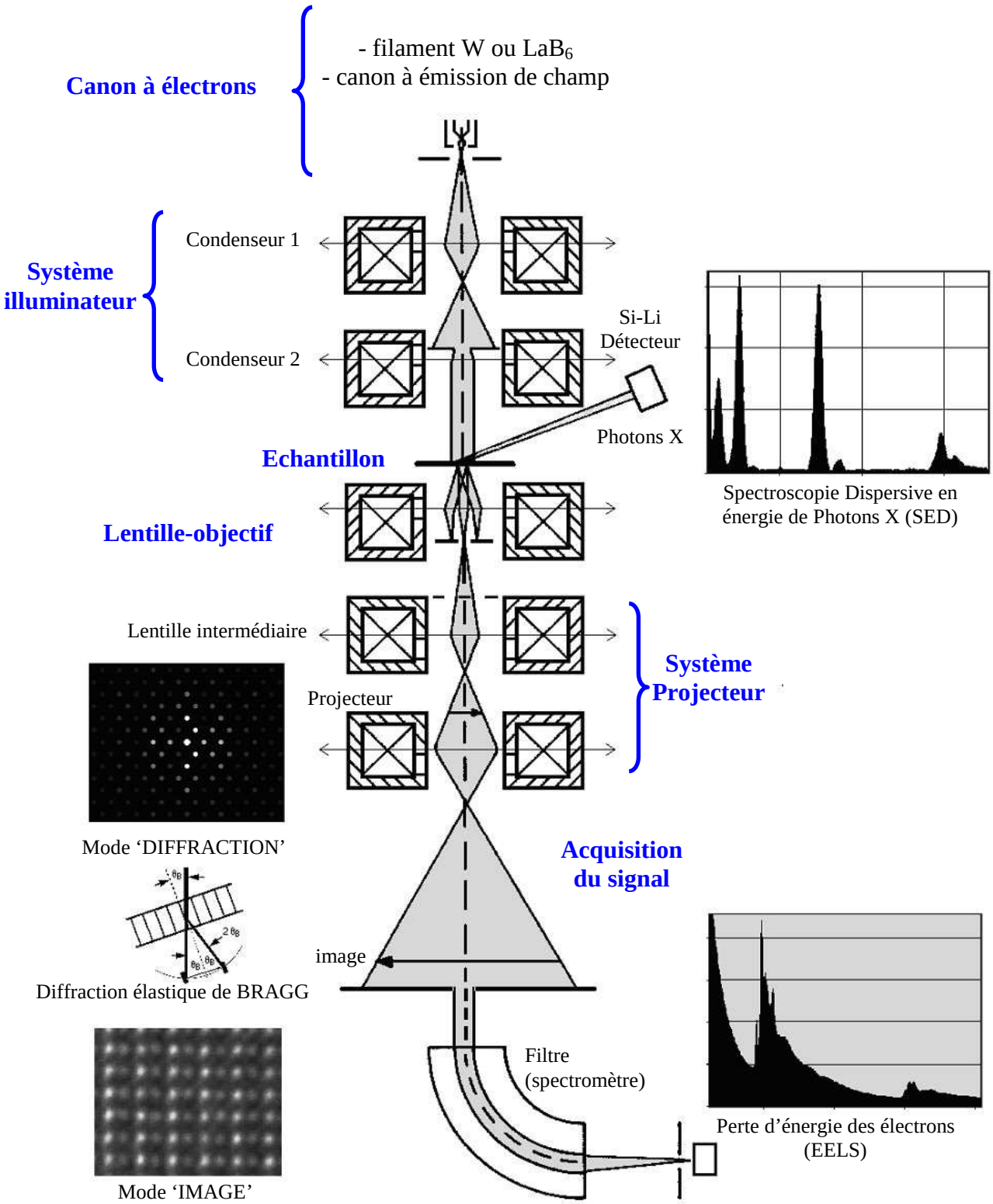


Schéma du fonctionnement du MET

- **L'échantillon** : Lorsque le faisceau incident illumine l'échantillon, plusieurs interactions se produisent entre les électrons et les atomes du matériau : il peut y avoir émission radiative de photons X qui permettent l'analyse SED. Il peut aussi y avoir diffusion d'électrons qui est caractéristique de l'échantillon : diffusion élastique à grands angles ou à petits angles (diffraction de Bragg) ou diffusion inélastique qui permet l'analyse EELS.

- **La lentille objectif** : Le faisceau transmis, c'est à dire, les électrons ayant traversé l'échantillon rentrent dans le système optique. L'image de l'échantillon est obtenue dans le plan image de la lentille objectif. En sélectionnant l'ensemble des faisceaux transmis et diffractés (au sens de Bragg), on peut former une image d'interférence qui fait apparaître les plans réticulaires : c'est l'imagerie de « haute résolution » qui permet, dans les cas favorables, de visualiser les colonnes atomiques au sein des cristaux.

- **Le système projecteur** : Ce système assure les grandissements jusqu'à une valeur de l'ordre du million et permet de transférer l'image issue de la lentille objectif sur l'écran d'observation.

- **L'acquisition du signal** permet d'observer l'échantillon sur un écran d'ordinateur et, si le microscope est équipé d'une caméra numérique, des images numériques peuvent être sauvegardées sinon des clichés argentiques de l'image seront réalisés.

Le mode DIFFRACTION : Un diaphragme de sélection de surface peut être introduit en principe au niveau du plan image de la lentille objectif afin d'obtenir une information sur la diffraction des électrons de l'aire sélectionnée. On obtient alors un cliché de diffraction des électrons en aire sélectionnée qui permet d'identifier la structure cristalline.

Dans notre étude, nous avons utilisé deux microscopes électroniques en transmission à 200 kV. Le premier (TOPCON, laboratoire LPMCN, UCBL) a permis des analyses « de routine » et des observations haute résolution. L'analyse chimique a été réalisée par spectroscopie EELS (LGatan PEELS model 666, Swiss Federal Institute of Technology (EPFL) CH-1015, Lausanne, Suisse) pendant les observations haute résolution.

La spectroscopie par perte d'énergie électronique (EELS) a beaucoup été utilisée durant ce travail, c'est pourquoi nous avons choisi de présenter ici cette méthode d'analyse chimique et structurale plus en détail.

3) La spectroscopie par perte d'énergie électronique (EELS)

Cette technique permet l'accès à un certain nombre d'informations sur l'échantillon. Par exemple, elle permet l'identification et la quantification des éléments chimiques présents. En outre, des informations sur la structure électronique ou sur les liaisons chimiques des éléments peuvent également être obtenues. Comme nous l'avons vu précédemment, son principe repose sur la diffusion inélastique des électrons par des atomes de l'échantillon. L'analyse quantitative des pertes d'énergie des électrons permet de déterminer la nature et la quantité de l'élément présent puisque la perte correspond à l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron d'un niveau N augmentée de son énergie cinétique.

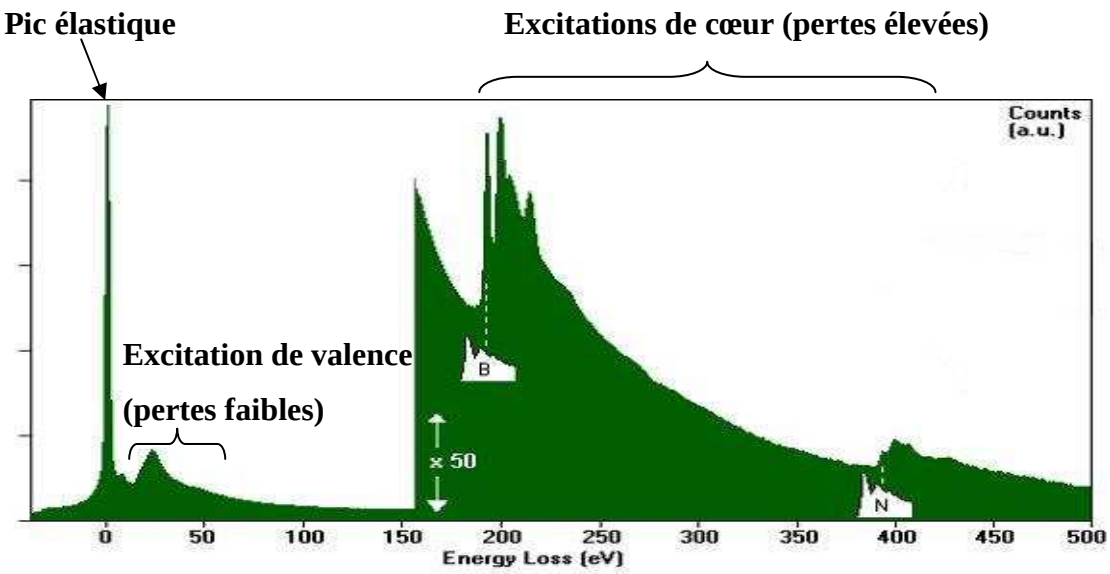
Le dispositif expérimental utilisé sur le microscope JEOL 2010F est composé d'un spectromètre à détection parallèle (digiPEELS 766, Gatan) qui est un prisme magnétique courbé de 90°. Cet élément est placé sous la colonne du microscope et il permet de disperser les électrons suivant leur vitesse, donc suivant les énergies.

Le spectre de perte d'énergie représente la variation de l'intensité des électrons diffusés en fonction de la perte d'énergie qu'ils ont subie. Il est composé de trois régions différentes illustrées sur la figure suivante :

La région de pertes nulles : est représentée par le pic élastique (zero loss) qui est très intense, et dont la largeur à mi-hauteur représente la résolution énergétique de l'ensemble microscope + spectromètre (de 0,9 à 1,4 eV selon les conditions d'observations).

La région de pertes faibles : correspond à l'excitation collective des électrons de conduction et de valence et aux transitions inter et intra bandes. Elle s'étend sur 50 eV environ.

La région de pertes élevées : correspond au reste du spectre et aux excitations des électrons à partir des orbitales atomiques bien localisées vers des états de Bloch ou vers l'ionisation.



Spectre de pertes d'énergies typique d'un film de BN hexagonal

Les spectres de pertes d'énergies présentées dans ce manuscrit correspondent aux régions des pertes élevées. Différentes raies peuvent être observées suivant l'état d'ionisation de l'élément. La nomenclature est présentée ci dessous :

Raies EELS :

$M_{4,5}$	$3d\ ^5/_2$
	$3d\ ^3/_2$
$M_{2,3}$	$3p\ ^3/_2$
	3p ½
M_1	$3s\ ^1/_2$
$L_{2,3}$	$2d\ ^3/_2$
	3p ½
L_1	$2s\ ^1/_2$
K	$1s\ ^1/_2$

Pour les éléments relativement lourds comme le silicium, la raie $L_{2,3}$ est la première visible alors que pour les éléments légers, comme le bore, le carbone, l'azote ou l'oxygène, seules les raies K sont visibles car la perte d'énergie est suffisamment grande (jusqu'à 400eV) alors que la perte d'énergie correspondant aux raies L de ces éléments est trop faible.

Dans le tableau ci-dessous sont répertoriées les principales raies utilisées dans ce manuscrit ainsi que leur énergie[1].

ELEMENT	RAIE	ENERGIE (en eV)
B	K	188,0
C	K	283,8
N	K	401,6
O	K	532,0
Si	K $L_{2,3}$	1839,0 99,2

[1] Ces références sont issues de l'Atlas EELS, de C. C. Ahn et O. L. Krivanek, Edition Gatan Inc.