



**HAL**  
open science

# Sondes à nanotubes de carbone mono-paroi pour la microscopie à force atomique : synthèse et imagerie à l'air et en milieu liquide

Ngoc Mai Luu

► **To cite this version:**

Ngoc Mai Luu. Sondes à nanotubes de carbone mono-paroi pour la microscopie à force atomique : synthèse et imagerie à l'air et en milieu liquide. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0071 . tel-02292935v2

**HAL Id: tel-02292935**

**<https://theses.hal.science/tel-02292935v2>**

Submitted on 24 Sep 2019

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

École Doctorale Sciences Physiques et de l'Ingénieur

Spécialité : Lasers, Matière et Nanosciences

**Par Ngoc Mai LUU**

**Sondes à nanotubes de carbone mono-paroi pour la microscopie à force atomique : synthèse et imagerie à l'air et en milieu liquide**

Sous la direction de : Sophie MARSAUDON et Jean-Paul SALVETAT

Soutenue le 24 Mai 2019  
N° d'ordre : 88098

Membres du jury :

JOURNET-GAUTIER Catherine  
BOUJU Xavier  
VELLUTINI Luc  
BONNOT Anne-Marie  
MARSAUDON Sophie

PU, Université Claude Bernard Lyon 1  
DR, CEMES CNRS  
MdC, ISM Bordeaux  
DR retraitée, Néel  
MdC, CBMN Bordeaux

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Invitée  
Directrice de thèse

*A ma famille*

## Remerciements

C'est un plaisir d'écrire cette partie mais ce n'est pas la plus facile car je ne voudrais manquer personne.

Mes premières pensées vont à Sophie Marsaudon, ma directrice de thèse, dont la créativité, l'imagination et le courage dépassent les frontières de la physique. Merci à toi pour toute ta confiance et ta gentillesse. Merci pour ta patience et pour m'avoir transmis le maximum de ton savoir. Merci pour tes conseils et tes encouragements tout au long de ce travail. Une pensée à toute la famille Marsaudon : Patrice, Julie, Romain, merci pour votre gentillesse et votre accueil.

La synthèse des NTC n'aurait pas pu être réussie sans la participation de Touati Douar. Merci à toi d'avoir conçu un super réacteur pour que je puisse y faire croître mes nanotubes. Je n'oublierai jamais tes attentions et ta délicatesse. Merci de m'avoir accompagnée dès les premières manipulations. Ton humour et ton bon cœur m'ont transmis beaucoup d'énergie positive.

Je remercie Jean-Pierre Aimé, chef d'équipe durant mon stage et Juan Elezgaray, chef d'équipe durant ma thèse, de m'avoir accueilli dans leur équipe. Je vous remercie pour vos soutiens et d'avoir fait en sorte que ce travail de thèse soit réalisé dans les meilleures conditions techniques et matérielles possibles. Je vous remercie pour vos conseils scientifiques et le confort de travail durant mon séjour au CBMN.

Je te remercie, Juan, d'avoir significativement participé à l'équipement dont j'avais besoin, et surtout un grand merci de m'avoir fourni les échantillons d'origami qui m'ont permis de tester les sondes à nanotubes. J'ai apprécié nos échanges précieux sur le détail des origamis d'ADN.

Je remercie mon co-directeur, Jean-Paul Salvetat. Merci à toi pour ta disponibilité durant toutes les étapes de la thèse et ton soutien sur toutes les expériences de microscopie électronique. J'ai apprécié nos discussions, tes conseils et ton esprit critique.

Un remerciement à Anne-Marie Bonnot. Merci à toi de m'avoir transmis ton savoir qui m'a permis de fabriquer les sondes à NTC, ainsi que tes commentaires précieux pour perfectionner mon manuscrit.

Un remerciement à Philippe Leclère, qui m'a enseigné mes premières leçons de technique AFM durant mon master, qui a ouvert mon histoire. Merci à toi de m'avoir mis en contact avec l'équipe de Bordeaux.

J'aimerais remercier Erick Dufour, directeur de l'institut CBMN, de m'avoir accueillie au sein de son unité, d'avoir créé une bonne relation entre les équipes, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je n'oublie pas le soutien de Sophie Lecomte, nouvelle directrice du CBMN, à notre équipe.

Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail. Tout d'abord mes remerciements vont à Catherine Journet-Gautier et Xavier Bouju qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je suis heureuse d'avoir pu compter sur la participation de Luc Vellutini et Anne-Marie Bonnot.

Toute ma gratitude va aux nombreuses personnes qui ont collaboré à ce travail par leur savoir-faire expérimental qu'elles ont bien voulu me transmettre. Merci Paul Vincent pour les réglages du logiciel LabView. Je tiens à remercier toute l'équipe de Placamat (Michel Martineau, Philippe Legros, Sophie Agard, Marion Gayot et François Weill) pour la formation et le soutien sur la caractérisation par microscopie électronique. Je remercie également Etienne Harté, Sophie Lecomte et Sandrine Villette pour la formation en caractérisation par spectroscopie Raman. Merci Lionel Teule-Gay pour nos échanges instructifs sur la pulvérisation plasma.

J'adresse des remerciements affectueux à tous les post-docs, doctorants et étudiants de l'équipe. Merci Said Houmadi, Ludovic Robin, Matthieu Meillan, Aymen Ben Amor, Stéphane Coudert et Mathieu Coudert. Nous avons partagé ensemble des moments très amicaux et de nombreuses discussions scientifiques. Merci pour votre bienveillance et votre enthousiasme.

Mon passage au CBMN n'aurait jamais pu être aussi agréable sans la présence de nombreuses autres personnes qui m'ont souvent facilité la vie. J'adresse mes remerciements au service administratif du CBMN, aux membres des autres équipes pour vos « coups de main ». Je remercie les doctorants et les post-docs de l'open-space pour nos discussions autour des problématiques scientifiques des uns et des autres.

Je n'aurais pas fait tout ce chemin sans les personnes qui ont semé les premières germes de connaissances en moi. Je remercie mes enseignants de la faculté de chimie à Hanoï, mes enseignants de français, les enseignants du master de Toulon. J'exprime ma reconnaissance à Jean-François et Marianne, qui m'ont fait découvrir pour la première fois ce monde des nano-objets carbonés.

J'adresse mes remerciements à mes trois amis Trà Ly, Thái Thuỷ et Quốc Anh, qui ont partagé la vie de thésard à l'étranger avec moi. Merci de m'avoir écoutée, d'avoir partagé mes joies et mes peines. Un grand merci à Thảo, Trang, Kiều Anh, tous mes amis Vietnamiens de Bordeaux et l'association des étudiants du Vietnam à Bordeaux pour votre aide dès mon arrivée dans ce pays qui m'était à l'époque exotique. Votre présence m'a aidée à compenser le manque du pays. Je ne peux pas citer tout le monde, mais je pense à vous tous. J'ai eu la chance d'avoir été accueillie une année chez Madame Larrivière. Je vous remercie pour votre gentillesse et votre générosité. J'ai découvert un peu plus de culture française grâce à vous. Salutations et encouragements à mes amis du master de Toulon et à mes camarades de la formation chimie en français, dont certains sont en train de préparer une thèse. Merci à mes amis du Vietnam, qui ont toujours pensé à moi malgré la distance.

Mes remerciements sincères et chaleureux à Marie-Jé et Charly. Merci à vous pour vos conseils et vos attentions au quotidien. Merci de m'avoir accueillie dans votre famille et de me tenir dans votre cœur. Con xin cảm ơn gia đình mình, mẹ Loan bố Đạo, chị Đức anh Hợp, cảm ơn Nana của mẹ. Cả nhà đã luôn ở bên con mọi lúc mọi nơi. Lời động viên và tình yêu thương của cả nhà giúp con vượt qua mọi thử thách, cố gắng phấn đấu nhiều hơn. Con xin cảm ơn ông bà ngoại, bà nội, các bác, cô chú và anh chị em trong gia đình đã luôn động viên, yêu thương và ủng hộ. Anh yêu, les mots ne peuvent pas tout exprimer. Sans toi, je ne peux pas arriver jusque-là. Em cảm ơn anh rất nhiều.

# Résumé

La microscopie à force atomique (AFM) permet d'étudier à l'échelle nanométrique la surface d'échantillons. Elle offre de nombreux avantages par rapport aux microscopes optiques et aux microscopes électroniques, tout en évitant des étapes de préparation particulières : pas de nécessité de congeler, de métalliser ou de teinter l'échantillon, ni de travailler sous vide. La résolution de l'imagerie AFM est principalement déterminée par la morphologie de la sonde utilisée et peut atteindre la résolution moléculaire. Toutefois, les sondes en silicium sont très fragiles. De plus, leur forme pyramidale ou conique génère des artefacts sur l'image résultante. Parmi les sondes actuellement en développement, les sondes à nanotubes de carbone mono-paroi offrent de bonnes caractéristiques en termes de qualité d'imagerie et de longévité. Ces sondes sont plus résistantes et de plus petite taille que les sondes traditionnelles.

Cette thèse s'intéresse à la fabrication directe de sondes à nanotubes mono-paroi sur des extrémités de pointes AFM commerciales par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par filament chaud dans un réacteur développé au CBMN. En jouant sur les paramètres de synthèse, tels que la quantité de catalyseur ou la température, nous optimisons le protocole de synthèse originel en collaboration avec son auteur Anne-Marie Bonnot afin de l'adapter à notre réacteur. Les nanotubes obtenus sont caractérisés par les microscopies Raman, électronique à balayage et transmission et à force atomique. La caractérisation montre que les nanotubes obtenus ont une structure mono-paroi. Le rendement d'obtention de sondes nanotubes utilisables est de 34%.

Les courbes d'approche-retrait d'AFM nous donnent des informations sur la sonde à nanotube utilisée, telles que sa raideur, le nombre de nanotubes en contact avec la surface. Ces courbes nous permettent de sélectionner les paramètres d'imagerie. Deux échantillons sont testés avec les sondes produites : du graphite pyrolytique haute orientation et des origamis d'ADN rectangulaires. Nous réalisons des expériences d'imagerie avec des sondes à nanotube dans l'air en mode dynamique de modulation en fréquence (FM) et en milieu liquide en mode Peak Force. Les résultats montrent des images à haute résolution de l'origami d'ADN où la période de 5,8 nm est observable. Les sondes à nanotube présentent également une plus longue durée de vie que les pointes AFM en silicium.

Mots clés : Sonde à Nanotube de Carbone Mono-paroi, AFM en Phase Liquide, HFCVD, Microscopie à force atomique en mode dynamique FM, AFM Peak Force, Pointe AFM à nanotube de carbone

## Abstract

Atomic force microscopy (AFM) is used to study at nanometer scale samples on surfaces. It offers many advantages over conventional optical microscopes and electron microscopes: no freezing, metal coating, vacuum or dye is needed to prepare the sample. The AFM imaging resolution is mostly determined by the sharpness of the used probe and can reach molecular resolution. However, silicon probes are brittle. Additionally, their pyramidal or conical shape generates artifacts on the resulting image. Among the probes currently under development, single-walled carbon nanotube probes offer good characteristics in terms of imaging quality and longevity. These probes are more resistant and smaller in size than traditional probes.

This thesis focuses on the direct fabrication of single-wall nanotube probes at the apex of commercial AFM tips by the hot-filament chemical vapor deposition method in a reactor developed at CBMN. By playing on the synthesis parameters, such as the amount of catalyst or the temperature of synthesis, we optimize the original synthesis protocol in collaboration with its author Anne-Marie Bonnot in order to adapt it to our reactor. The nanotubes obtained are characterized by Raman, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy and AFM. The characterization shows that the nanotubes obtained have a single-wall structure. The yield of nanotube probes for AFM is 34%.

AFM approach-retract curves give us information about the nanotube probe used, such as its stiffness or the number of nanotubes in contact with the surface. These curves allow us to select the imaging parameters. Two samples are tested with the produced probes: highly oriented pyrolytic graphite and rectangular DNA origamis. We image the samples with nanotube probes in both air with dynamical FM mode and in liquid medium with Peak Force mode. The results show high resolution images of DNA origami where the 5.8 nm period is observable. Nanotube probes also have longer life than silicon AFM tips.

Keywords: Single-walled carbon nanotube probe, AFM in liquid phase, Hot filament CVD, Atomic force microscopy Dynamical FM mode, AFM Peak Force, Carbon Nanotube tip

# Table de matières

<i>Abréviations</i> .....	5
<i>Introduction</i> .....	6
<i>Chapitre 1</i> .....	11
<i>La microscopie à force atomique et les sondes à nanotubes de carbone</i> .....	11
<i>1.1. Microscopie à force atomique (AFM)</i> .....	11
1.1.1. Principe général et éléments .....	11
1.1.2. Interactions pointe-surface .....	13
1.1.3. Fonctionnement du mode dynamique.....	14
1.1.4. La pointe, l'élément clef et le talon d'Achille.....	15
<i>1.2. Nanotubes de carbone et sondes à nanotubes de carbone</i> .....	15
1.2.1. Définition d'un nanotube de carbone .....	15
1.2.1.1. Les nanotubes multi-parois .....	17
1.2.1.2. Les nanotubes mono-paroi .....	17
1.2.2. Exploitation des propriétés des nanotubes de carbone comme sonde AFM.....	18
<i>Références</i> .....	21
<i>Chapitre 2</i> .....	23
<i>Synthèse des nanotubes et fabrication des sondes à nanotubes de carbone : l'état de l'art</i>	23
<i>2.1. Synthèse des nanotubes de carbone</i> .....	23
2.1.1. Méthode de l'arc électrique .....	24
2.1.2. Méthode de l'ablation laser .....	24
2.1.3. Méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	25
<i>2.2. Focalisation sur la croissance de nanotubes de carbone par CVD</i> .....	27
2.2.1. Mécanismes généraux de croissance CVD catalytique .....	27
2.2.2. Paramètres influençant la croissance par la méthode CVD .....	30
<i>2.3. Développement de la sonde à nanotube de carbone</i> .....	35
<i>2.3.1. Historique</i> .....	35
2.3.1.1. Âge d'or .....	35
2.3.1.2. Tournant.....	37
2.3.1.3. Aujourd'hui au CBMN.....	39
<i>2.3.2. Analyse du procédé de fabrication des sondes à nanotube mono-paroi par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud (HFCVD) : Choix de la méthode de synthèse, du précurseur et du catalyseur</i> .....	40
<i>Références</i> .....	43

<i>Chapitre 3</i> .....	50
<i>Fabrication des sondes à nanotube de carbone mono-paroi : matériels et méthodes</i> .....	50
<i>3.1. Procédé de fabrication des sondes à nanotube mono-paroi au CBMN</i> .....	50
3.1.1. Préparation des couches minces des catalyseurs par évaporation sous ultra vide .....	50
3.1.2. Description du réacteur HFCVD au CBMN.....	52
3.1.3. Procédé de fabrication des sondes à nanotube mono-paroi au CBMN.....	53
<i>3.2. Caractérisation des nanotubes de carbone</i> .....	54
3.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
3.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	56
3.2.3. Spectroscopie Raman .....	57
<i>Références</i> .....	60
<i>Chapitre 4</i> .....	61
<i>Croissance 2D sur substrat de wafer Silicium</i> .....	61
<i>4.1. Courbe d'étalonnage de l'épaisseur du film de catalyseur</i> .....	61
<i>4.2. Pré-étude du catalyseur cobalt</i> .....	65
<i>4.3. Les premières croissances de nanotubes sur wafer Si - Mode opératoire initial</i> .....	68
<i>4.4. Résultats des premières croissances</i> .....	70
4.4.1. Résultats des observations au MEB.....	70
4.4.1.1. Croissance C1 des nanotubes .....	70
4.4.1.2. Croissances C2 et C3 des nanotubes.....	71
4.4.2. Résultats AFM.....	74
4.4.3. Résultats de spectroscopie Raman.....	79
4.4.4. Résultat des observations au MET .....	82
<i>4.5. Étude de l'influence du co-catalyseur</i> .....	87
4.5.1. Stratégie.....	87
4.5.2. Synthèses et Résultats MEB .....	87
4.5.3. Effet d'une faible quantité de titane (épaisseur du dépôt initial inférieure à une couche moléculaire) .....	89
4.5.4. Effet d'un dépôt de titane de plus en plus épais.....	90
<i>4.6. Bilan et conclusion</i> .....	92
<i>Références</i> .....	95
<i>Chapitre 5</i> .....	97
<i>Croissance des NTC sur les pointes AFM</i> .....	97
<i>5.1. De la croissance 2D à 3D</i> .....	97
<i>5.2. Conditions expérimentales</i> .....	97
<i>5.3. Premiers essais</i> .....	100

5.3.1.	Dépôt dans les mêmes conditions que les essais précédents : wafers 2D.....	100
5.3.2.	Tests de recuit.....	102
5.4.	<i>Influence des paramètres : conditions d'obtention des sondes à nanotubes.....</i>	<i>103</i>
5.4.1.	Variation de l'épaisseur de dépôt de catalyseur .....	103
5.4.2.	Variation de la pression.....	108
5.4.3.	Variation de la température .....	109
5.4.3.1.	Température du filament .....	109
5.4.3.2.	Température du substrat .....	110
5.4.4.	Un protocole sans carburation de filament.....	113
5.4.5.	Observation par MET des nanotubes sur les pointes AFM.....	115
5.4.6.	Autres remarques .....	117
5.5.	<i>Mode opératoire final et comparaison avec les résultats d'A-M.Bonnot .....</i>	<i>119</i>
	<i>Références .....</i>	<i>121</i>
	<i>Application en mode dynamique et dans l'air des sondes AFM à nanotube mono-paroi..</i>	<i>122</i>
6.1.	<i>Paramètres d'approche en mode dynamique FM avec une sonde NTC.....</i>	<i>123</i>
6.2.	<i>Réponse mécanique des sondes à nanotube mono-paroi.....</i>	<i>129</i>
6.2.1.	Réponse mécanique typique d'un nanotube en interaction avec une surface.....	129
6.2.1.1.	Instrumentation et conditions expérimentales.....	129
6.2.1.2.	Réponse mécanique typique et interprétation .....	129
6.2.2.	Analyse de la réponse mécanique de la sonde à nanotube mono-paroi (sonde A) .....	131
6.2.3.	Évolution de la sonde A .....	134
6.2.4.	Réponse finale.....	138
6.3.	<i>Imagerie d'origamis dans l'air en mode dynamique .....</i>	<i>141</i>
6.3.1.	Principe de l'expérience et conditions expérimentales .....	141
6.3.2.	Série de trois images consécutives avec une pointe Si.....	143
6.3.3.	Série de trois images consécutives avec la sonde A.....	145
6.3.4.	Images à différentes amplitudes d'un origami isolé avec la sonde A.....	148
6.3.5.	Réponse mécanique de la sonde A à nanotube raccourci sur l'origami et le mica .....	152
	<i>Références .....</i>	<i>158</i>
	<i>Chapitre 7.....</i>	<i>159</i>
	<i>Imagerie d'origamis d'ADN en milieu liquide.....</i>	<i>159</i>
7.1.	<i>Mode Peak Force, leviers et mouillage .....</i>	<i>159</i>
7.2.	<i>Résultat de l'imagerie de l'origami ADN dans l'eau par des sondes à NTC mono-paroi .....</i>	<i>163</i>
7.2.1.	Images d'origamis d'ADN par la sonde C traitée.....	166
7.2.2.	Images d'origamis d'ADN par la sonde D .....	170
7.2.3.	Images des origamis d'ADN par la sonde E .....	174

<b>7.3. Interaction sonde à nanotube-origami et mica en milieu liquide.....</b>	<b>179</b>
<b>7.4. Contrôle final de la sonde.....</b>	<b>184</b>
<b>Références .....</b>	<b>187</b>
<b>Conclusions et Perspectives .....</b>	<b>188</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>193</b>
<b>Annexe 1 : Description du système de dépôt de couche mince de cobalt et titane par évaporation sous ultravide .....</b>	<b>194</b>
<b>Annexe 2 : Paramètres des synthèses de NTC mono-paroi.....</b>	<b>196</b>
<b>Annexe 3 : Technique d'analyse dispersive en énergie (EDX).....</b>	<b>201</b>
<b>Annexe 4 : Connexion des instruments électroniques externes pour moduler la fréquence en mode FM-AFM sous air .....</b>	<b>202</b>
<b>Annexe 5 : Modèle mécanique analytique et son application à la sonde A .....</b>	<b>204</b>
<b>Annexe 6 : Tableau de statistique de hauteur des origamis d'ADN.....</b>	<b>211</b>
<b>Annexe 7 : Séries des 30 courbes d'approche-retrait dans l'étude de la réponse mécanique de la sonde A à nanotube raccourci, sur l'origami d'ADN et le mica.....</b>	<b>216</b>
<b>Annexe 8 : Séries des 63 courbes d'approche-retrait dans l'étude de l'interaction mica/origami avec la sonde E à nanotube .....</b>	<b>217</b>

## Abréviations

2D : Bidimensionnel

3D : Tridimensionnel

ADN : Acide DésoxyriboNucléique

AFM : Atomic Force Microscopy – Microscopie à force atomique

AM : Modulation d'Amplitude (Tapping)

CBMN : Institut de Chimie et Biologie des membranes et nano-objets

CVD : Chemical Vapor Deposition - Dépôt chimique en phase vapeur

CAR : Courbe d'Approche-Retrait

EDTA : Acide EthylèneDiamineTétraAcétique

EDX : Energy-dispersive X-ray spectroscopy - Analyse dispersive en énergie de rayons X

EFM : Electronic Flux Monitoring (Electron beam evaporator) – Évaporateur à faisceau d'électrons

FM : Modulation de Fréquence (proche contact)

HFCVD : Hot Filament Chemical Vapor Deposition - Dépôt chimique en phase vapeur assisté par le filament chaud

HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

NP : NanoParticule

NTC : NanoTube de Carbone

TAE : Trishydroxyméthylaminométhane (ou 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol) Acétate Éthylènediaminetétraacétique acide (EDTA)

TF : Transformée de Fourier

$T_{\text{fil}}$  : Température de filament tungstène

$T_{\text{sub}}$  : Température de substrat en molybdène

UHV : Ultra Haut Vide

## Introduction

L'évolution de la technologie se porte vers des produits de plus en plus petits, plus légers, moins chers, consommant moins d'énergie. Ces dernières années, les études se sont particulièrement focalisées sur les systèmes nanométriques. Cette évolution intervient dans différents domaines de la vie quotidienne. En électronique, cette tendance à la miniaturisation se traduit, par la labellisation des procédés de fabrication, mise à jour d'années en années, « 14 nm », « 10 nm », « 7 nm », « 5 nm ». Cette labellisation est associée à la « finesse de gravure » vantée par les fondeurs. Elle a débuté dans les années 70 avec le procédé « 10  $\mu\text{m}$  » et a été alors définie par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) comme le demi-pitch d'un transistor, disons très grossièrement la demi-largeur d'un transistor. Depuis la fin des années 1990, cette définition n'est plus respectée. Aujourd'hui, le label du procédé est mis à jour à chaque nouvelle génération divisant, tous les deux ans, le label précédent par  $\sqrt{2}$  par consistance avec la loi de Moore [1]. En médecine, le terme « nanomédecine » caractérise aujourd'hui l'exploitation des avancées des nanosciences dans le domaine médical. Les nanoparticules sont par exemple envisagées depuis les années 1970 comme vecteurs de principes actifs permettant entre autres d'amener à une tumeur des composés actifs lipophiles et/ou hydrophiles encapsulés au sein de la structure carbonée par interactions hydrophobes ou hydrophiles. Le calibre de ces structures leur permet de s'introduire dans les tissus au niveau cellulaire. Ces structures sont ensuite observables par fluorescence.

Afin de visualiser et de caractériser les nanosystèmes, deux familles de microscopie se sont développées et sont aujourd'hui couramment utilisées de manière complémentaire dans les laboratoires et en industrie, la microscopie électronique et la microscopie en champ proche.

La microscopie électronique (EM : electron microscopy), en analogie à la microscopie optique, consiste en la détection d'électrons réfléchis ou transmis par un échantillon. A partir des signaux collectés (électrons, photons de désexcitation) par les différents détecteurs, une reconstruction de l'échantillon est réalisée. L'EM permet (1) une visualisation 2D (ou 3D par reconstruction tomographique) de l'échantillon, à des résolutions inférieures à l'angström dans le meilleur des cas grâce aux techniques de contraste de phase [2] et (2) une caractérisation chimique de l'échantillon grâce à l'analyse dispersive en énergie (EDS pour l'anglais : energy dispersive spectroscopy) et/ou la spectroscopie des pertes en énergie (EELS pour l'anglais : electron energy loss spectroscopy).

La microscopie en champ proche (SPM : scanning probe microscopy) consiste en la détection d'un signal issu d'une interaction à courte portée entre une pointe fine, la sonde, et l'échantillon. Parmi les techniques de microscopie en champ proche, nous retrouvons la microscopie à effet tunnel (STM : scanning tunneling microscopy). Une sonde métallique balaie la surface d'un échantillon métallique conducteur. Une tension est appliquée entre la sonde et l'échantillon. Sous l'effet de la tension, l'arrachement des électrons de l'échantillon provoque l'apparition d'un courant électrique entre l'échantillon et la sonde dont l'intensité permet de localiser la position des atomes du métal. Notons que la microscopie STM ne fonctionne qu'avec des échantillons conducteurs et semi-conducteurs.

La microscopie à force atomique (AFM : atomic force microscopy), autre technique de la famille SPM, mesure les forces d'interaction entre une pointe nanométrique et un groupe d'atomes

de l'échantillon. Les forces mesurées peuvent être très faibles. A titre d'exemple, des forces de 1 pN ont couramment été mesurées lors de ce travail.

L'AFM est un outil d'exploration du monde nano. Une sonde nanométrique « touche » la surface de l'échantillon pour en caractériser sa topographie, ses propriétés mécaniques telles que son élasticité, sa force d'adhésion, sa rigidité, sa résistance structurale, mais aussi magnétiques et électriques. Par exemple, la résistivité d'un matériau peut être mesurée en appliquant entre la pointe et l'échantillon une tension continue, la résistivité est alors déterminée par la mesure du courant circulant entre la pointe et l'échantillon lors d'un balayage en mode contact.

Il est possible d'adapter l'appareillage en fonction des propriétés à mesurer. Par exemple, l'utilisation d'une pointe ferromagnétique en interaction avec la surface d'un échantillon magnétique permet de mesurer les forces magnéto-statiques entre les dipôles magnétiques de la pointe et les domaines magnétiques de l'échantillon, c'est le principe de la microscopie à force magnétique (MFM : Magnetic Force Microscopy). Alternativement, l'utilisation d'une pointe conductrice balayée en mode sans contact et l'application d'un voltage entre l'échantillon et la pointe permet de sonder les forces électrostatiques à longue distance entre la pointe et l'échantillon, c'est le principe de la microscopie à force électrostatique (EFM : Electrostatic Force Microscopy).

Contrairement à la STM et à la microscopie électronique, la technique AFM est applicable à tous types de matériaux, y compris des matériaux non conducteurs et des tissus biologiques, sans condition de préparation particulière. L'AFM permet de ne pas dénaturer les échantillons biologiques grâce à sa capacité à travailler dans l'eau. Il n'est pas obligatoire de geler ou de métalliser l'échantillon, ni de le teinter ou de travailler sous vide comme avec la microscopie électronique. La manipulation peut donc être réalisée *in vitro*.

Étant en interaction directe avec l'échantillon, la sonde AFM détermine la qualité des images obtenues. Pour cela, la sonde doit être la plus fine possible. Plus le rapport de la longueur sur la largeur de la sonde est grand, plus la sonde peut imager des trous profonds. Le silicium est utilisé par les industriels pour fabriquer commercialement des sondes AFM. Cependant, ce matériau est fragile. La pointe s'érode rapidement durant la manipulation surtout lorsqu'elle est très fine. En outre, les pointes en silicium sont généralement de forme pyramidale ou conique. Ces géométries entraînent des artefacts notamment lors de l'imagerie de creux profonds. Pour résoudre le problème de résistance, tout en diminuant la taille de la sonde AFM, il a été envisagé de renforcer la sonde AFM en silicium par un matériau qui est à la fois fin, long et très résistant. Les nanotubes de carbone (NTC) répondent à ce besoin.

Les NTC présentent des propriétés physicochimiques qui outre l'AFM, permettent d'entrevoir des applications dans de nombreux domaines. Leur résistance à la rupture 100 fois supérieure à celle de l'acier, indique que les NTC pourraient connaître des applications en renfort mécanique. Par exemple, la résistance de matériaux composés de polymères ou de résines précurseurs peut être augmentée en intégrant à leur composition des poudres de NTC. Il serait ainsi possible d'imaginer que des NTC puissent entrer dans la fabrication de pneus ou de coques de bateaux [3]. Par ailleurs, les NTC présentent une bonne conductivité électrique. Lorsqu'ils sont mélangés à des métaux ou à des polymères conducteurs, les NTC peuvent en améliorer la conductivité électrique [4,5]. Dans l'industrie du textile, des NTC ont pu être insérés dans de la soie naturelle. Des vers à soie nourris avec des feuilles de mûrier aspergées par une solution aqueuse faiblement concentrée en NTC et en graphène ont produit de la soie 50% fois plus résistante aux chocs que la soie naturelle. Cette soie devient également conductrice si elle est chauffée à haute température

(1050°C) [6]. Les applications des NTC qui affecteront notre vie quotidienne sont nombreuses. La conductivité électrique et la flexibilité de NTC permettent la fabrication d'écrans pliables [7]. Les NTC sont fonctionnalisés pour délivrer des médicaments [8]. Ils sont également utilisés pour fabriquer des électrodes utilisées dans le traitement de maladies neuronales [9]. La résistance et la morphologie des NTC sont parfaitement adaptées à une utilisation en tant que sonde AFM. Fins et longs, ils permettent de limiter les artefacts lors de l'imagerie de cavités profondes et étroites. Résistants, ils permettent d'augmenter la durée de vie de la sonde AFM. De plus, les NTC sont des bons conducteurs thermique et électrique. Ces propriétés pourraient être exploitées dans des extensions de l'AFM et ouvrir de nouveaux domaines d'application.

Le but de cette thèse était d'une part de synthétiser des sondes à NTC mono-paroi en valorisant le protocole développé dans les années 2005-2008 par A-M. Bonnot à l'institut Néel et en réalisant une étude de paramètres pour notre équipement, et d'autre part, d'utiliser ces sondes pour imager des échantillons étalons issus des « nanobiotechnologies ». Nous avons réalisé des expériences d'imagerie d'un échantillon biologique, des origamis d'ADN rectangulaires, dans l'air et dans l'eau. Profitant des compétences de notre équipe sur l'utilisation et l'interprétation des résultats AFM utilisant des sondes à NTC, nous souhaitons établir un protocole d'utilisation des sondes à NTC mono-paroi afin de faciliter l'utilisation de ces sondes. Idéalement, en s'appuyant sur notre protocole d'utilisation, ces sondes pourraient devenir un outil standard pour tous les utilisateurs d'AFM désireux d'obtenir une résolution élevée et une durabilité accrue.

### Organisation du manuscrit

Cette thèse contient deux parties principales :

- 1) Fabrication des sondes à nanotube mono-paroi par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par le filament chaud : cette étape rassemble l'ensemble des expériences de synthèse et de caractérisation des nanotubes obtenus, ainsi que la qualification des sondes à nanotube mono-paroi
- 2) Utilisation des sondes : nous étudions en particulier le comportement mécanique des sondes à NTC mono-paroi. A partir de ces résultats, nous définissons les paramètres d'imagerie à appliquer avec les sondes à NTC mono-paroi en fonction du type d'échantillon.

Dans le premier chapitre, nous présentons brièvement la microscopie à force atomique et les nanotubes de carbones. Nous présentons également les propriétés des NTC satisfaisant les exigences pour une sonde AFM.

Le deuxième chapitre décrit l'état de l'art des méthodes de synthèse des NTC. Nous nous sommes focalisés sur la méthode de dépôt chimique en phase vapeur. L'historique des sondes à NTC (fabrication et utilisation) est organisé en trois périodes (âge d'or, tournant et aujourd'hui à CBMN). Nous décrivons ensuite les paramètres de synthèse : méthodes existantes, précurseurs et catalyseurs. Ce travail est essentiel pour comprendre l'impact de ces paramètres sur la synthèse des NTC.

Les sondes à mono-paroi sont obtenues dans cette thèse par la méthode CVD assistée par filament chaud (HFCVD). Le chapitre 3 décrira ce procédé d'obtention des sondes à NTC mono-

paroi - le travail principal de cette thèse. Nous détaillerons chaque étape du procédé : la préparation de catalyseur, la croissance des NTC et la caractérisation post-croissance.

Les résultats de la synthèse et l'analyse des NTC et des sondes à NTC sont présentés dans les chapitres 4 et 5. Le chapitre 4 présente la synthèse de NTC sur une surface silicium (2D). Le chapitre 5 résume les résultats de la croissance des NTC sur des pointes AFM en silicium pyramidales et coniques (structure 3D).

Dans le chapitre 6, le comportement mécanique des sondes à NTC est étudié sur une surface de graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Ces sondes sont ensuite utilisées pour imager des origamis d'ADN dans l'air en mode dynamique FM (chapitre 6), puis dans l'eau en mode Peak Force (chapitre 7).

Enfin, nous concluons avec un récapitulatif des avantages et des inconvénients des sondes à NTC mono-paroi rencontrés lors ce travail. Nous proposons des perspectives d'amélioration de la qualité des sondes à NTC ainsi que des consignes d'utilisation de ces sondes.

Bonne lecture,

## Références

- [1] G.E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from *Electronics*, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff., *Electronics*. 38 (1965). doi:10.1109/n-ssc.2006.4785860.
- [2] A.R. Lupini, M. Haider, I. Petrov, A.K. Schmid, C. Kisielowski, E.A. Olson, H. Müller, T. Duden, S. Uhlemann, T. Donchev, E.A. Stach, P. Tiemeijer, M. van der Stam, B. Kabius, R. Erni, S. Lazar, A.M. Minor, M. Watanabe, D. Miller, U. Dahmen, M. Bischoff, J. Bentley, I.M. Anderson, S. von Harrach, S.J. Pennycook, P. Denes, V. Radmilovic, G. Knippels, B. Freitag, H. van Lin, E.A. Kenik, Q.M. Ramasse, M. Stekelenburg, P. Hartel, Detection of Single Atoms and Buried Defects in Three Dimensions by Aberration-Corrected Electron Microscope with 0.5-Å Information Limit, *Microsc. Microanal.* 14 (2008) 469–477. doi:10.1017/s1431927608080902.
- [3] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, Carbon nanotubes: Present and future commercial applications, *Science* (80-. ). 339 (2013) 535–539. doi:10.1126/science.1222453.
- [4] E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marlière, F. Chastel, A. Rousset, Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: Microstructure, electrical conductivity and mechanical properties, *Acta Mater.* 48 (2000) 3803–3812. doi:10.1016/S1359-6454(00)00147-6.
- [5] R. Ramasubramaniam, J. Chen, H. Liu, Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 2928–2930. doi:10.1063/1.1616976.
- [6] Q. Wang, C. Wang, M. Zhang, M. Jian, Y. Zhang, Feeding Single-Walled Carbon Nanotubes or Graphene to Silkworms for Reinforced Silk Fibers, *Nano Lett.* 16 (2016) 6695–6700. doi:10.1021/acs.nanolett.6b03597.
- [7] Y. Saito, S. Uemura, K. Hamaguchi, Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 37 (1998) L346–L348. doi:10.1143/JJAP.37.L346.
- [8] A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato, Applications of carbon nanotubes in drug delivery, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 9 (2005) 674–679. doi:10.1016/j.cbpa.2005.10.005.
- [9] C.B. Jacobs, M.J. Peairs, B.J. Venton, Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules, *Anal. Chim. Acta.* 662 (2010) 105–127. doi:10.1016/j.aca.2010.01.009.

# Chapitre 1

## La microscopie à force atomique et les sondes à nanotubes de carbone

### 1.1. Microscopie à force atomique (AFM)

Dès le début du XVII<sup>ème</sup> siècle, grâce aux systèmes optiques, les scientifiques sont parvenus à caractériser des échantillons de petites tailles. La limite de résolution donnée par la loi de Bragg a pu être amenée à de plus petites échelles avec la diffraction de rayons X, et les microscopes électroniques à balayage et à transmission.

L'invention du microscope à effet tunnel par Binnig, Quate et Gerber en 1981 [1] a révolutionné la recherche : pour la première fois, il était possible de caractériser relativement rapidement et directement des surfaces (conductrices) à l'échelle du dixième de nanomètre. Une pointe de taille nanométrique en interaction tunnel avec une surface pouvait être pilotée de façon contrôlée grâce à des céramiques piézoélectriques. Cette invention a donné naissance à toute une famille de méthodes à sondes locales dites méthodes de champ proche, qui ont permis et qui accompagnent toujours le développement des nanosciences.

La plus polyvalente d'entre elles, la Microscopie à Force Atomique (AFM), inventée en 1986, permet de caractériser tous types de matériaux. La pointe, qui est un élément fondamental des méthodes de champ proche peut être modifiée chimiquement, voire biologiquement selon les informations désirées. L'AFM est capable d'imager des surfaces à l'échelle du nanomètre et permet de caractériser et cartographier des propriétés mécaniques (informations sur les raideurs locales, les propriétés viscoélastiques, tribologiques, mesures de forces d'adhésion ...) mais également des propriétés magnétiques, électriques (charges, potentiels de surface ...), biologiques et chimiques (fonctionnalités).

Il est actuellement difficile de dénombrer toutes les variantes de cette technique de balayage en champ proche. L'avantage de la technique AFM est qu'il s'agit d'une technique de caractérisation de surface non destructive, relativement simple et peu onéreuse à mettre en œuvre en comparaison des microscopies électroniques. On peut l'appliquer à de nombreux types de surfaces, dans différents milieux allant de l'ultra vide à basses températures, à un milieu liquide pour la biologie, en passant par le milieu ambiant pour des expériences rapides. Les résultats obtenus peuvent être présentés en trois dimensions. De nos jours, l'AFM est largement utilisée dans les laboratoires de chimie, physique et biologie.

#### 1.1.1. Principe général et éléments

Le principe de l'AFM est représenté sur la [Figure 1.1](#) ci-dessous. Une ou plusieurs céramiques piézoélectriques permettent de déplacer dans les trois directions de l'espace une pointe par rapport à l'échantillon. La pointe est fixée à l'extrémité libre d'un levier. Un faisceau laser est envoyé sur l'extrémité libre du levier sur laquelle il se réfléchit. Les changements d'interaction entre la pointe et l'échantillon sont suivis par un système de quatre photodiodes, grâce à une variation d'éclairement du faisceau laser réfléchi. Elles transforment les signaux optiques en signaux électriques. L'ensemble du système doit être isolé des vibrations. Un système électronique pilote le déplacement de la céramique piézoélectrique et permet

l'acquisition des signaux. Nous verrons par la suite qu'une boucle électronique de rétroaction est nécessaire pour le déplacement selon la direction  $z$  perpendiculaire à l'échantillon.

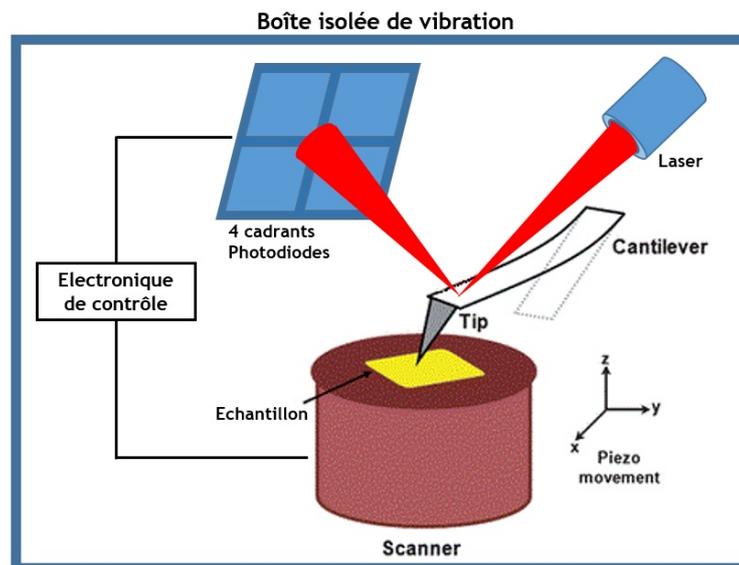


Figure 1.1: Principe de la technique microscopie à force atomique

Les données de l'AFM peuvent être enregistrées sous différentes formes :

L'image : Le scanner, composé d'éléments en céramique piézo-électrique est piloté de façon à balayer la surface de l'échantillon. Une boucle de contre réaction maintient constant un signal d'interaction : on obtient ainsi les images de hauteur. Cette hauteur est la position  $Z$  du scanner nécessaire pour maintenir la déflexion du levier constante en régime de contact statique, l'amplitude d'oscillation en régime dynamique avec modulation d'amplitude, ou la fréquence de résonance du levier en régime dynamique avec modulation de fréquence.

La courbe d'approche-retrait : La pointe est positionnée précisément sur la surface. Lorsque la pointe s'approche de l'échantillon, nous enregistrons une variation du signal d'interaction : la variation de la déflexion du levier (on parle alors de courbe de force, régime contact), l'amplitude d'oscillation et le déphasage (régime dynamique, modulation d'amplitude), ou encore la fréquence de résonance du levier et sa dissipation (régime dynamique, modulation de fréquence). Les courbes d'approche-retrait sont très utiles pour déterminer le type d'interaction entre la pointe et la surface ainsi que pour déterminer les conditions optimales d'imagerie. On peut également en déduire des propriétés locales du nano-objet.

Les forces entre la pointe et la surface peuvent avoir plusieurs origines : forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, etc. La [Figure 1.2](#) schématise l'évolution générale de la force, à l'échelle du nanomètre, appliquée par la surface sur la pointe. Même en l'absence de charges ou de dipôles permanents, la pointe qui s'approche de la surface va subir des forces attractives de van der Waals. En s'approchant d'avantage, la répulsion coulombienne (forces dispersives) apparaît et augmente rapidement avec l'approche de la pointe vers la surface.

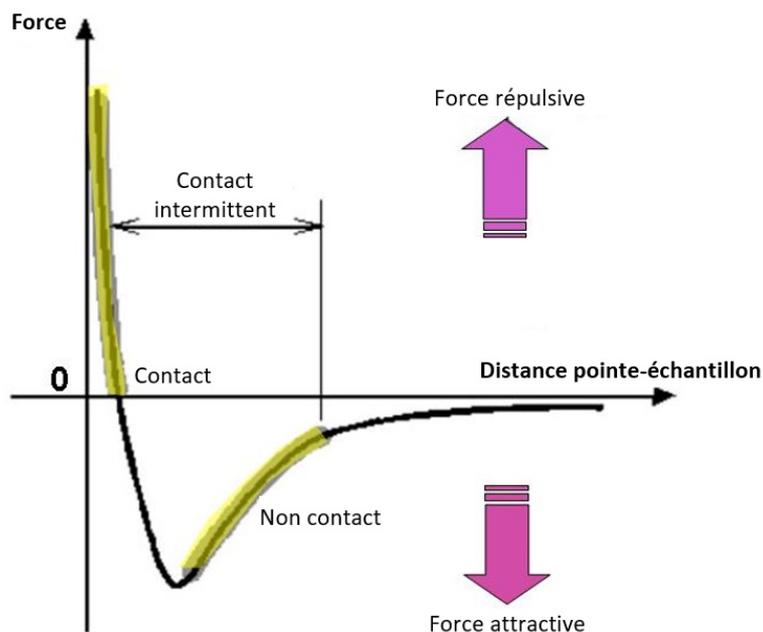


Figure 1.2 : Force d'interaction du type Lennard-Jones entre la pointe et l'échantillon

On peut présenter la variation de force entre deux atomes par le potentiel de Lennard-Jones [2], donné par :

$$E_p(r) = 4E_o \left[ \left( \frac{r_o}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_o}{r} \right)^6 \right]$$

Cette équation empirique exprime l'interaction entre deux atomes à une distance  $r$ . Le terme à la puissance 6 représente un terme attractif à grande distance, correspondant à l'interaction de van der Waals. Tandis que le terme à la puissance 12 correspond à la répulsion électrostatique entre les électrons des deux atomes et au principe d'exclusion de Pauli.  $r_o$  est la distance à laquelle  $E_p(r_o) = 0$ , à la position d'équilibre  $r_e = 2^{\frac{1}{6}} \cdot r_o$ ,  $E_p(r_e) = -E_o$ .

### 1.1.2. Interactions pointe-surface

L'interaction entre la pointe et la surface peut être permanente dans le cas du mode contact, ou intermittente dans le cas du mode dynamique. (Nous n'aborderons pas ici le cas du mode contact résonant qui associe contact permanent, avec force d'appui non nulle, et modulation de fréquence.)

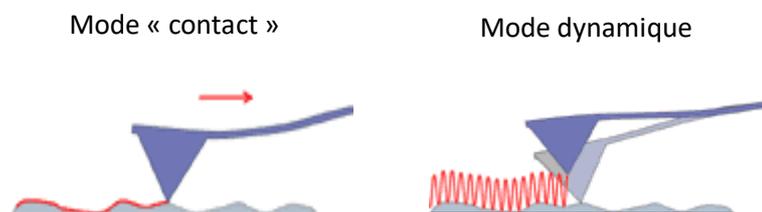


Figure 1.3 : Schémas des deux régimes de fonctionnement de l'AFM

**Le mode contact :** c'est le premier mode exploité par la technique AFM (Figure 1.3 à gauche). Dans ce mode, la pointe est en contact permanent avec la surface de l'échantillon. La valeur de la déflexion verticale du levier mesurée à travers le signal des photodiodes est liée à la force  $F$  exercée par le levier sur la surface selon la loi de Hooke :

$$F = k_c h$$

A priori, plus la raideur du levier est faible, plus la mesure sera sensible, typiquement :  $k_c$  est la raideur du micro-levier (entre  $10^{-3}$  et  $1$  N/m pour les leviers de type « contact », qui sont des leviers relativement souples utilisés en AFM) et  $h$  correspond à la déflexion du levier par rapport à la position d'équilibre sans interaction. Les forces entre la pointe et l'échantillon varient typiquement entre  $1$  nN et  $1$   $\mu$ N dans l'air. Même lorsque les forces appliquées sont de l'ordre du nano-Newton, la petite taille de la pointe induit de fortes pressions sur les échantillons, de l'ordre du GPa pour une taille de l'ordre du nanomètre. Par conséquent, des échantillons mous comme des polymères ou des nano-objets biologiques risquent d'être détériorés au contact de la pointe.

En mode contact, l'interprétation des images est généralement plus directe et l'imagerie d'échantillons rugueux plus facile par rapport aux autres modes. Toutefois, ce mode d'imagerie présente plusieurs inconvénients. La pointe peut dégrader la surface du matériau en la balayant. En effet, le balayage de la pointe sur la surface de l'échantillon induit une force de frottement qui peut être suffisamment importante pour entraîner par cisaillement une déformation de l'échantillon. Par ailleurs, la pointe peut également s'user rapidement si l'échantillon est trop dur. Si la pointe est usée, la résolution latérale diminue. Les applications du mode contact de la technique AFM comprennent la manipulation de nano-structures [3], l'injection de charge [4] ainsi que la mesure de conductivité [5,6] et de capacité [7].

**Le mode dynamique avec interaction intermittente :** Ce mode a été créé pour éviter le cisaillement de la pointe en contact avec l'échantillon lors du balayage (Figure 1.3 à droite). En faisant vibrer de façon sinusoïdale le levier – et donc la pointe, on évite ce cisaillement, tout en diminuant le temps d'application des forces pointe-surface qui n'interviennent plus que sur une fraction du cycle d'oscillation. Les amplitudes d'oscillations typiques sont comprises entre  $1$  et  $100$  nm, les fréquences s'étalent de  $10$  kHz à quelques MHz. (La fréquence de coupure des diodes dépasse rarement  $5$  MHz sur des appareils commerciaux.) La force moyenne exercée sur l'échantillon est faible (du pN au nN typiquement), la durée de vie de la pointe-sonde est ainsi prolongée par rapport au mode contact. Les leviers sont également plus raides (de  $1$  N/m à  $100$  N/m) qu'en mode contact.

### 1.1.3. Fonctionnement du mode dynamique

Dans le mode dynamique, il existe deux façons de faire osciller le levier :

- Un élément piézoélectrique supplémentaire excite le levier avec une amplitude et une fréquence constante. On enregistre l'amplitude de vibration du levier ainsi que son retard de phase par rapport à l'excitation : c'est le mode modulation d'amplitude (AM) souvent nommé improprement « contact intermittent » ou « tapping » selon son nom commercial. Proposé par Martin *et al.* en 1987 [8], ce mode est le plus utilisé pour caractériser les surfaces d'échantillons mous. La résolution pouvant être atteinte est supérieure à celle du mode contact. Les inconvénients principaux du mode modulation d'amplitude sont d'une part le temps nécessaire au balayage du matériau, et d'autre part, la complexité de l'interprétation des résultats en termes de propriétés mécaniques de l'échantillon.
- Le levier/pointe est inséré dans une boucle électronique qui maintient le déphasage du levier à sa valeur à la résonance, ( $-90^\circ$ ) ainsi que son amplitude de vibration : nous enregistrons la fréquence de résonance du levier ainsi qu'un signal nommé

« Damping » qui reflète la dissipation du levier. C'est le mode modulation de fréquence (FM), historiquement nommé « non contact résonnant » [9]. Ce mode est plus souvent utilisé sous ultra haut vide « UVH » où il permet d'atteindre la résolution atomique.

#### 1.1.4. La pointe, l'élément clef et le talon d'Achille

Une grande variété de systèmes pointe/levier est disponible commercialement. Les dimensions typiques des pointes commerciales sont notées sur la Figure 1.4.

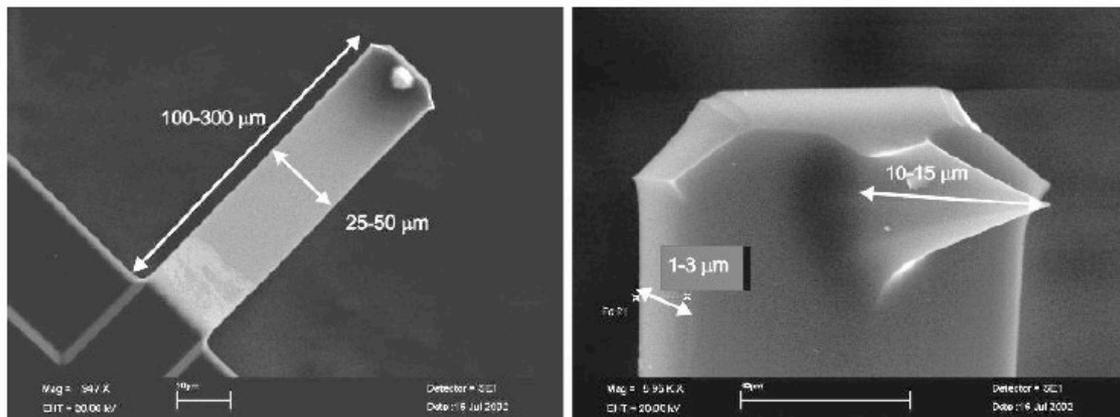


Figure 1.4 : La pointe sous la microscopie électronique à balayage

La pointe est la partie essentielle en AFM comme dans toutes les méthodes de sonde locales car ses propriétés définissent l'interaction avec la surface et donc notamment la résolution. Ces pointes/leviers sont fabriqués par des techniques de gravure microélectroniques dans un monobloc de silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Le levier est rectangulaire ou en V et les pointes sont pyramidales ou coniques. Pour les applications diverses, il est possible de modifier ces pointes/leviers selon les propriétés que l'on veut cartographier :

- Dépôt de cobalt pour mesurer des propriétés magnétiques
- Dopage du silicium pour mesurer des propriétés électriques
- Greffage de fonctionnalités chimiques ou biologiques
- etc...

Cependant, la forme initiale de la pointe génère des artefacts sur l'image obtenue, notamment lorsque nous imageons des creux profonds. Idéalement, le rapport d'aspect de la pointe (c'est-à-dire le rapport taille sur longueur) doit être le plus petit possible. Des pointes en silicium peuvent être achetées sous forme de longues aiguilles. Toutefois, plus la pointe est fine, plus elle est fragile. Sa durée de vie s'en verra d'autant diminuée. De plus, le silicium n'est pas inerte chimiquement. La pointe peut être contaminée durant la manipulation, en particulier avec les échantillons biologiques en milieu liquide.

## 1.2. Nanotubes de carbone et sondes à nanotubes de carbone

### 1.2.1. Définition d'un nanotube de carbone

Un nanotube de carbone (NTC) est formé d'une ou plusieurs feuilles de carbone enroulées sur elles-mêmes de façon concentrique. Ces feuilles de carbone, communément appelées graphène [10], se présentent sous la forme d'une couche monoatomique d'atomes de carbone organisés en motif hexagonal. Lorsque le NTC n'est formé que d'une seule feuille de graphène, on parle de NTC mono-paroi. Tandis que si le NTC est composé de plusieurs feuilles de graphène, on parle de NTC multi-parois. Les propriétés physiques du NTC varient selon l'enroulement de la feuille de graphène sur elle-même. On définit  $\vec{C}_h$  comme le vecteur d'enroulement des feuilles de graphène, autrement appelé vecteur de chiralité. Ce vecteur peut être exprimé en fonction de la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$  caractéristique du motif hexagonal de la feuille de graphène (comme illustré Figure 1.5) :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Où  $n$  et  $m$  sont des nombres entiers.  $\vec{C}_h$  est ainsi noté  $\vec{C}_h = (n, m)$ .

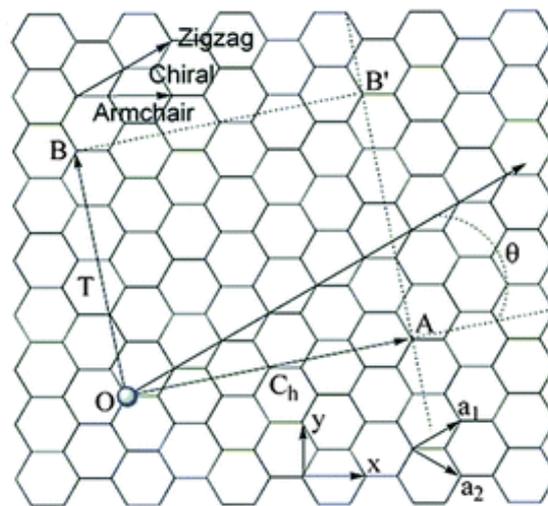


Figure 1.5 : Enroulement d'un feuillet de carbone en nanotube.

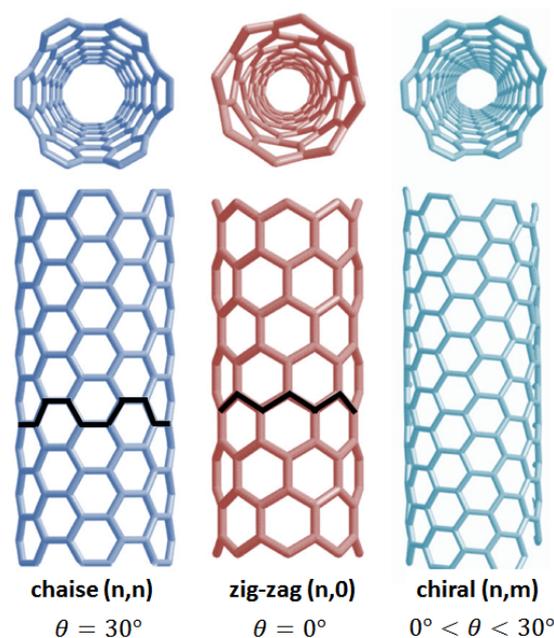


Figure 1.6 : Structure de base des nanotubes de carbone

La structure d'un nanotube est déterminée par le vecteur de chiralité  $\vec{C}_h$ . L'angle  $\theta$  formé par les vecteurs  $\vec{C}_h$  et  $\vec{a}_1$  est appelé angle de chiralité. Nous pouvons distinguer trois types de structures (cf Figure 1.6) :

- Les « armchair » (chaise) où  $\vec{C}_h = (n, n)$ , ainsi  $\theta = 30^\circ$ ,
- Les zig-zags où  $\vec{C}_h = (n, 0)$ , ainsi  $\theta = 0^\circ$ ,
- Les chiraux pour  $\vec{C}_h = (n \neq m \neq 0)$ , avec  $0^\circ < \theta < 30^\circ$

Les nanotubes peuvent se terminer par une structure ouverte « open-ended » ou par une structure fermée « close-ended ». Le nanotube peut en effet être fermé par un demi fullerène.

### 1.2.1.1. Les nanotubes multi-parois

Les nanotubes multi-parois sont formés à partir de plusieurs cylindres de graphène concentriques. Les cylindres s'emboîtent à la façon des poupées russes. La distance moyenne entre les feuilles de graphène est d'environ 0,344 nm, soit à peu près la distance de séparation entre deux couches de graphites (0,335 nm).

L'existence des nanotubes multi-parois a été mise en évidence en 1991, par S. Iijima [11] (cf Figure 1.7). Cependant, des nanotubes de carbone ont été synthétisés auparavant. En effet, en 2006, la présence de nanotubes de carbone multi-parois a été identifiée dans une ancienne épée de Damas élaborée au XVI<sup>e</sup> siècle [12]. La microscopie électronique à transmission a révélé la composition d'un mélange de nanotubes de carbone et de nanofils de cémentite dans la lame de l'épée.

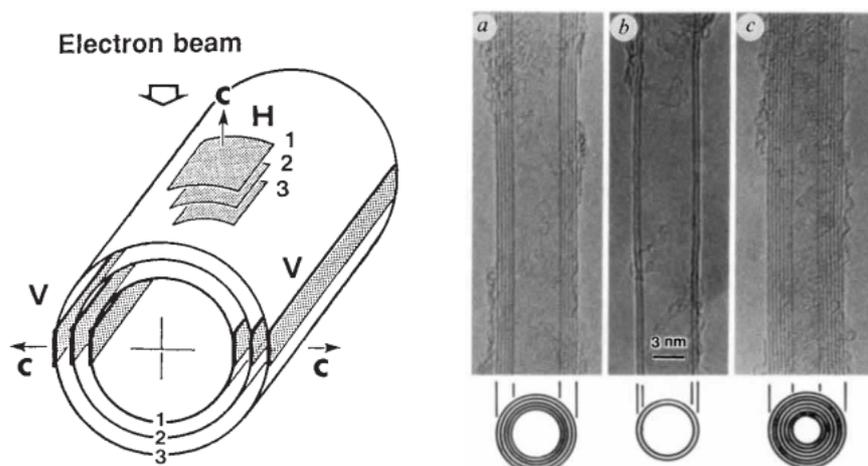


Figure 1.7 : Schématisation des nanotubes de carbone multi-parois et imagerie de NTC multi-parois par microscopie électronique [11]

### 1.2.1.2. Les nanotubes mono-paroi

À la suite de la découverte des nanotubes multi-parois, S. Iijima a prédit l'existence de nanotubes de carbone mono-paroi. En 1976, A. Oberlin et ses collègues [13] ont obtenu fortuitement des nanotubes mono-paroi dans une expérience de synthèse de fibres de carbone (cf Figure 1.8). À cette époque, ils n'ont pas donné de détail sur cette structure de carbone. Ils l'ont seulement nommé « filamentous single layer ».

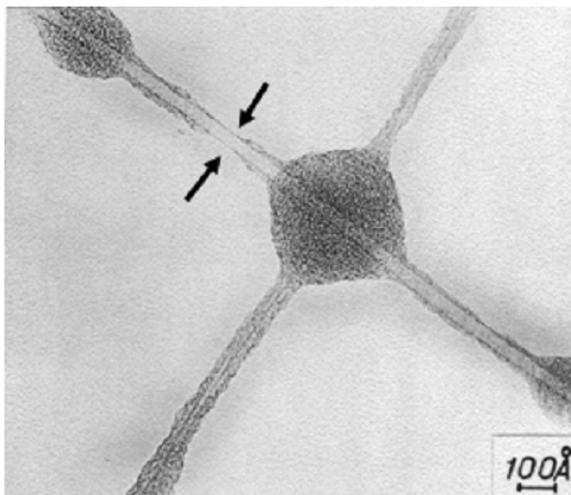


Figure 1.8 : “Filamentous single layer” de A. Oberlin [13]

En 1993, S. Iijima [14] et D.S. Bethune [15] identifient indépendamment des nanotubes de carbone mono-paroi. Les NTC mono-paroi sont constitués d'un seul cylindre homogène continu. Dans ces deux publications, le diamètre moyen des nanotubes mono-parois est estimé entre 0,8 nm à 1,3 nm. A l'aide de la technique d'évaporation par arc électrique mais avec des catalyseurs différents, les deux groupes ont obtenu un mélange de nanotubes, de catalyseur et de suie de fullerènes.

### 1.2.2. Exploitation des propriétés des nanotubes de carbone comme sonde AFM

Dans la partie 1.1.4, nous avons consigné les points faibles de la pointe AFM en silicium. Pour surmonter tous ces inconvénients, une solution alternative est de prolonger la pointe en silicium par un unique nanotube de carbone mono-paroi. Mais pourquoi un nanotube de carbone, et pourquoi choisir un nanotube de carbone mono-paroi ?

**Morphologie :** La résolution d'imagerie de l'AFM dépend de la taille de la sonde utilisée. Les NTC multi-parois ont des diamètres allant de 5 à 100 nm. Tandis que les NTC mono-paroi possèdent un diamètre beaucoup plus faible, inférieur à 3 nm [16]. Les NTC mono-paroi présentent donc une structure tubulaire extrêmement fine, ce qui leur confère un rapport d'aspect élevé. Ces caractéristiques rendent ce matériau particulièrement approprié comme sonde AFM.

**Propriétés physiques :** La liaison C=C est une liaison forte ( $348 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), conférant au NTC des propriétés mécaniques remarquables. Les calculs d'Overney *et al.* [17] sur un nanotube court de 100 à 400 atomes estiment que le module de Young du NTC modélisé est de l'ordre du tera-pascal. Une valeur expérimentale de 1,25 TPa a été obtenue par mesure *in situ*, à l'aide d'un microscope électronique à transmission, de l'amplitude des oscillations thermiques de nanotubes mono-paroi [18].

Iijima a étudié les propriétés élastiques des NTC et leur capacité de déformation par simulation de dynamique moléculaire [19]. Les NTC peuvent être fléchis jusqu'à  $110^\circ$  de façon réversible (Figure 1.9). A l'aide d'un modèle mécanique continu (non atomistique), Yakobson *et al.* [20] ont estimé une valeur de 5,5 TPa pour le module de Young d'un NTC. Lu [21] a déterminé les propriétés élastiques des NTC en réalisant un essai de traction simulé. Un module de Young de  $\approx 1 \text{ TPa}$  et un module de cisaillement de  $\approx 0,5 \text{ TPa}$  ont été rapportés. A titre d'exemple, le module de Young du diamant est d'environ de 1TPa, celui de l'acier  $\sim 200 \text{ GPa}$ .

L'auteur a également constaté à partir de sa simulation que la valeur du module de Young semble indépendante des facteurs tels que la chiralité, le rayon et le nombre de parois de NTC.

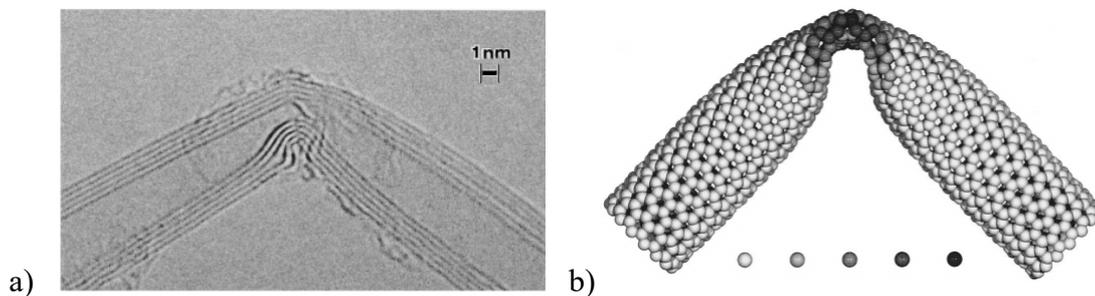


Figure 1.9 : Flexibilité du NTC [19] a) Image de microscopie électronique à balayage d'un nanotube après déformation mécanique ; b) Simulation d'un nanotube mono-paroi ( $\varnothing = 1,2$  nm) après la déformation, l'échelle de couleur présente l'énergie de déformation absorbée par chaque atome

**Propriétés chimiques :** Les propriétés chimiques des NTC dépendent directement de leur structure atomique. Du fait des liaisons  $sp^2$  et des liaisons  $\pi$  délocalisées du carbone, le NTC est chimiquement stable. Les NTC sont difficiles à mouiller sauf si le milieu liquide possède une faible tension de surface [22]. Par ailleurs, le résidu principal dans la synthèse des NTC est le carbone amorphe. La présence de ce produit sur la surface du NTC et la nature chimique de NTC rendent les NTC relativement hydrophobes. Ainsi la fonctionnalisation des NTC est souvent nécessaire pour les disperser dans un solvant et les incorporer dans différentes matrices.

Les NTC peuvent adsorber des molécules via des forces non-covalentes [23]. En effet, en faisant passer un courant dans un NTC mono-paroi semi-conducteur, et en faisant varier l'environnement gazeux dans lequel est plongé le NTC, il est possible de constater un changement de résistance du NTC. Le phénomène est observé sous trois environnements gazeux  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $O_2$  [24,25] et indique une adsorption des molécules d'air à la surface du NTC. Du fait de cette sensibilité, les NTC pourraient être utilisés comme capteurs chimiques miniatures de haute sensibilité à température ambiante.

Les NTC peuvent également servir de support d'enroulement à des polymères. Par exemple, lors de la synthèse des NTC, ceux-ci sont souvent enchevêtrés. Afin d'améliorer la dispersion de NTC, des monobrin d'ADN peuvent être mélangés aux NTC dans une solution tampon. Un monobrin d'ADN peut alors enrober le NTC par une liaison non-covalente. Après sonication, 20% à 40% de NTC-ADN peuvent être dispersés dans la solution. Cette méthode permet de séparer les NTC en fonction de leur chiralité, de leur diamètre et de leur longueur [26,27].

La surface de NTC peut également être fonctionnalisée par des agents d'oxydation [28,29]. Des nombreux défauts peuvent exister aux extrémités des tubes et sur leurs parois qui facilitent la fonctionnalisation des nanotubes. En général, on peut fonctionnaliser leur surface avec une solution oxygénée pour greffer des groupements fonctionnels. Les NTC peuvent alors réagir avec d'autres composés en formant des liaisons chimiques.

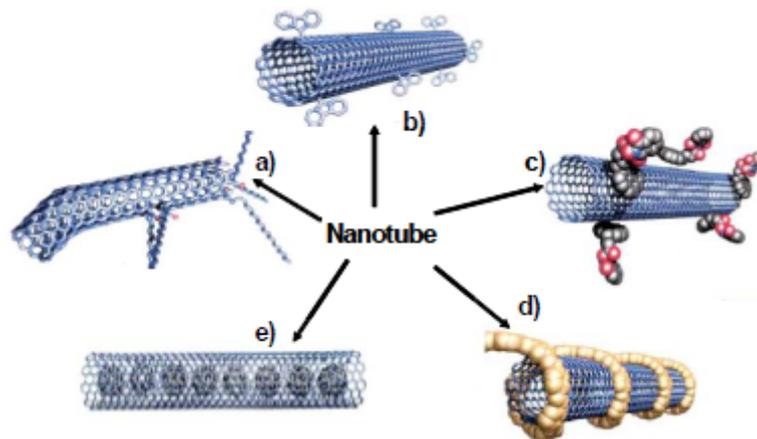


Figure 1.10 : Quelques exemples de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone [30] a) fonctionnalisation des défauts de cristallisation ; b) Intégration des liaisons covalentes sur la paroi du nanotube; c) Fonctionnalisation non covalente de la surface extérieure d'un nanotube avec des surfactants ; d) Fonctionnalisation non covalente de la surface extérieure d'un nanotube par des polymères ; e) Renforcer l'intérieur de nanotube par des fullerènes C<sub>60</sub>

### Conclusion

Les applications des nanotubes de carbone sont diverses. Leur utilisation est envisagée dans des dispositifs électroniques [31], ou encore dans le domaine de santé comme vecteurs médicaux et thérapeutiques [32–34]. Néanmoins, beaucoup d'applications sont encore limitées par le facteur économique, la présence d'impuretés et la toxicité potentielle des nanotubes.

Toutefois, du fait de leurs propriétés morphologiques et physico-chimiques, les NTC sont d'excellents candidats comme sondes AFM, en extension des pointes en silicium. Les NTC peuvent également être fonctionnalisés afin par exemple d'identifier certains composés biochimiques.

## Références

- [1] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57–61. doi:10.1103/PhysRevLett.49.57.
- [2] P. Klapetek, Chapter 6 - Force and Mechanical Properties, in: *Quant. Data Process. Scanning Probe Microsc.*, Elsevier, 2013: pp. 127–172. doi:10.1016/B978-1-45-573058-2.00006-1.
- [3] T. Junno, K. Deppert, L. Montelius, L. Samuelson, Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3627–3629. doi:10.1063/1.113809.
- [4] E.A. Boer, L.D. Bell, M.L. Brongersma, H.A. Atwater, M.L. Ostraat, R.C. Flagan, Charging of single Si nanocrystals by atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3133–3135. doi:10.1063/1.1371783.
- [5] X. Ou, P. Das Kanungo, R. Kögler, P. Werner, U. Gösele, W. Skorupa, X. Wang, Carrier profiling of individual si nanowires by scanning spreading resistance microscopy, *Nano Lett.* 10 (2010) 171–175. doi:10.1021/nl903228s.
- [6] P. De Wolf, M. Geva, T. Hantschel, W. Vandervorst, R.B. Bylisma, Two-dimensional carrier profiling of InP structures using scanning spreading resistance microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2155–2157. doi:10.1063/1.122408.
- [7] C.D. Bugg, P.J. King, Scanning capacitance microscopy, *J. Phys. E.* 21 (1988) 147–151. doi:10.1088/0022-3735/21/2/003.
- [8] Y. Martin, C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe, Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4723–4729. doi:10.1063/1.338807.
- [9] T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar, Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 668–673. doi:10.1063/1.347347.
- [10] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature.* 438 (2005) 197–200. doi:10.1038/nature04233.
- [11] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0.
- [12] M. Reibold, P. Paufler, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D.C. Meyer, Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre, *Nature.* 444 (2006) 286. doi:10.1038/444286a.
- [13] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *J. Cryst. Growth.* 32 (1976) 335–349. doi:10.1016/0022-0248(76)90115-9.
- [14] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature.* 363 (1993) 603–605. doi:10.1038/363603a0.
- [15] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature.* 363 (1993) 605–607. doi:10.1038/363605a0.
- [16] N.R. Wilson, J. V Macpherson, Carbon nanotube tips for atomic force microscopy., *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 483–491. doi:10.1038/nnano.2009.154.
- [17] G. Overney, W. Zhong, D. Tománek, Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules, *Zeitschrift Für Phys. D Atoms, Mol. Clust.* 27 (1993) 93–96. doi:10.1007/BF01436769.
- [18] A. Krishnan, E. Dujardin, T. Ebbesen, Young’s modulus of single-walled nanotubes,

- Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 58 (1998) 14013–14019.  
doi:10.1103/PhysRevB.58.14013.
- [19] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, Structural flexibility of carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 2089–2092. doi:10.1063/1.470966.
- [20] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2511–2514.  
doi:10.1103/PhysRevLett.76.2511.
- [21] J.P. Lu, Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1297–1300. doi:10.1103/PhysRevLett.79.1297.
- [22] E.G. Rakov, The chemistry and application of carbon nanotubes, *Russ. Chem. Rev.* 70 (2001) 827–863. doi:10.1070/RC2001v070n10ABEH000660.
- [23] H. Dai, Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1035–1044. doi:10.1021/ar0101640.
- [24] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science* (80-. ). 287 (2000) 622–625.  
doi:10.1126/science.287.5453.622.
- [25] P. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, *Science* (80-. ). 287 (2000) 1801–1804.  
doi:10.1126/science.287.5459.1801.
- [26] M. Zheng, A. Jagota, E.D. Semke, B.A. Diner, R.S. McLean, S.R. Lustig, R.E. Richardson, N.G. Tassi, DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes, *Nat. Mater.* 2 (2003) 338–342. doi:10.1038/nmat877.
- [27] M. Zheng, A. Jagota, M.S. Strano, A.P. Santos, P. Barone, S.G. Chou, B.A. Diner, M.S. Dresselhaus, R.S. McLean, G.B. Onoa, G.G. Samsonidze, E.D. Semke, M. Usrey, D.J. Watts, Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly, *Science* (80-. ). 302 (2003) 1545–1548. doi:10.1126/science.1091911.
- [28] T.A. Saleh, The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO<sub>3</sub> or a mixture of HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7746–7751. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.020.
- [29] J. Chen, Q. Chen, Q. Ma, Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes, *J. Colloid Interface Sci.* 370 (2012) 32–38.  
doi:10.1016/j.jcis.2011.12.073.
- [30] A. Hirsch, Functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 41 (2002) 1853–1859. doi:10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N.
- [31] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. De Heer, Carbon nanotubes - The route toward applications, *Science* (80-. ). 297 (2002) 787–792. doi:10.1126/science.1060928.
- [32] K. Balani, R. Anderson, T. Laha, M. Andara, J. Tercero, E. Crumpler, A. Agarwal, Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro, *Biomaterials.* 28 (2007) 618–624.  
doi:10.1016/j.biomaterials.2006.09.013.
- [33] A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato, Applications of carbon nanotubes in drug delivery, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 9 (2005) 674–679. doi:10.1016/j.cbpa.2005.10.005.
- [34] N.W.S. Kam, H. Dai, Carbon nanotubes as intracellular protein transporters: Generality and biological functionality, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6021–6026.  
doi:10.1021/ja050062v.

## Chapitre 2

# Synthèse des nanotubes et fabrication des sondes à nanotubes de carbone : l'état de l'art

### 2.1. Synthèse des nanotubes de carbone

Les propriétés théoriquement exceptionnelles des NTC ont aiguillonné les chercheurs vers le développement de nouvelles techniques de fabrication. Plus d'un millier d'articles liés à leur synthèse ont été publiés à ce jour [1]. Le but de ces développements est de rendre la fabrication plus efficace en termes de rendement et de qualité, afin notamment de réduire les coûts de production ou d'adapter la morphologie des NTC à des usages spécifiques.

Les méthodes de synthèse nécessitent toujours une source de carbone, presque toujours un catalyseur, et une source de chaleur. En fonction de la température de synthèse, deux classes de méthodes sont traditionnellement mises en évidence : les méthodes à « haute température », telles que l'arc électrique et l'ablation laser, dont la synthèse est réalisée à partir d'un précurseur solide et les méthodes à « moyenne température », telles que les approches de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou la décomposition catalytique de CO sous haute pression, dont la synthèse est réalisée à partir d'un précurseur gazeux.

Le carbone existe sous plusieurs formes (allotropes). La Figure 2.1 présente son diagramme de phase. Le graphite (hybridation  $sp^2$ ) est la forme la plus courante obtenue aux températures et pressions les plus basses (typiquement  $T \leq 2500^\circ\text{C}$  et  $P \leq 10^{10}\text{Pa}$ ). De hautes pressions ( $P \geq 10^{10}\text{Pa}$ ) sont nécessaires pour obtenir les diamants (hybridation  $sp^3$ ). A hautes températures et basses pressions, on retrouve le carbone en phase vapeur. A très hautes températures et pressions, le carbone sera en phase liquide. Autour de  $3500^\circ\text{C}$  et  $10^7\text{ Pa}$ , se trouve le domaine particulier des carbynes, des composés carbonés d'hybridation  $sp$  instables dans les conditions habituelles qui ont été découverts dans des cratères de météorites [2].

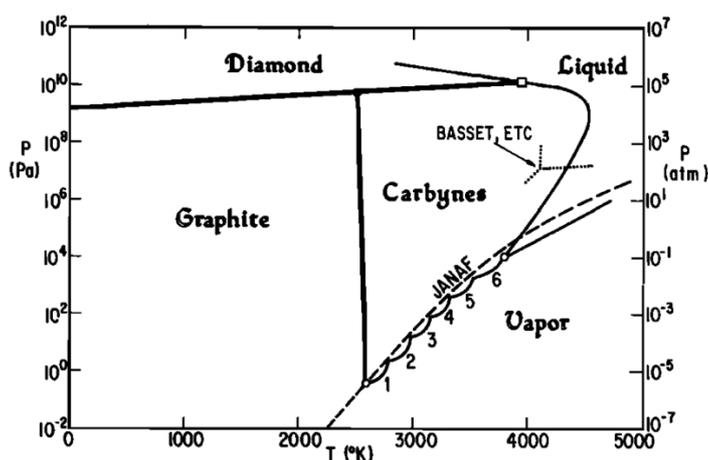


Figure 2.1 : Diagramme de phase du carbone [3]

Nous débuterons cette section avec une présentation succincte des principaux procédés de synthèse. Cette thèse étant basée sur la méthode CVD, nous présenterons plus en détail le mécanisme de croissance des NTC par cette méthode. Nous analyserons également les paramètres influençant la croissance des NTC par CVD.

### 2.1.1. Méthode de l'arc électrique

La méthode de l'arc électrique est la plus ancienne méthode de synthèse des NTC. Cette technique était à l'origine utilisée pour fabriquer des fullerènes. Iijima [4] rapporte en 1991 la production, par cette méthode, de fines aiguilles de carbone de quelques nanomètres de diamètre, qu'il baptisera NTC mono-paroi deux ans plus tard [5,6]. Une revue de cette méthode a été réalisée par Arora et Sharma [7].

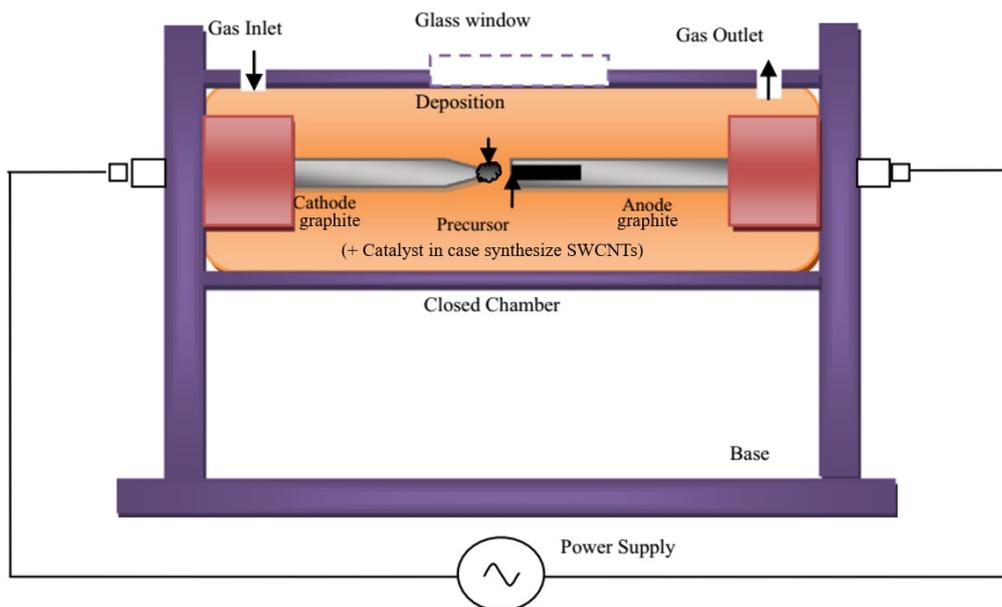


Figure 2.2 : Représentation schématique d'un réacteur à l'arc électrique [7]

Deux électrodes sont placées dans une chambre où circule un gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium sous une pression de 100 Torr environ. Un schéma de la chambre est illustré Figure 2.2. Les électrodes sont des cylindres en graphite de 5 à 10 mm de diamètre. L'anode peut éventuellement être dopée par ajout d'un catalyseur. Les deux électrodes sont polarisées à faible tension (10-30 V), puis approchées pour induire un courant d'environ 100 A dans le circuit. Les électrodes sont ensuite séparées d'environ 1 à 4 mm. Sous l'effet du champ électrique et de l'échauffement des électrodes, le gaz inerte situé entre les électrodes s'ionise, générant ainsi un plasma. Le diagramme de phase, Figure 2.1, nous indique qu'à pression atmosphérique, le carbone se vaporise vers 4000 K. La température du plasma, d'environ 4000-6000 K, est suffisante pour sublimer de petites couches de carbone de l'anode sous forme de clusters ionisés. Les ions carbonés, guidés par le champ électrique, vont diffuser vers la cathode. Un gradient de température va induire une condensation des clusters de carbone au niveau de la cathode. C'est lors de cette condensation que les NTC se forment.

Lorsque les électrodes sont en graphite pur, seuls des NTC multi-parois sont formés. Lorsqu'elles sont mélangées aux catalyseurs tels que Co, Fe ou Ni, le produit obtenu est composé de NTC mono-paroi.

Les NTC synthétisés sont généralement de bonne qualité et peuvent être obtenus en grande quantité. Le produit obtenu n'est généralement pas pur et nécessite donc des étapes de purification supplémentaires.

### 2.1.2. Méthode de l'ablation laser

Tout comme la méthode de l'arc électrique, l'ablation laser était initialement destinée à la production de fullerène et de diverses molécules métalliques. C'est en utilisant une cible

carbonée et sans métal, que Guo *et al.* ont constaté pour la première fois la formation de NTC [8].

La méthode de l'ablation laser consiste à ablater, à l'aide d'un laser généralement pulsé, une cible solide, composée de graphite éventuellement dopé avec des catalyseurs métalliques. Sous l'effet de l'irradiation, la cible est vaporisée. La réaction est réalisée dans un four où circule un gaz inerte. Le flux du gaz inerte permet d'orienter les atomes de carbone vers une zone plus froide du réacteur. Les NTC sont produits lors de la condensation du gaz carboné sur les surfaces les plus froides du réacteur, prévues pour collecter le produit.

Cette méthode permet d'obtenir des NTC multi-parois en grande quantité (70%-90%) et de bonne qualité. En adaptant la sélection des catalyseurs, des NTC mono-paroi peuvent également être synthétisés. Les deux catalyseurs les plus efficaces semblent être un mélange de Co-Ni et un mélange de Co-Pt [9]. En revanche, tout comme la méthode de l'arc électrique, les NTC obtenus sont souvent mélangés à de nombreux sous-produits carbonés. Des étapes supplémentaires de purification sont donc nécessaires. La purification tend à détériorer la qualité et la quantité du produit final.

### 2.1.3. Méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode CVD consiste à décomposer thermiquement un gaz carboné précurseur sur un catalyseur métallique (typiquement Fe, Co, Ni) généralement déposé sur un substrat. Du fait de l'utilisation de catalyseurs, on parle parfois de méthode CCVD de l'anglais *Catalytic CVD*.

Les catalyseurs sont déposés de deux façons (cf. [Figure 2.3](#)) (1) Ils peuvent être formés *in situ* par l'introduction directe d'un aérosol contenant du ferrocène dans le réacteur (phase homogène) [10]. (2) Ils peuvent être préparés indépendamment et déposés sur la surface du substrat sous forme de poudre catalytique ou de support catalytique (phase hétérogène), la croissance des nanotubes est alors localisée au niveau du dépôt du catalyseur. Notons que l'hélicité des nanotubes peut être prédéterminée par la préparation du catalyseur [11]. En fonction de la température et du catalyseur choisis, cette technique permet d'obtenir des NTC mono et/ou multi-parois.

La méthode CVD permet d'obtenir des matériaux solides avec une grande pureté. La synthèse des nanotubes par CVD est peu à peu devenue populaire dans les laboratoires. Elle bénéficie en effet de nombreux avantages : contrôle de la localisation de la croissance des nanotubes sur le substrat, sélectivité de la structure des nanotubes, possibilité d'étudier la croissance *in situ*, rendement très acceptable, flexibilité d'adaptation et coût relativement moindre. A terme, cette approche pourrait également satisfaire la demande industrielle (selon la configuration du système, la production pourrait en effet atteindre 50 kg/jour [12]).

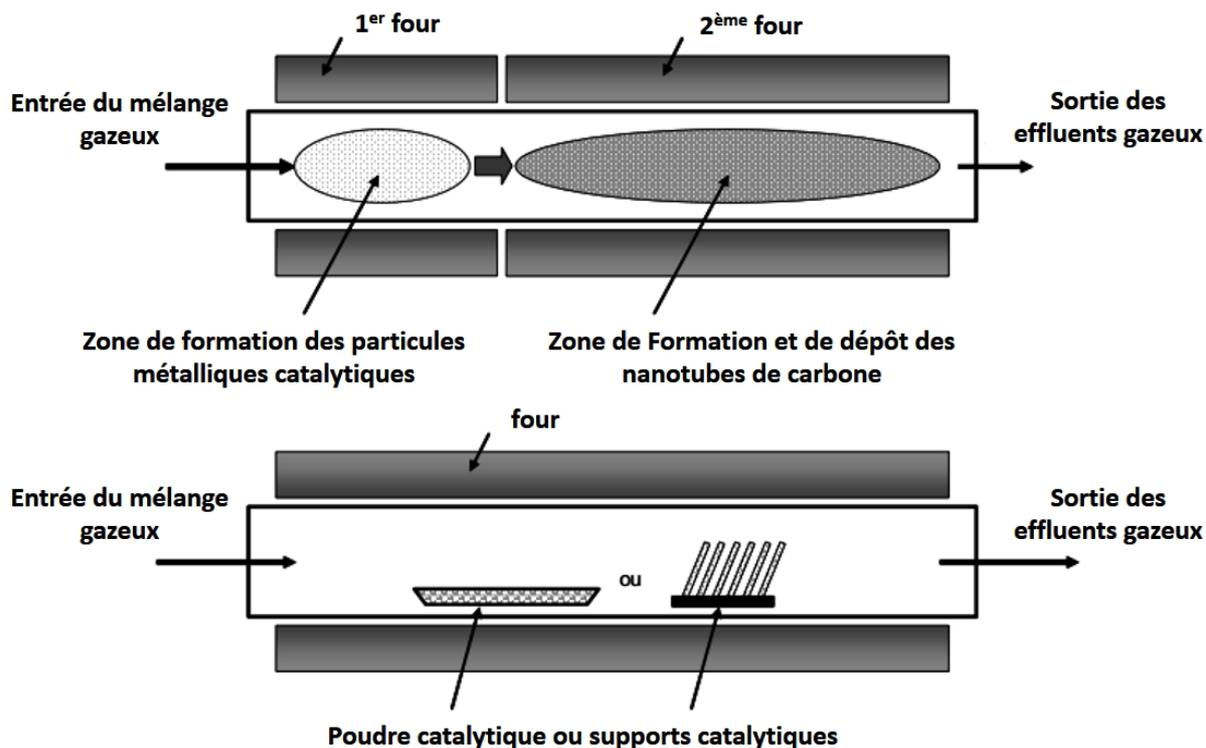
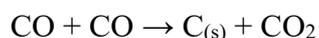


Figure 2.3 : Schéma simplifié de deux types de réacteur : haut) CCVD homogène, bas) CCVD hétérogène [13]

Nous venons de décrire l'approche classique de la méthode CVD. Plusieurs variantes ont été développées, soit afin d'optimiser le rendement, soit pour tenter d'architecturer (par exemple morphologie, hélicité, orientation) les nanotubes obtenus. Cette thèse exploite par exemple la CVD assistée par filament chaud. Cette variante intègre dans le four CVD, un petit filament de tungstène chauffé autour de 2000°C. Le filament, positionné dans le flux du gaz, participe à la décomposition du précurseur.

Une autre variante, appelée CVD assistée par plasma consiste à générer un champ électrique dans le four CVD, afin d'induire une ionisation des gaz injectés. Les électrons ainsi libérés sont suffisamment énergétiques pour participer au processus de décomposition du précurseur. Notons que la direction de croissance des nanotubes peut être orientée par le champ électrique. Cette approche est notamment utilisée pour fabriquer des nanotubes verticalement alignés.

Le procédé de décomposition sous haute pression de CO est une troisième variante du dépôt par CVD. Ce procédé, proposé par le groupe de R.E. Smalley en 1999 [14], a été baptisé HiPCO par ses auteurs, pour l'anglais *High Pressure (dismutation of) CO*. Dans l'approche CVD classique, le catalyseur est généralement déposé sur le substrat. La variante HiPCO consiste à introduire dans le four CVD, chauffé entre 800° et 1200°C, un mélange d'un gaz précurseur et d'un aérosol dont la décomposition thermique formera le catalyseur. Dans le montage initialement proposé par Nikolaev *et al.* [14], du monoxyde de carbone est utilisé comme précurseur. Le monoxyde de carbone est mélangé à du pentacarbonyle de fer ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) dont la décomposition thermique produit des composés ferreux  $\text{Fe}(\text{CO})_n$  (avec  $n=0-4$ ) qui réagissent entre eux pour former des agrégats de fer autour desquels les NTC mono-paroi vont germer. Le procédé exploite la réaction suivante (dite de Boudouard) :



L'atome de carbone libéré par la réaction participe à la synthèse des NTC. Les NTC se synthétisent sur les parois d'un tube en sortie du four. Du fait que le catalyseur puisse être injecté de façon continue dans le four et ne nécessite donc pas de dépôt préalable du catalyseur, la méthode HiPCO est adaptée à une production continue et à grande échelle. Des NTC mono-paroi ont été synthétisés à haute pression (30-50 atm) et haute température (900-1100°C), avec une production pouvant atteindre 10 g par jour [15]. Les particules métalliques représentent l'impureté principale du produit final. L'article original propose en réalité plusieurs montages alternatifs pour la réalisation de ce procédé. L'un de ces montages est présenté sur la figure ci-dessous (Figure 2.4).

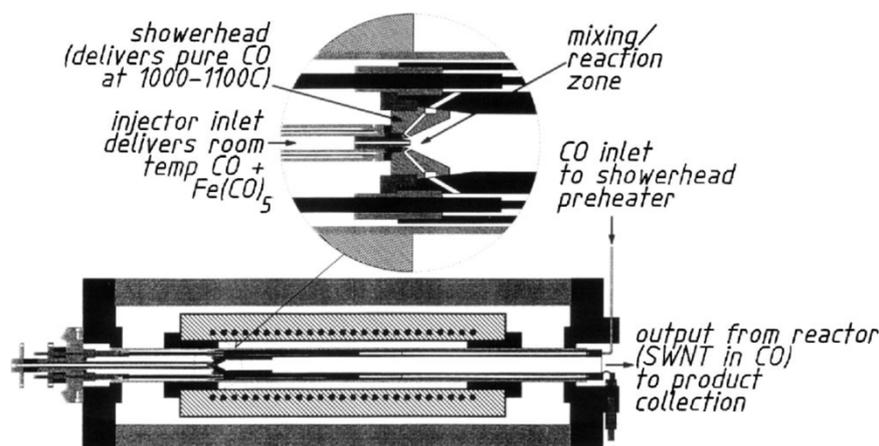


Figure 2.4 : L'une des implémentations possibles de la méthode HiPCo proposée par [15]

## 2.2. Focalisation sur la croissance de nanotubes de carbone par CVD

La synthèse de NTC mono-paroi nécessite toujours la présence d'un catalyseur. Les mono-parois peuvent être isolés ou enchevêtrés et leur diamètre varie de 0,7 à 3 nm. A partir de ces éléments, les chercheurs peuvent proposer des mécanismes de croissance de NTC mono-paroi. Dans cette partie, nous allons présenter l'état de l'art sur les mécanismes de croissance des nanotubes de carbone par la méthode CVD. Pour améliorer le contrôle de la synthèse, la compréhension du mécanisme de formation des NTC est cruciale. Or, malgré l'abondance des articles sur la synthèse de NTC, le mécanisme de croissance des nanotubes n'est pas totalement clarifié. Toutefois, quelques scénarios probables semblent se dégager.

### 2.2.1. Mécanismes généraux de croissance CVD catalytique

En 1964, Wagner et Ellis [16] décrivent un modèle pour la synthèse de « micro-filaments » de silicium à partir d'une goutte métallique et dans un four chauffé à 950°C. Ils baptisent ce modèle « Vapeur-Liquide-Solide » (VLS) en référence aux différentes phases parcourues par le précurseur jusqu'à sa cristallisation. Nous allons voir que les concepts généraux de ce modèle sont également adaptés à la croissance des NTC par méthode CVD. Ce modèle décrit une expérience dans laquelle le précurseur est fourni en phase vapeur et où un catalyseur métallique est déposé sur un substrat en silicium. Ce dispositif est similaire à la méthode CVD. D'après Wagner et Ellis, lorsque le catalyseur est chauffé à 950°C, il devient au moins partiellement liquide, le catalyseur métallique agit alors comme une éponge, captant les atomes du précurseur gazeux. Les atomes du précurseur diffusent et se thermalisent au cœur de la gouttelette métallique qui se comporte alors comme un solvant. La formation du « microf filament » se produit à la surface de la goutte métallique, par précipitation des atomes de silicium. C'est ce

processus continu d'absorption-précipitation qui génère le filament de silicium. Lors de cette synthèse, la gouttelette de catalyseur remonte par capillarité le long du cristal de silicium. En effet, le cristal obtenu soulève la goutte de catalyseur hors de son substrat. La croissance est continue jusqu'à ce que la goutte de catalyseur soit « consommée ».

En 1989, Baker [17] réalise une revue des connaissances acquises sur le mécanisme de croissance des microfilaments de carbone. Le mécanisme de croissance décrit par Baker est très similaire à celui de Wagner et Ellis [16] pour les filaments de silicium. Il apporte cependant des détails supplémentaires sur le processus d'absorption-précipitation. Baker *et al.* [18] suggèrent que la diffusion des atomes de carbone au sein de la gouttelette métallique puisse être guidée par un gradient de température au sein de la gouttelette. La partie de la gouttelette en contact directe avec le substrat serait plus froide que la demi-sphère qui est directement exposée aux atomes de carbone et qui les capturent. Sous l'effet du gradient de température, les atomes de carbone migrent de la demi-sphère du catalyseur vers la partie du catalyseur en contact avec le support. La solubilité du carbone dans un métal liquide est faible et diminue effectivement lorsque la température diminue. Le carbone serait ainsi plus prompt à se cristalliser en dessous de la nanoparticule, là où la température est la plus froide.

Un processus alternatif à la diffusion du carbone guidée par un gradient de température a été proposé par Rostrup-Nielsen et Trimm [19] : la diffusion du carbone pourrait être guidée par un gradient de concentration du carbone au sein de la nanoparticule métallique. La distribution de carbone serait ainsi plus faible à l'interface métal-NTC, là où la cristallisation du carbone en nanotube se réalise. Le carbone tendrait donc à migrer des régions les plus denses en carbone vers la zone de cristallisation.

A partir de simulations de dynamique moléculaire exploitant des potentiels interatomiques empiriques, Ding *et al.* [20] suggèrent que bien que le gradient de température puisse jouer un rôle important pour les nanoparticules les plus grosses, il n'est pas nécessaire à la cristallisation du carbone en NTC mono-paroi sur de petites nanoparticules (les catalyseurs simulés sont des agrégats allant jusqu'à 200 atomes). En effet, lors de la croissance des NTC mono-paroi, un gradient de concentration du carbone suffit à la diffusion des atomes de carbone vers leur zone de cristallisation. Ding *et al.* [21] expliquent que dans une première étape, la nanoparticule accumule des atomes de carbone jusqu'à environ 60% (= nombre d'atomes de carbone/nombre d'atomes du catalyseur) de saturation avant de les expulser et qu'ils précipitent pour former des polygones de carbone amorçant ainsi la nucléation du nanotube. Avec l'élévation du chapeau de carbone, la concentration de carbone dissout dans la nanoparticule diminue un peu jusqu'à atteindre environ 55% et reste stable durant la croissance du NTC. La vitesse de précipitation du carbone est alors équivalente à la vitesse d'absorption du carbone par la nanoparticule. Le diamètre du nanotube est à son maximum lorsqu'il est équivalent à celui de la nanoparticule.

La température de fusion du catalyseur est souvent supérieure à celle à l'intérieur du four. Il a été supposé que la petite taille des gouttelettes puisse réduire la température de fusion du catalyseur. Le catalyseur serait ainsi en phase liquide durant la croissance [22]. L'argument de Baker [17] sur la corrélation entre l'énergie d'activation de la croissance et la diffusion du carbone dans le catalyseur a pesé en faveur de l'hypothèse de la diffusion guidée par un gradient de température. Seulement, il est question ici du coefficient de diffusion dans un métal à l'état solide et non liquide [23]. Aussi, selon la nature et la taille de la gouttelette de catalyseur, plusieurs scénarios sont envisageables. Il est possible que (1) la totalité du catalyseur soit liquide, (2) la surface du catalyseur soit partiellement ou totalement liquide, mais le cœur de gouttelette solide, (3) la totalité du catalyseur soit solide, (4) le catalyseur soit dans un état intermédiaire visqueux. Dans une étude de croissance suivie par microscopie électronique à transmission *in situ*, Helveg *et al.* [24] ont montré que, durant la phase de croissance, la particule de catalyseur (nickel) peut conserver sa structure cristalline, tout en changeant de morphologie

(allongement ou contraction). Elle peut également être mobile et se déplacer vers l'apex du nanotube multi-parois, ce phénomène dépend au moins en partie de l'interaction entre la particule et le support (cf. [Figure 2.5](#)).

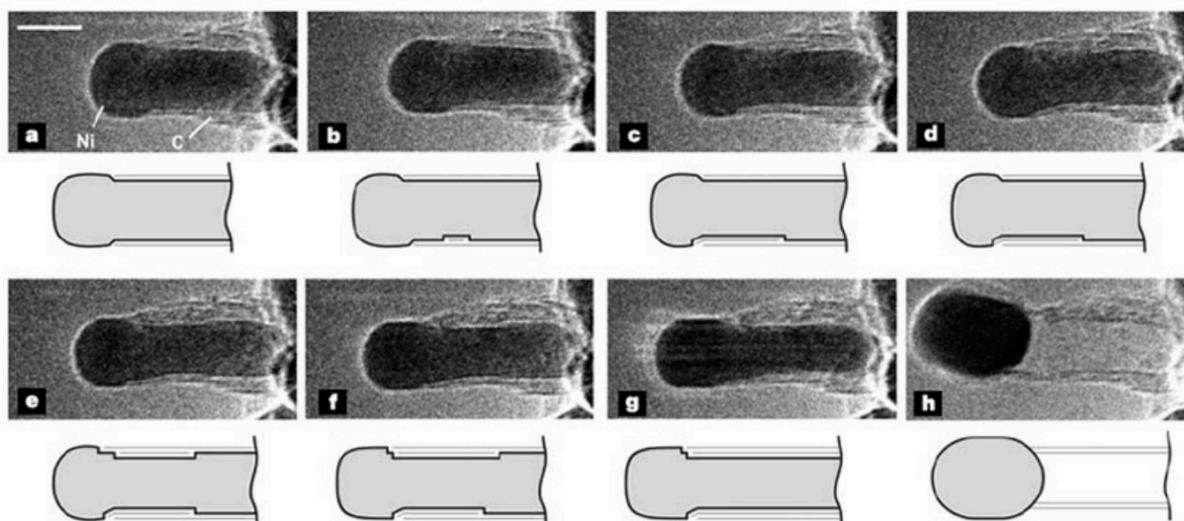


Figure 2.5 : Observation in situ de la croissance de NTC multi-paroi. La nanoparticule de nickel change de morphologie et se déplace lors de la croissance vers l'apex du nanotube [24]

Le mécanisme de croissance des nanotubes se décompose ainsi en trois étapes :

- Dissociation des liaisons du précurseur carboné entraînant la libération d'atomes de carbone à haute température,
- Diffusion des atomes de carbone vers la surface du catalyseur,
- Précipitation des atomes de carbone guidés par le catalyseur.

La précipitation du carbone peut prendre différentes formes. Deux familles de structure sont observées :

- Formation de couches de graphène en oignon par liaison  $sp^2$  autour de la nanoparticule métallique, formant des nanocages [25,26] ([Figure 2.6](#)), entravant la croissance des NTC
- Formation de germes de nanotubes.

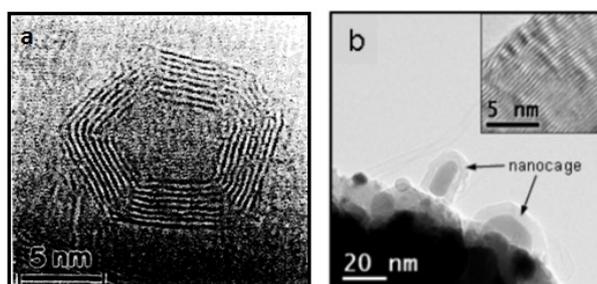


Figure 2.6 : Images MET de nano-cages [25,26] : la nanoparticule est enveloppée par une structure carbonée, le nanotube ne peut plus croître

L'observation des nanotubes obtenus par CCVD sous microscopie électronique montre que les nanotubes de carbone croissent selon deux modes : « base growth » (où la nanoparticule de catalyseur reste sur le support, à la base du nanotube, durant la croissance, ce mode de croissance étant plus fréquent pour les nanotubes mono-paroi) et « tip growth » (où le nanotube

adhère au support et pousse le catalyseur à son extrémité en croissance, ce mode de croissance étant plus fréquent pour les NTC multi-parois) (Figure 2.7).

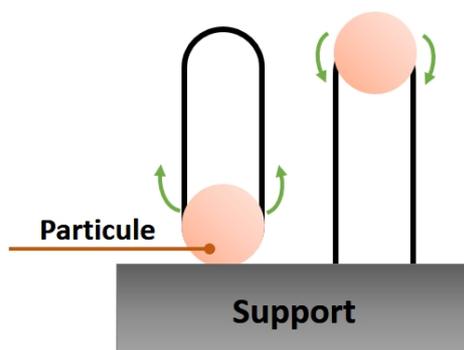


Figure 2.7 : Modes de croissance des nanotubes : base-growth (gauche) et tip-growth (droite)

Généralement, les nanotubes obtenus par méthode CVD sont désordonnés, ils ont tendance à s'allonger sur la surface du substrat et à s'enchevêtrer entre eux. D'après les observations TEM, lorsque la nanoparticule est large (5-20 nm), les NTC sont le plus souvent enchevêtrés. Les nanoparticules plus petites (~1 nm) tendent à former des NTC mono-paroi dont le diamètre est souvent équivalent à celui de la nanoparticule. Si la densité des nanotubes est importante ou si la croissance CVD est assistée par plasma, l'orientation des NTC peut être contrôlée [27–29].

### Conclusion :

Les adaptations successives du modèle VLS ont permis de faire émerger les grandes étapes du mécanisme de croissance des NTC par méthode CCVD. Toutefois, des incertitudes demeurent quant aux détails de ces différentes étapes : état physique de la nanoparticule, conditions différenciant la germination des nanotubes de la formation de nanocages, etc. Les simulations nous offrent un aperçu du mécanisme dynamique de la formation des NTC, mais se limitent toutefois à une centaine d'atomes pour la gouttelette de catalyseur. Par ailleurs, la croissance des nanotubes par la méthode CCVD requiert l'ajustement de nombreux paramètres : nature du catalyseur, du précurseur carboné et du support ; température de synthèse ; temps de synthèse ; etc. Dans ces conditions, le contrôle de la structure du nanotube synthétisé reste difficile.

### 2.2.2. Paramètres influençant la croissance par la méthode CVD

Au sein du réacteur CCVD, de nombreux paramètres influencent la croissance des nanotubes. Dans cette section, nous allons énumérer ces différents paramètres.

#### Les gaz

Les gaz précurseurs  $C_xH_y$  les plus couramment utilisés sont :

- Hydrocarbures linéaires :  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ , ou  $C_2H_6$ , etc. (en phase vapeur [30,31] ou phase liquide [10])
- Hydrocarbures aromatiques :  $C_6H_6$  [32],  $C_8H_{10}$  [33], etc.
- Alcools [34],
- Monoxyde de carbone CO [35].

Notons que le choix du précurseur dépend de la température de synthèse. En effet, si le gaz se décompose à une température trop faible par rapport à la température de croissance, cela peut

entraîner la formation de carbone non-structuré qui empêche la croissance des NTC. Le méthane et le monoxyde de carbone restent stables jusqu'à 700°C, tandis que les autres gaz peuvent se décomposer facilement à une température inférieure à 700°C. Du fait de leur stabilité à « basses » températures, le CH<sub>4</sub> et le CO sont généralement choisis pour la croissance de NTC mono-paroi à des températures supérieures à 700°C. La première synthèse [35] de NTC mono-parois a utilisé du monoxyde de carbone à 1200°C et des particules de molybdène de quelque nanomètre de diamètre comme catalyseurs. Le diamètre moyen des mono-parois obtenus est situé entre 1 et 5 nm.

En utilisant l'éthanol et du Fe-Co-zéolite comme catalyseur, Maruyama *et al.* [34] ont obtenu des mono-parois purs à une température comprise entre 700 et 800°C. Les auteurs ont également pu obtenir des NTC mono-parois à 550°C en utilisant du méthanol comme gaz précurseur. L'équipe a mis en évidence un effet de gravure du carbone amorphe par les radicaux hydroxyles libérés lors de la décomposition des molécules d'alcool. La réaction entre les radicaux OH et les radicaux libres du carbone amorphe forme du CO qui s'évapore. Les germes de carbone amorphe sont ainsi éliminés efficacement. L'éthanol est également utilisé comme précurseur pour produire des NTC verticalement alignés [36]. La présence d'oxygène dans le gaz précurseur influence fortement la croissance. En effet, il détermine le taux d'humidité ainsi que l'interaction entre les espèces présentes dans le réacteur. En ajoutant de la vapeur d'eau dans le réacteur, Hata *et al.* [37] ont produit une forêt de NTC verticalement alignés de 2,5 mm de hauteur. Yamada *et al.* [38] expliquent que les molécules d'eau jouent un rôle protecteur contre le revêtement de carbone amorphe sur les particules de catalyseur.

La nature du gaz précurseur peut influencer le mécanisme de croissance des nanotubes car elle impacte la nature des produits de décomposition. Cependant, il est difficile d'observer l'influence seule des gaz précurseurs sur la croissance des NTC. En effet, un changement de précurseur peut impliquer un réajustement de la condition optimale pour la croissance. Les rares études concernant l'influence du précurseur indiquent que le changement du gaz peut induire un changement de morphologie [39] ou de taille (diamètre, longueur) [40] des nanotubes obtenus.

Un second gaz "additif" est souvent introduit dans le four (typiquement H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub>). Il est généralement mélangé au gaz précurseur lors de l'introduction dans le four. Mais il peut alternativement remplacer le gaz porteur (généralement de l'argon). Ces gaz sont généralement exploités pour leur effet de gravure du carbone amorphe. Une accumulation de carbone amorphe peut empoisonner les particules de catalyseur. L'ajout d'un gaz "additif" permet d'augmenter le rendement de synthèse et la pureté des nanotubes [41–43].

Des nombreux articles ont été publiés sur l'influence de catalyseur ou la variation de température pour la synthèse des nanotubes. Mais le nombre d'articles discute sur l'influence de la pression dans l'enceinte du réacteur est très limité. Pour les précurseurs carbonés sous forme gazeuse, le flux de gaz et la pression dans le réacteur sont généralement contrôlés par une pompe primaire. Contrairement au diamant qui se forme à très haute pression, la formation des nanotubes de carbone demande une pression suffisamment élevée. L'optimisation de la synthèse des nanotubes par arc électrique a été réalisée à une pression de 400 à 600 mbar [44]. La pression mesurée lors de la synthèse par ablation laser est à l'ordre de 60 à 600 mbar. Le meilleur rendement est obtenu autour de 250-500 mbar [45]. Généralement, la synthèse des nanotubes par la méthode CVD est réalisée sous une pression atmosphérique en utilisant une quantité d'hydrogène en excès [35,46]. Récemment, la plupart des articles utilise la procédure CCVD d'obtention des nanotubes à basse pression. Concrètement, Kasumov et ses collègues ont obtenu une bonne quantité de nanotubes synthétisés à 5 mbar avec de l'acétylène [47]. Un tapis très dense de nanotubes mono-parois verticalement alignés est synthétisé sous la pression de 25 mbar avec un catalyseur de fer [48]. L'influence de la pression sur le nombre et la qualité

de nanotube est également étudiée [49]. A 0,8 mbar, les nanotubes sont fins. Plus la pression augmente, plus le nombre de nanotubes augmente et la structure des nanotubes évolue vers une forme de bambou.

### Les catalyseurs et substrats

Le catalyseur est un facteur essentiel dans la croissance des NTC par méthode CVD catalytique. La préparation du catalyseur peut notamment conduire à une sélectivité du type de nanotube (mono-paroi, bi-paroi ou multi-paroi) via la taille de la particule de catalyseur [50], et de la chiralité des NTC [11]. Les particules de catalyseur peuvent être obtenues de différentes manières :

- Voie physique : un film mince du métal choisi comme catalyseur est déposé sur un substrat par pulvérisation cathodique ou évaporation sous ultravide. Le substrat est soumis à l'étape de « recuit ». Sous l'effet de la chaleur, le film mince se réorganise puis forme des particules. La taille des particules dépend de l'épaisseur du film mince et de la température de recuit.
- Voie chimique : le catalyseur est préparé en solution. La matière première peut être un sel ou des composés organométalliques. Les produits finaux se présentent généralement sous forme d'une poudre après calcination.
- Voie aérosol : ce type de catalyseur est utilisé dans la méthode HiPCO. Dans ce cas, le catalyseur est directement injecté sous forme vapeur dans l'enceinte du réacteur.

Les catalyseurs peuvent être déposés sur un substrat qui peut être en quartz [35], en silicium [31], en métal [51,52].

Pour synthétiser les nanotubes par CCVD, nous cherchons à optimiser deux paramètres liés au catalyseur : la carburation des nanoparticules de métal et la diffusion du carbone dans la particule. Jourdain et Bichara [23] ont ainsi résumé les quatre rôles du catalyseur dans la synthèse des NTC mono-paroi par CCVD :

- 1) Le catalyseur participe à la dissociation du précurseur,
- 2) Le catalyseur est le milieu de diffusion des atomes de carbone, de leur interaction mutuelle et de la cristallisation,
- 3) La surface de la nanoparticule de catalyseur est le support de la nucléation et de la croissance des nanotubes,
- 4) Les catalyseurs maintiennent les sites actifs de prolongation des capsules  $sp^2$ .

Bien que la chaleur du four CVD et du filament chaud permet d'amorcer la dissociation du précurseur  $C_xH_y$ , c'est dans la nanoparticule du catalyseur que celle-ci est finalisée. Au sein de la nanoparticule, le carbone se cristallise suite à une série de réactions :

1. Absorption :  $C_xH_y + * \rightarrow C_xH_y^*$ , où \* caractérise un site libre d'absorption
2. Dissociation :  $C_xH_y^* + x * \rightarrow xC^* + yH^*$ , caractérisée par l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction
3. Désorption du carbone :  $nC^* \rightarrow C_n^* \rightarrow C_n$ , caractérisée par l'énergie de liaison  $\Delta E$  entre le métal et le carbone
4. Désorption de l'hydrogène :  $2H^* \rightarrow H_2 + 2*$

En utilisant l'analyse de Bligaard *et al.* [53], Robertson établit que le taux de réaction globale  $R$  peut être approximé comme

$$R \propto \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{\left(1 + A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right)^2}$$

où  $A$  est une constante. Norskov *et al.* [54,55] ont mis en évidence que pour plusieurs couples hydrocarbures-métaux de transitions,  $E_a$  et  $\Delta E$  sont linéairement dépendants ( $E_a = a\Delta E + b$ ).  $R$  peut donc s'exprimer en fonction de l'une ou l'autre de ces énergies, décrivant ainsi une courbe dite de « volcan » caractéristique des catalyseurs hétérogènes [56]. En s'appuyant sur le travail de Hammer *et al.* [54], Robertson estime que  $\Delta E$  varie en fonction de l'énergie de l'orbitale  $d$ ,  $E_d$  du métal considéré. Cette analyse permet ainsi à Robertson d'interpréter qualitativement le rendement d'un catalyseur métallique en fonction de  $E_d$ .

D'après l'analyse de Robertson [57], en se déplaçant de gauche à droite à travers les métaux de transition du tableau périodique des éléments, les métaux de transition précoces (tels que Ti, Zr, Hf) sont considérés comme de mauvais catalyseurs. En effet, ils forment des carbures trop fortement liés. Le précurseur  $C_xH_y$  est fortement absorbé par la surface du catalyseur, mais le carbone produit n'est jamais désorbé. Les sites d'absorption deviennent rapidement saturés par le carbone. Les sites disponibles pour la réaction se raréfient et la réaction est bloquée. Les liaisons Ti-C ne se cassant pas, les NTC ne se forment pas.

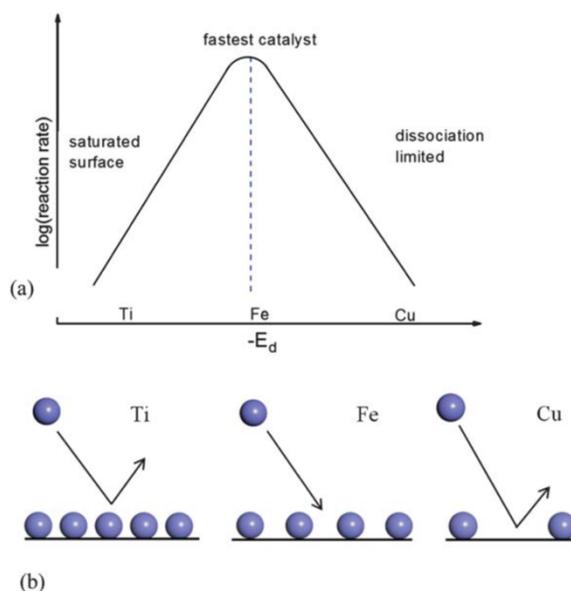


Figure 2.8 : Analyse qualitative de la relation entre l'énergie de l'orbitale  $d$  du catalyseur et son rendement [57]

En revanche, les métaux nobles à droite de la série, comme Cu ou Au, n'absorbent que faiblement le précurseur. La durée de vie de  $C_xH_y$  au sein de la nanoparticule est ainsi trop faible de sorte que  $C_xH_y$  est susceptible de se désorber avant de se dissocier. Pour les catalyseurs métalliques intermédiaires (proche du Fe), le précurseur est absorbé par la surface du catalyseur et se dissocie facilement. Les liaisons entre le métal et le carbone n'étant pas trop fortes, le nanotube peut se former. D'après Robertson, pour ces métaux intermédiaires, la vitesse de réaction est suffisamment rapide pour que la diffusion devienne l'étape limitante. Il a été constaté que le mélange de catalyseurs principaux (Fe, Ni, Co) ou d'un catalyseur principal avec d'autres métaux (Mo,  $Al_2O_3$ , Ru, Ti, etc), permet d'accroître l'efficacité de la croissance des NTC mono-paroi [1]. Notons qu'alternativement aux catalyseurs cités précédemment,

d'autres composés (diamant [58], ferritine [59], polyoxométallate [60], etc.) sont également utilisés comme catalyseur lors de la synthèse des NTC mono-paroi.

Nous avons mentionné plus hauts les quatre rôles principaux du catalyseur. C'est au sein de celui-ci que la cristallisation du carbone a lieu. Il est donc naturel de penser que le catalyseur puisse jouer un rôle sur la structure des nanotubes. Chiang et Sankaran [61] ont ainsi montré que la chiralité des NTC mono-paroi varie en fonction de la composition du catalyseur utilisé. Dans cette étude, les auteurs ont fait varier la quantité de nickel et de fer d'un composé  $Ni_xFe_{1-x}$ , tout en conservant la taille de la particule finale. Les NTC mono-paroi ont été synthétisés à partir d'une poudre de bi-catalyseur par un procédé de synthèse en phase gazeuse aidée par un plasma. La variation de la composition des nanoparticules de catalyseur implique un changement de structure des nanoparticules qui, à son tour, implique un changement de chiralité des NTC mono-paroi synthétisés. La structure des nanotubes peut ainsi être sélectionnée par la préparation des particules de catalyseur.

Dans sa version originelle, la méthode CCVD ne permet pas de sélectionner une structure donnée de NTC. L'approche proposée par Yang *et al.* [60] est de pré-construire la structure des nanocristaux du catalyseur avant la synthèse par CCVD, et ce afin de sélectionner les NTC mono-paroi. Le contrôle structurel des clusters de nanocristaux d'alliage de W-Co permet d'obtenir plus de 92% de nanotubes mono-paroi (12,6). Le catalyseur utilisé est un alliage de  $W_{39}Co_6O_x$ . Le catalyseur est déposé sur un substrat de  $SiO_2/Si$  puis utilisé pour la croissance des nanotubes sous une vapeur d'éthanol.

Lorsque le catalyseur est déposé sur un substrat métallique, le substrat peut jouer le rôle de deuxième ou troisième catalyseur [62]. L'interaction entre les catalyseurs et les matériaux du substrat est complexe et variable. Le choix du support est extrêmement critique pour la synthèse. Chai *et al.* ont étudié l'influence des substrats sur la croissance des nanotubes. Plusieurs matériaux ont été choisis pour y déposer un catalyseur de CoO [63]. Les auteurs ont choisi le méthane comme précurseur et réalisé la synthèse à 700°C. Le rendement de la synthèse en fonction de la nature du substrat est le suivant (du plus efficace au moins efficace) :  $Al_2O_3 > CeO_2 > \text{zéolite} > SiO_2 > TiO_2 > CaCO_3 > MgO$ . Cet ordre est susceptible d'évoluer en fonction du catalyseur utilisé.

Su *et al.* [64] ont montré que la structure du substrat en silicium peut guider l'orientation du nanotube. Par exemple, les NTC poussent préférentiellement selon deux directions perpendiculaires sur le substrat en silicium (100). Tandis que sur la surface Si (111), les NTC croissent selon trois directions séparées de 60° chacune [64]. Sur le support de MgO (001), les nanotubes ont tendance à croître parallèlement au substrat selon deux directions (110) et ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) [65]. En outre, l'épaisseur de substrat métallique peut influencer le rendement de la croissance. Cependant, ce phénomène est controversé [66].

## Température

Selon les conditions de l'expérimentation, le four doit être porté à une température comprise entre 350°C [31] et 1200°C [1]. Afin d'éviter l'obtention de carbone amorphe, il est nécessaire d'ajuster la température en fonction de la nature du catalyseur et du gaz carboné. En faisant varier la température de 900°C à 950°C durant la croissance de NTC sur un catalyseur Fe ou Co et en utilisant de l'éthanol comme précurseur, Yao *et al.* [67] ont mis en évidence que le diamètre du nanotube diminue lorsque la température augmente et inversement augmente lorsque la température diminue. Le changement de diamètre du mono-paroi entraîne un changement de sa chiralité et éventuellement de ses propriétés électriques.

## 2.3. Développement de la sonde à nanotube de carbone

Le développement de la microscopie à force atomique (AFM) au cours des 25 dernières années a eu un impact majeur sur les nanosciences et en science des surfaces, ainsi que dans différents domaines de la biologie. L'AFM est devenu un outil régulier d'imagerie et de caractérisation des surfaces à l'échelle nanométrique. Suite à la découverte des nanotubes de carbone, les scientifiques ont mis en évidence de nombreuses propriétés de ce matériau à l'échelle nanométrique dont des applications potentielles ont été présentées dans le chapitre 1. Dans cette partie, nous allons présenter une énième application des nanotubes : les sondes à nanotubes de carbone pour la caractérisation des matériaux par AFM. Dans un premier temps, l'histoire de l'invention des sondes à nanotubes et leurs avantages seront présentés. Ensuite, nous décrirons les méthodes de fabrication des sondes à nanotubes au laboratoire CBMN. La dernière partie se focalisera sur le protocole développé au cours de cette thèse pour la fabrication des sondes à nanotube mono-paroi par dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud.

### 2.3.1. Historique

#### 2.3.1.1. Âge d'or

Les propriétés des NTC discutées précédemment ont inspiré en 1996 un article pionnier de Dai *et al.* [68] proposant de les utiliser comme sondes pour l'AFM, en remplacement des sondes traditionnelles en silicium. L'idée consiste à prolonger la pointe silicium d'un NTC qui fera office de sonde. En effet, les auteurs argumentent que les propriétés mécaniques des NTC confèrent aux sondes à nanotube une résistance supérieure aux sondes en silicium conventionnelles. Par ailleurs, le haut rapport d'aspect des sondes à nanotube permet de scanner des échantillons exhibant des creux profonds, tout en améliorant la résolution, comme les auteurs le démontreront en scannant un motif de plots rectangulaires périodiques séparés de 0,5  $\mu\text{m}$  et d'une hauteur de 1  $\mu\text{m}$ . Les images obtenues démontrent clairement l'artefact généré par la largeur de la sonde silicium ainsi que le gain de résolution obtenu par la sonde à nanotube. Notons que les sondes à NTC peuvent également être utilisées pour la microscopie à effet tunnel.

Pour fabriquer cette nouvelle génération de sondes, les auteurs ont utilisé des nanotubes multi-parois synthétisés par la méthode de l'arc électrique. Ils ont sélectionné puis collé, sur la pointe en silicium et sous microscopie optique, un unique nanotube à l'aide d'une colle acrylique de 1 à 10 nm d'épaisseur. La [Figure 2.9](#) est une image MEB de la sonde obtenue. On y distingue le nanotube d'une longueur d'environ 6  $\mu\text{m}$  et de 5 nm de diamètre.

Suite à la publication de Dai *et al.* [68], un grand nombre de publications se sont enthousiasmées des applications potentielles que les sondes à NTC peuvent offrir. En effet, les sondes NTC permettent d'améliorer considérablement la résolution de l'imagerie [69] par rapport aux sondes traditionnelles, et ce même avec des échantillons organiques [70]. Les sondes NTC sont hydrophobes, ce qui permet de diminuer les effets capillaires causés par les couches d'eau à la surface de l'échantillon. La flexibilité des NTC leur confère une durée de vie prolongée par rapport aux sondes Si [70]. Par ailleurs, ces nouvelles sondes tendent aussi à mieux préserver la qualité de l'échantillon, et ce, même après plusieurs balayages. Très tôt, ces sondes ont été utilisées pour réaliser des acquisitions d'échantillons de structure complexe [71] et biologiques [72].

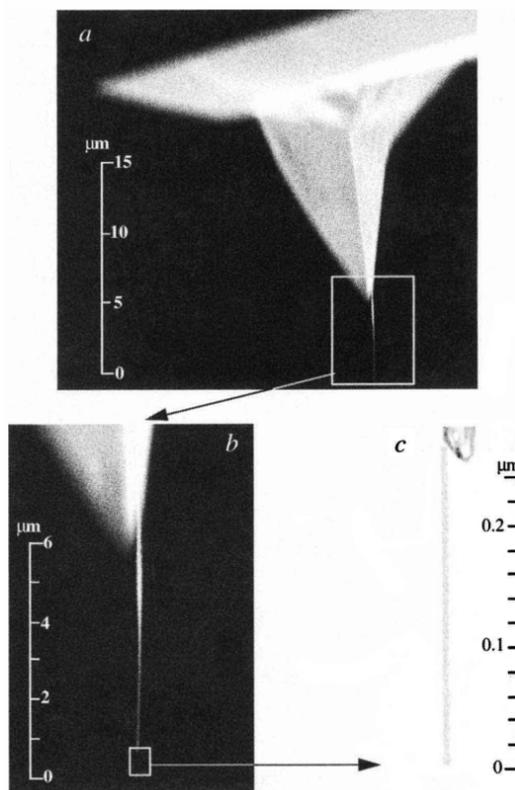


Figure 2.9 : Première sonde à nanotube de carbone en 1996 [68].  
Image acquise par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les sondes à nanotube sont non seulement un outil d'imagerie mais aussi de détection. L'équipe de Lieber [73] a démontré que la sonde à NTC pouvait servir de détecteur chimique ou biologique. L'idée est de fonctionnaliser le nanotube par un composé qui servira de sonde biologique. Cette fonctionnalisation est amorcée par l'ajout à l'extrémité ouverte du nanotube d'un groupe carboxyle (-COOH). Le groupe carboxyle interagit avec une amine secondaire pour former un amide primaire pouvant éventuellement servir de support à l'ajout de molécules d'intérêt biologique, tels que des acides aminés. Les auteurs ont prolongé l'amide primaire avec une biotine. Cette extension de la sonde à NTC est utilisée pour étudier l'interaction entre la biotine et des streptavidines présentes dans l'échantillon. Cette approche permet aussi de détecter et de cartographier des protéines spécifiques pour peu que l'extension présente une affinité particulière avec le composé recherché.

Les sondes NTC sont également appliquées en lithographie. Par exemple, Dai, Franklin et Han [74] ont utilisé une sonde à nanotube en mode tapping sur une surface Si-H afin de graver des structures prédéfinies. Notons que la taille du NTC peut être ajustée afin d'augmenter sa rigidité et d'obtenir la qualité souhaitée. Les sondes NTC sont plus solides et par conséquent s'usent moins que les sondes conventionnelles.

Les développements pionniers de Dai étaient notablement limités par la résolution de la microscopie optique. Afin de mieux visualiser le site de greffage, ainsi que l'orientation des sondes NTC, Nishijima *et al.* [72] ont réalisé la greffe sous microscopie électronique à balayage (MEB). Autre point novateur, au lieu de coller le NTC, ils l'ont soudé sur la pointe silicium en faisant passer un courant électrique continu entre ces deux éléments. Leur méthode permet de mieux contrôler le choix du site de greffage et de visualiser la greffe in-situ. Suite à cette expérience, Stevens *et al.* ont développé un système dit de « micro-soudure » pour améliorer la manipulation des nanotubes multi-parois lors de la greffe [75].

En 2001, Hafner *et al.* ont proposé une méthode non-directe [76] de fabrication, la méthode « pick-up ». Celle-ci consiste à faire croître des nanotubes verticalement alignés sur un wafer de silicium. Une couche d'adhésif Loctite 3105 est déposée sur une pointe silicium qui est ensuite utilisée pour réaliser une acquisition AFM du wafer sur lequel les nanotubes ont poussé. Ceux-ci doivent être suffisamment dispersés. Lors du balayage de la surface, un nanotube va se coller à l'extrémité de la pointe et être arraché du wafer. La colle adhésive est ensuite solidifiée sous lumière UV. La sonde est ensuite caractérisée par MEB et MET. Les sondes à nanotube obtenues sont courtes, entre 20 et 30 nm, et d'un diamètre moyen compris entre 1 et 4 nm. En revanche, le point faible de cette méthode est le contrôle de l'orientation.

Une alternative à la méthode de greffage consiste à faire croître le nanotube directement sur la pointe en silicium. On parle alors de synthèse directe. La méthode de synthèse directe est proposée et appliquée la première fois par J. H. Hafner *et al.* [77–79], et permet de sauter nombre d'étapes, tout en parallélisant la fabrication des sondes nanotubes grâce à la méthode CVD. Dans un premier article [77], ils ont réalisé une croissance de nanotubes multi-parois sur les pointes AFM. Dans un second article [78], les auteurs démontrent qu'il est possible de sélectionner le type de nanotube à croître (multi-paroi ou mono-paroi) en fonction des paramètres de la synthèse. La croissance nécessitant l'emploi d'un catalyseur, les auteurs choisissent d'utiliser un bicatalyseur Fe-Mo qui permet d'amorcer la croissance. La source de carbone utilisé est un gaz d'éthylène. Lors de sa croissance, le nanotube est maintenu à la surface de la pointe grâce à une force attractive [80] et son orientation suit généralement celle de la pointe jusqu'à son extrémité. Le nanotube qui dépasse de la pointe en silicium peut alors être utilisé comme sonde AFM. Dans leur troisième article [79], les auteurs proposent d'altérer la surface de l'extrémité des pointes silicium, afin d'y creuser des nanopores de 50 à 100 nm dans lesquels les nanotubes pourront croître. Le but de cette technique est de sélectionner l'orientation des nanotubes en guidant mécaniquement leur croissance. Pour se faire, l'apex des pointes silicium est dans un premier temps abrasé par frottement avec un diamant afin d'obtenir une extrémité plane de 1 à 5  $\mu\text{m}^2$  de surface. Les pointes sont ensuite trempées dans une solution corrosive d'acide fluorhydrique et d'hydroxyde de potassium, formant ainsi des pores de 1  $\mu\text{m}$  de profondeur. Les pointes sont rincées à l'éthanol et séchées. Puis un catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$  est déposé directement dans les pores. Les nanotubes sont ensuite synthétisés à partir d'un mélange gazeux d'éthylène et d'hydrogène à 750°C par méthode CVD. Les nanotubes sont enfin caractérisés par MEB et MET. Les auteurs notent que la caractérisation sous microscopie à émission de champ tend à raccourcir les nanotubes.

### 2.3.1.2. Tournant

Bien que les sondes à nanotube soient prometteuses, dès leurs premiers développements, plusieurs auteurs ont mis en évidence une série de difficultés à surmonter pour leur fabrication et leur utilisation. Les méthodes de Dai [68], Nishijima [72] et Stevens [75] sont très efficaces et satisfont une partie des demandes des sondes à nanotube. Cependant ces méthodes sont encore limitées à cause de la résolution du système d'observation pour contrôler la qualité des sondes. L'inconvénient de la méthode « pick-up » [76] vient de son faible contrôle de l'orientation des nanotubes par rapport à la pointe. Cette méthode ne peut pas être réalisée en milieu humide. Tous ces procédés de collage mécanique concernent des NTC multi-paroi qui constituent des sondes robustes mais dont le diamètre d'au moins 50 nm entraîne une faible résolution d'imagerie. De plus, le temps de manipulation nécessaire à chaque pointe n'est pas compatible avec une fabrication industrielle. La croissance directe [77–79], bien qu'étant une méthode potentiellement prometteuse permettant de paralléliser la fabrication des sondes NTC à partir d'un « wafer de pointes » (375 pointes Si déposées sur un support) [81], souffre d'un rendement par pointe très faible. De nombreux paramètres entrent en compte dans cette

méthode et impactent la qualité des sondes à nanotube. En 2004, Wade *et al.* [82] réalisent une vaste étude sur la corrélation entre la morphologie des NTC sur la pointe Si et la résolution de l'acquisition. Ils listent aussi les inconvénients de chacune des méthodes de fabrication des sondes NTC. Toutes les méthodes de fabrication peuvent notamment produire un faisceau de nanotubes enchevêtrés à l'extrémité de la pointe Si. Plusieurs nanotubes entrent alors en contact avec la surface, ce qui produit des artefacts sur l'image AFM.

S'ajoute aux difficultés de fabrication l'interprétation complexe du signal de réponse mécanique du nanotube en interaction avec la surface, les résultats variant d'une sonde à NTC à l'autre en fonction des paramètres de longueur, de diamètre, de l'orientation du nanotube par rapport à l'axe de la pointe, du nombre de parois du nanotube.

Les méthodes de synthèse discutées précédemment ne permettent pas d'aligner parfaitement les nanotubes avec l'axe de la pointe silicium. Idéalement, le nanotube doit être perpendiculaire avec la surface. Un léger défaut d'orientation peut entraîner une courbure du nanotube lors du scan d'un échantillon. En effet, lorsque le nanotube est trop souple, celui-ci tend à se courber et s'allonger sur la surface de l'échantillon, générant ainsi des artefacts lors de l'acquisition. Il peut alors être intéressant d'augmenter la raideur du nanotube. Snow *et al.* [83] ont étudié l'influence de l'angle vertical du nanotube par rapport à l'axe normal à la surface sur la stabilité d'imagerie. Ils ont constaté qu'un nanotube court avec un angle faible (inférieur à 20°) permet une acquisition stable sans repliement du NTC si l'amplitude de vibration du levier AFM demeure faible. Solares *et al.* [84] ont modélisé la réponse mécanique des NTC lors d'une acquisition. Ils se sont particulièrement intéressés à la raideur des NTC en fonction de l'angle entre l'axe du NTC et celui de la pointe Si. Ils confirment numériquement la baisse de résolution qu'implique le défaut d'orientation du NTC. Notons que d'après leur simulation, la force d'adhésion entre le NTC et un échantillon est inférieure à celle entre la pointe Si et l'échantillon, cela étant dû à la différence de surface des sondes exposée à l'échantillon. Les auteurs proposent un design de sonde à NTC coudé. D'après les auteurs, la partie haute du coude permet de moduler la raideur de la sonde et la partie basse, étant à la verticale, permet d'assurer la meilleure résolution possible pour l'imagerie. Cependant, comme le font remarquer les auteurs, il est aujourd'hui extrêmement difficile d'arriver à un tel niveau de maîtrise lors de la conception des NTC. Entre autres méthodes, les auteurs proposent d'utiliser une déposition en phase vapeur assistée par plasma. Le champ électrique permettant de guider la croissance des NTC. En 2008, Xu *et al.* [85] proposent d'utiliser une sonde ionique focalisée (FIB) afin d'ajuster à la fois l'orientation et la longueur des NTC ainsi que la forme de leur extrémité. Le raccourcissement des NTC est effectué avec une précision de 30 nm. Ils observent que leur méthode d'ajustement permet d'obtenir, une fois raccourcis, des NTC fermés à l'extrémité par une demi-sphère de fullerène.

L'incompatibilité entre longueur et raideur en flexion explique la difficulté d'utiliser une sonde à nanotube à haut rapport d'aspect pour imager des trous ou des surfaces très rugueuses [83]. Dans une publication détaillée sur la fabrication des sondes à NTC mono-paroi, Edgeworth *et al.* [86] ont observé que les NTC suivent la surface pyramidale puis sortent du sommet pour former une sonde. Mais ensuite, si la partie émergente du NTC dépasse 1 à 2 µm, elle devient flexible et mobile, elle risque alors fortement d'être attirée à nouveau vers la surface de la pointe Si. Le NTC forme alors une boucle.

Pour augmenter la raideur tout en conservant un fort rapport d'aspect, Akita *et al.* [87] ont utilisé un faisceau de NTC, composés de trois NTC accolés constituant une base rigide de 600 nm de longueur pour 14,5 nm de rayon. L'un des trois NTC est plus long que les autres et dépasse ainsi de la base du faisceau, sur une longueur de 50 nm. Ce nanotube d'environ 5 nm de rayon permet de conserver une bonne résolution. Le dispositif est utilisé pour imager les alvéoles d'un DVD profondes de 140 nm. Le diamètre apparent des trous est supérieur à celui

obtenu avec une pointe Si. En comparaison, l'image obtenue avec une sonde à NTC individuel présente des instabilités au niveau des parois des alvéoles du fait des interactions capillaires ou électrostatiques avec le NTC.

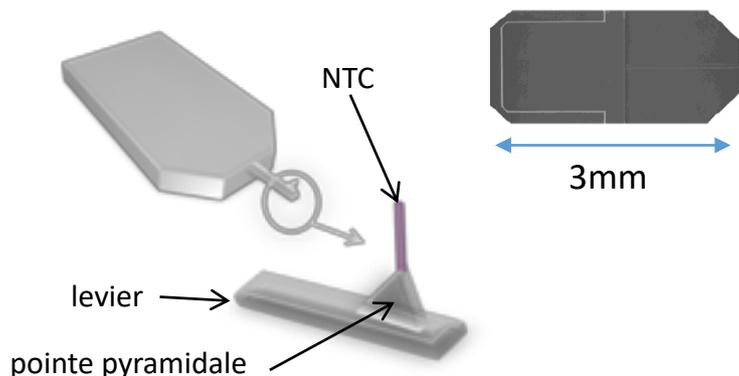


Figure 2.10 : Illustration d'une puce AFM. Un seul NTC mono-paroi est fixé à l'apex de la pointe en silicium

A partir des résultats sur les études des comportements variables de nanotube utilisé comme sonde pour l'AFM, les méthodes de synthèse doivent respecter un cahier de charge pour une sonde à nanotube idéale (cf Figure 2.10) :

- un seul nanotube à l'extrémité de la pointe Si
- bien orienté – perpendiculaire à la surface
- la taille de la sonde est la plus petite possible (dépend des applications)
- bien attaché sur la pointe Si et la longueur maîtrisée

### 2.3.1.3. Aujourd'hui au CBMN

Plus de 20 ans après la première proposition de Dai [68], l'utilisation des nanotubes de carbone comme sonde AFM ne s'est pas développée, malgré leurs nombreux avantages significatifs. Nous identifions deux causes principales à cela :

1. L'interaction entre la sonde et l'échantillon est complexe à cause de la réponse mécanique du nanotube et ceci se répercute sur l'analyse des images qui devient complexe.
2. Les différentes méthodes de synthèse ne contrôlent qu'imparfaitement les paramètres des NTC. La synthèse de nanotubes par CCVD souffre encore généralement d'un manque de contrôle structural sur la chiralité des nanotubes, sur le rapport entre nanotubes semi-conducteurs/métalliques, et sur la nature et la densité des défauts.

Pour répondre à ces deux points, notre équipe s'est spécialisée d'une part dans l'analyse des propriétés mécaniques des nanotubes en interaction avec la surface. Nos travaux récents ont concerné l'étude de propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes (Thèse C.Bernard, 2007), l'utilisation des sondes à nanotube à l'interface air-liquide de fluides complexes (Thèse J.Buchoux, 2011) et la nanométrie avec une sonde multi-paroi (Thèse L.Robin, 2017). Ils ont démontré les spécificités suivantes des sondes à NTC :

- leur grande résistance mécanique et leur capacité à supporter de grandes déformations des NTC permettent de minimiser l'usure de l'extrémité de la sonde
- leur flexibilité peut être mise à profit pour minimiser l'interaction avec un nano-objet fragile ou peu lié sur la surface

- le diamètre de nos NTC varie généralement entre 2 et 25 nm de diamètre moyen pour les NTC multi-paroi et entre 0,4 et 3 nm pour les NTC mono-paroi. Ils ont naturellement un haut rapport d'aspect permettant de caractériser des nanostructures complexes

- la surface des NTC est moins réactive que celle des pointes en silicium, ce qui permet de minimiser les contaminations de la surface de la sonde par des impuretés, notamment en milieu liquide.

D'autre part, nous avons développé nos propres sondes à NTC. Pour ceci, nous avons sélectionné deux voies complémentaires de fabrication :

- Méthode indirecte : Fabrication des sondes NTC multi-paroi par collage des nanotubes sur la pointe Si en utilisant le système de micro manipulateur (C.V.Nguyen – Nasa Ames Research). Cette méthode est opérationnelle depuis 2011 au laboratoire.

- Méthode directe : Fabrication des sondes NTC mono-paroi par croissance directe des nanotubes sur la pointe Si. La méthode a été développée par A-M.Bonnot (CNRS) [88]. C'est cette méthode qui fait l'objet de ce travail de doctorat.

### **2.3.2. Analyse du procédé de fabrication des sondes à nanotube mono-paroi par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud (HFCVD) : Choix de la méthode de synthèse, du précurseur et du catalyseur**

Bonnot *et al.* [88] ont développé un protocole de fabrication des sondes NTC mono-paroi par la méthode HFCVD. Ce protocole permet de synthétiser des NTC mono-paroi sur environ 60% des pointes silicium fournies [89]. L'optimisation de la forme de la pointe Si a permis à l'équipe d'augmenter le rendement de fabrication des sondes NTC mono-paroi. Ce rendement n'est cependant pas représentatif du rendement réel des sondes NTC respectant les contraintes liées à l'utilisation des NTC comme sonde AFM, telles que l'alignement des NTC avec l'axe de la pointe silicium. Le protocole permet toutefois de réaliser la fabrication à l'échelle des wafers de pointes permettant ainsi d'obtenir une bonne statistique.

Notre équipe au CBMN a décidé d'utiliser le protocole d'A-M. Bonnot comme point de départ pour notre procédure de synthèse, notamment en utilisant les paramètres décrits dans le protocole comme paramètres initiaux.

Parmi les approches basées sur la méthode CVD pour la fabrication des sondes AFM [78,81,83], notre équipe a choisi d'exploiter la méthode du filament chaud (HFCVD). Celle-ci, spécialement conçue pour la synthèse de matériaux carbonés, a initialement été développée pour la fabrication du diamant [90] à basse température. La méthode HFCVD consiste à ajouter dans le réacteur, un filament, généralement en tungstène (W), que l'on va chauffer à très haute température. Le gaz qui est introduit dans le réacteur fournit les éléments précurseurs du matériau carboné à synthétiser. Sous l'effet de la chaleur produite par le filament, les molécules du gaz qui contiennent un très grand nombre d'atomes de carbone, vont se dissocier, libérant ainsi les atomes de carbone. Le tungstène peut supporter de très hautes températures ( $T_{\text{fusion}} \approx 3400^{\circ}\text{C}$ ), c'est pourquoi il a été choisi pour fabriquer le filament [88].

Plusieurs paramètres jouent un rôle important dans la synthèse : la température du filament et du substrat ; l'atmosphère de gaz dont notamment le méthane, l'éthylène qui, riches en atomes de carbone, font office de précurseurs, et les gaz neutres tels que l'hydrogène, l'azote ou l'argon ; le débit de gaz. Le paramètre essentiel est le choix des catalyseurs qui vont guider la synthèse.

Des résultats expérimentaux montrent que les hydrocarbures linéaires tels que le méthane, l'éthylène, l'acétylène favorisent une croissance rectiligne des NTC. Tandis que les hydrocarbures cycliques tels que le benzène et les alcools produisent des NTC relativement courbés avec plusieurs parois [91]. Le projet au CBMN s'intéressant à la croissance des NTC mono-paroi, les hydrocarbures linéaires sont donc à privilégier. L'impact de la composition du précurseur sur la morphologie des composés carbonés a été étudié. Il apparaît que le mélange de méthane-hydrogène favorise la formation des longs filaments de carbone [92]. Parmi les précurseurs utilisés habituellement, le méthane est le meilleur candidat. En effet, le méthane se décompose autour de 1000°C :



soit dans l'intervalle en température nécessaire à la croissance des NTC mono-paroi. Ce recouvrement en température est essentiel. Les autres gaz, en se décomposant à des températures inférieures à 700°C, soit en deçà de l'intervalle de croissance des NTC mono-paroi, vont se déposer prématurément sur le catalyseur. Lorsque les atomes de carbone libres interagissent avec les nanoparticules du catalyseur alors que les conditions de température de la synthèse ne sont pas réunies, la croissance de nanotubes est entravée. La croissance des NTC mono-paroi requiert généralement une température plus élevée que celle des NCT multi-paroi. La synthèse des nanotubes est favorisée lorsque la température dans l'enceinte du réacteur HFCVD est comprise entre 700 et 1200°C. Les NTC mono-paroi sont synthétisés entre 900 et 1200°C. Combinée au méthane comme précurseur, cette gamme de température va permettre de produire des NTC mono-paroi rectilignes qui pourront dépasser de l'extrémité de la pointe AFM.

L'importance de l'hydrogène dans la synthèse du diamant par CCVD est connue depuis les années 1980. Pour la synthèse des nanotubes, l'utilisation d'hydrogène comme additif du précurseur est populaire. La quantité d'hydrogène dans le mélange du précurseur est très variable. Plusieurs études sur l'influence de l'hydrogène sur la croissance de nanotubes ont été faites. Cependant, son rôle et son mécanisme d'action ne sont pas encore bien compris. Le rôle principal de cet additif semble être de réduire une éventuelle formation de sous-produits carbonés et de favoriser la cristallisation du carbone en NTC [93,94]. L'hydrogène présent dans le réacteur couvre la surface catalytique ce qui permet d'éviter que les atomes de carbone ne carburent le catalyseur. En effet, l'absorption du carbone par des carbures est généralement plus faible que celle des métaux purs, l'activité catalytique des carbures est donc faible [95]. Biris *et al.* [96] ont étudié l'influence de la quantité d'hydrogène dans le mélange précurseur méthane-hydrogène sur l'efficacité de synthèse des NTC. Le rendement de la synthèse des NTC augmente avec la quantité d'hydrogène dans le mélange. Les atomes d'hydrogène actifs accélèrent la réduction des nanoparticules oxydées de métal catalytique qui sont les centres de croissance des nanotubes de carbone. Xu *et al.* [97] ont constaté que la présence de l'hydrogène atomique est essentielle pour la germination de NTC mono-paroi. Par ailleurs, ils ont montré l'importance de la présence d'hydrogène atomique via l'impact de la distance entre le substrat et le filament chaud sur le taux de croissance. Le taux de croissance est maximum lorsque le filament chaud et le substrat sont à une distance optimale. Lorsque le filament est trop éloigné du substrat, ce taux diminue. Les auteurs suggèrent que cet effet peut être expliqué par une diminution, au niveau du substrat, de la concentration en hydrogène issu du filament. Dans la configuration utilisée dans l'article, la distance optimale est de l'ordre du centimètre.

Les trois métaux Fe, Co et Ni sont les meilleurs catalyseurs pour la synthèse des NTC reportés à ce jour. Le cobalt favorise la croissance des NTC mono-parois (cf. partie 2.2.2). Dans les travaux publiés dans le brevet WO 2004094690 A1 sur la synthèse des NTC sur un substrat en silicium revêtu d'oxyde [98], le groupe de Bonnot a constaté que le dépôt d'un film mince

de titane préalablement à celui de cobalt promeut le rendement de production de nanotubes. Sato *et al.* [99] ont également montré l'influence du titane sur la quantité et la qualité des nanotubes obtenus. La quantité de NTC augmente proportionnellement avec la quantité de titane. L'ajout du titane diminue la température de fusion de l'alliage Co-C, donc facilite la solubilité du carbone sur la surface du catalyseur, et augmente la quantité des nanotubes obtenus. Pour ces raisons, le titane a été choisi comme co-catalyseur avec le cobalt dans le procédé de croissance des NTC sur les pointes nanométriques [88].

## Références

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, Carbon nanotubes : synthesis, structure, properties, and applications, Springer-Verlag, 2001.
- [2] P. Mélinon, B. Masenelli, From small Fullerenes to superlattices : science and applications, Pan Stanford, 2012.
- [3] F.P. Bundy, The P , T phase and reaction diagram for elemental carbon, 1979, J. Geophys. Res. 85 (1980) 6930. doi:10.1029/JB085iB12p06930.
- [4] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature. 354 (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0.
- [5] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, Nature. 363 (1993) 605–607. doi:10.1038/363605a0.
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, Nature. 363 (1993) 603–605. doi:10.1038/363603a0.
- [7] N. Arora, N.N. Sharma, Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review, Diam. Relat. Mater. 50 (2014) 135–150. doi:10.1016/j.diamond.2014.10.001.
- [8] T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Self-assembly of tubular fullerenes, J. Phys. Chem. 99 (1995) 10694–10697. doi:10.1021/j100027a002.
- [9] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization, Chem. Phys. Lett. 243 (1995) 49–54. doi:10.1016/0009-2614(95)00825-O.
- [10] M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Rühle, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols, Chem. Phys. Lett. 338 (2001) 101–107. doi:10.1016/S0009-2614(01)00278-0.
- [11] B. Liu, F. Wu, H. Gui, M. Zheng, C. Zhou, Chirality-Controlled synthesis and applications of single-wall carbon nanotubes, ACS Nano. 11 (2017) 31–53. doi:10.1021/acsnano.6b06900.
- [12] Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu, The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor, Chem. Phys. Lett. 364 (2002) 568–572. doi:10.1016/S0009-2614(02)01384-2.
- [13] R. Philippe, Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois par dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidisé : nouvelle classe de catalyseurs, étude cinétique et modélisation, Toulouse, INPT, 2006. <http://www.theses.fr/2006INPT023G>.
- [14] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.. Smith, R.E. Smalley, Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, Chem. Phys. Lett. 313 (1999) 91–97. doi:10.1016/S0009-2614(99)01029-5.
- [15] M.J. Bronikowski, P.A. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 19 (2001) 1800–1805. doi:10.1116/1.1380721.
- [16] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth, Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 89–90. doi:10.1063/1.1753975.
- [17] R.T.K. Baker, Catalytic growth of carbon filaments, Carbon N. Y. 27 (1989) 315–323. doi:10.1016/0008-6223(89)90062-6.
- [18] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite, Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene, J. Catal. 26

- (1972) 51–62. doi:10.1016/0021-9517(72)90032-2.
- [19] J. Rostrup-Nielsen, D.L. Trimm, Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts, *J. Catal.* 48 (1977) 155–165. doi:10.1016/0021-9517(77)90087-2.
- [20] F. Ding, A. Rosén, K. Bolton, The role of the catalytic particle temperature gradient for SWNT growth from small particles, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 309–313. doi:10.1016/J.CPLETT.2004.06.056.
- [21] F. Ding, A. Rosén, K. Bolton, Molecular dynamics study of the catalyst particle size dependence on carbon nanotube growth, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 2775. doi:10.1063/1.1770424.
- [22] J. Gavillet, J. Thibault, O. Stéphan, H. Amara, A. Loiseau, C. Bichara, J.P. Gaspard, F. Ducastelle, Nucleation and growth of single-walled nanotubes: the role of metallic catalysts., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2004) 346–59.
- [23] V. Jourdain, C. Bichara, Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition, *Carbon N. Y.* 58 (2013) 2–39. doi:10.1016/J.CARBON.2013.02.046.
- [24] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth, *Nature.* 427 (2004) 426–429. doi:10.1038/nature02278.
- [25] Y. Saito, Nanoparticles and filled nanocapsules, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 979–988. doi:10.1016/0008-6223(95)00026-A.
- [26] Ming Lin, Joyce Pei Ying Tan, Chris Boothroyd, Kian Ping Loh, Eng Soon Tok, Yong-Lim Foo, Direct observation of single-walled carbon nanotube growth at the atomistic scale, (2006). doi:10.1021/NL052356K.
- [27] Li, Xie, Qian, Chang, Zou, Zhou, Zhao, Wang, Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes, *Science (80-. )*. 274 (1996) 1701–3. doi:10.1126/science.274.5293.1701.
- [28] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W.I. Milne, Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 5308–5317. doi:10.1063/1.1410322.
- [29] R. Zhang, Y. Zhang, F. Wei, Horizontally aligned carbon nanotube arrays: growth mechanism, controlled synthesis, characterization, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3661–3715. doi:10.1039/C7CS00104E.
- [30] J. Kong, A.M. Cassell, H. Dai, Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998) 567–574. doi:10.1016/S0009-2614(98)00745-3.
- [31] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A.C. Ferrari, A.M. Blackburn, K.Y. Wang, J. Robertson, Catalytic chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes at low temperatures, *Nano Lett.* 6 (2006) 1107–1112. doi:10.1021/nl060068y.
- [32] R. Sen, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, Carbon nanotubes by the metallocene route, *Chem. Phys. Lett.* 267 (1997) 276–280. doi:10.1016/S0009-2614(97)00080-8.
- [33] B.Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath, P.M. Ajayan, Organized assembly of carbon nanotubes, *Nature.* 416 (2002) 495–496. doi:10.1038/416495a.
- [34] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, *Chem. Phys. Lett.* 360 (2002) 229–234. doi:10.1016/S0009-2614(02)00838-2.
- [35] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, *Chem.*

- Phys. Lett. 260 (1996) 471–475. doi:10.1016/0009-2614(96)00862-7.
- [36] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy, *Chem. Phys. Lett.* 385 (2004) 298–303. doi:10.1016/J.CPLETT.2003.12.095.
- [37] K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes., *Science*. 306 (2004) 1362–4. doi:10.1126/science.1104962.
- [38] T. Yamada, A. Maigne, M. Yudasaka, K. Mizuno, D.N. Futaba, M. Yumura, S. Iijima, K. Hata, Revealing the Secret of Water-Assisted Carbon Nanotube Synthesis by Microscopic Observation of the Interaction of Water on the Catalysts, *Nano Lett.* 8 (2008) 4288–4292. doi:10.1021/nl801981m.
- [39] P. Chen, X. Wu, J. Lin, H. Li, K.L. Tan, Comparative studies on the structure and electronic properties of carbon nanotubes prepared by the catalytic pyrolysis of CH<sub>4</sub> and disproportionation of CO, *Carbon N. Y.* 38 (2000) 139–143. doi:10.1016/S0008-6223(99)00099-8.
- [40] T.Y. Lee, J.-H. Han, S.H. Choi, J.-B. Yoo, C.-Y. Park, T. Jung, S. Yu, J. Lee, W. Yi, J.M. Kim, Comparison of source gases and catalyst metals for growth of carbon nanotube, *Surf. Coatings Technol.* 169–170 (2003) 348–352. doi:10.1016/S0257-8972(03)00108-7.
- [41] A. Gohier, T.M. Minea, M.A. Djouadi, A. Granier, Impact of the etching gas on vertically oriented single wall and few walled carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 054317. doi:10.1063/1.2654647.
- [42] F.-B. Rao, T. Li, Y.-L. Wang, Effect of hydrogen on the growth of single-walled carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 40 (2008) 779–784. doi:10.1016/J.PHYSE.2007.09.185.
- [43] C. Castro, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud, M. Mayne-L’Hermite, The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 61 (2013) 585–594. doi:10.1016/J.CARBON.2013.05.040.
- [44] M. Cadek, R. Murphy, B. McCarthy, A. Drury, B. Lahr, R.C. Barklie, M. In Het Panhuis, J.N. Coleman, W.J. Blau, Optimisation of the arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 923–928. doi:10.1016/S0008-6223(01)00221-4.
- [45] E. Muñoz, W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martínez, G.F. De La Fuente, Y. Maniette, A. Righi, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, Gas and pressure effects on the production of single-walled carbon nanotubes by laser ablation, *Carbon N. Y.* 38 (2000) 1445–1451. doi:10.1016/S0008-6223(99)00277-8.
- [46] L.C. Qin, CVD synthesis of carbon nanotubes, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 457–459. doi:10.1023/A:1018504108114.
- [47] Y.A. Kasumov, A. Shailos, I.I. Khodos, V.T. Volkov, V.I. Levashov, V.N. Matveev, S. Guéron, M. Kobylko, M. Kociak, H. Bouchiat, V. Agache, A.S. Rollier, L. Buchailot, A.M. Bonnot, A.Y. Kasumov, CVD growth of carbon nanotubes at very low pressure of acetylene, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 88 (2007) 687–691. doi:10.1007/s00339-007-4028-3.
- [48] G. Zhong, T. Iwasaki, K. Honda, Y. Furukawa, I. Ohdomari, H. Kawarada, Low Temperature Synthesis of Extremely Dense and Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 1558–1561. doi:10.1143/JJAP.44.1558.
- [49] W.Z. Li, J.G. Wen, Y. Tu, Z.F. Ren, Effect of gas pressure on the growth and structure

- of carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 73 (2001) 259–264. doi:10.1007/s003390100916.
- [50] C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber, Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 2429–2433. doi:10.1021/jp0142278.
- [51] M. Su, B. Zheng, J. Liu, A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity, *Chem. Phys. Lett.* 322 (2000) 321–326. doi:10.1016/S0009-2614(00)00422-X.
- [52] H. Ago, K. Nakamura, S. Imamura, M. Tsuji, Growth of double-wall carbon nanotubes with diameter-controlled iron oxide nanoparticles supported on MgO, *Chem. Phys. Lett.* 391 (2004) 308–313. doi:10.1016/j.cplett.2004.04.110.
- [53] T. Bligaard, J.K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen, J. Sehested, The Brønsted-Evans-Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis, *J. Catal.* 224 (2004) 206–217. doi:10.1016/j.jcat.2004.02.034.
- [54] B. Hammer, Y. Morikawa, J.K. Nørskov, CO chemisorption at metal surfaces and overlayers, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2141–2144. doi:10.1103/PhysRevLett.76.2141.
- [55] S. Saadi, F. Abild-Pedersen, S. Helveg, J. Sehested, B. Hinnemann, C.C. Appel, J.K. Nørskov, On the role of metal step-edges in graphene growth, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 11221–11227. doi:10.1021/jp1033596.
- [56] S. Ichikawa, Volcano-shaped curves in heterogeneous catalysis, *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 529–535. doi:10.1016/0009-2509(90)87039-U.
- [57] J. Robertson, Heterogeneous catalysis model of growth mechanisms of carbon nanotubes, graphene and silicon nanowires, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19858. doi:10.1039/c2jm33732k.
- [58] D. Takagi, Y. Kobayashi, Y. Homma, Carbon nanotube growth from diamond, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6922–6923. doi:10.1021/ja901295j.
- [59] G.H. Jeong, S. Suzuki, Y. Kobayashi, A. Yamazaki, H. Yoshimura, Y. Homma, Effect of nanoparticle density on narrow diameter distribution of carbon nanotubes and particle evolution during chemical vapor deposition growth, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 124311. doi:10.1063/1.2146054.
- [60] F. Yang, X. Wang, D. Zhang, J. Yang, D. Luo, Z. Xu, J. Wei, J.Q. Wang, Z. Xu, F. Peng, X. Li, R. Li, Y. Li, M. Li, X. Bai, F. Ding, Y. Li, Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts, *Nature.* 510 (2014) 522–524. doi:10.1038/nature13434.
- [61] W.-H. Chiang, R. Mohan Sankaran, Linking catalyst composition to chirality distributions of as-grown single-walled carbon nanotubes by tuning Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> nanoparticles, *Nat. Mater.* 8 (2009) 882–886. doi:10.1038/nmat2531.
- [62] J.W. Ward, B.Q. Wei, P.M. Ajayan, Substrate effects on the growth of carbon nanotubes by thermal decomposition of methane, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 717–725. doi:10.1016/S0009-2614(03)01067-4.
- [63] S.-P. Chai, S.H.S. Zein, A.R. Mohamed, Preparation of carbon nanotubes over cobalt-containing catalysts via catalytic decomposition of methane, *Chem. Phys. Lett.* 426 (2006) 345–350. doi:10.1016/j.cplett.2006.05.026.
- [64] M. Su, Y. Li, B. Maynor, A. Buldum, J.P. Lu, J. Liu, Lattice-oriented growth of single-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 6505–6508. doi:10.1021/jp0012404.
- [65] M. Maret, K. Hostache, M.-C. Schouler, B. Marcus, F. Roussel-Dherbey, M. Albrecht, P. Gadelle, Oriented growth of single-walled carbon nanotubes on a MgO(001) surface, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 180–187. doi:10.1016/j.carbon.2006.07.016.
- [66] K.A. Shah, B.A. Tali, Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates, *Mater. Sci. Semicond.*

- Process. 41 (2016) 67–82. doi:10.1016/j.mssp.2015.08.013.
- [67] Y. Yao, Q. Li, J. Zhang, R. Liu, L. Jiao, Y.T. Zhu, Z. Liu, Temperature-mediated growth of single-walled carbon-nanotube intramolecular junctions, *Nat. Mater.* 6 (2007) 293–296. doi:10.1038/nmat1865.
- [68] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy, *Nature*. 384 (1996) 147–150. doi:10.1038/384147a0.
- [69] S.S. Wong, A.T. Woolley, T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, D. V. Vezenov, C.M. Lieber, Single-walled carbon nanotube probes for high-resolution nanostructure imaging, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3465–3467. doi:10.1063/1.122798.
- [70] P. Wagner, S. Nock, J.A. Spudich, W.D. Volkmuth, S. Chu, R.L. Cicero, C.P. Wade, M.R. Linfood, C.E.D. Chidsey, Bioreactive self-assembled monolayers on hydrogen-passivated Si(111) as a new class of atomically flat substrates for biological scanning probe microscopy, *J. Struct. Biol.* 119 (1997) 189–201. doi:10.1006/jsbi.1997.3881.
- [71] G. Nagy, M. Levy, R. Scarmozzino, R.M. Osgood, H. Dai, R.E. Smalley, C.A. Michaels, G.W. Flynn, G.F. McLane, Carbon nanotube tipped atomic force microscopy for measurement of <100 nm etch morphology on semiconductors, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 529–531. doi:10.1063/1.122069.
- [72] H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K.I. Hohmura, S.H. Yoshimura, K. Takeyasu, Carbon-nanotube tips for scanning probe microscopy: Preparation by a controlled process and observation of deoxyribonucleic acid, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 4061–4063. doi:10.1063/1.123261.
- [73] S.S. Wong, E. Joselevich, A.T. Woolley, C.L. Cheung, C.M. Lieber, Covalently functionalized nanotubes as nanometresized probes in chemistry and biology, *Nature*. 394 (1998) 52–55. doi:10.1038/27873.
- [74] H. Dai, N. Franklin, J. Han, Exploiting the properties of carbon nanotubes for nanolithography, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 1508–1510. doi:10.1063/1.122188.
- [75] R.M.D. Stevens, N.A. Frederick, B.L. Smith, D.E. Morse, G.D. Stucky, P.K. Hansma, Carbon nanotubes as probes for atomic force microscopy, *Nanotechnology*. 11 (2000) 1–5. doi:10.1088/0957-4484/11/1/301.
- [76] J.H. Hafner, C.-L. Cheung, T.H. Oosterkamp, C.M. Lieber, High-Yield Assembly of Individual Single-Walled Carbon Nanotube Tips for Scanning Probe Microscopies, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 743–746. doi:10.1021/jp003948o.
- [77] J.H. Hafner, C.L. Cheung, C.M. Lieber, Growth of nanotubes for probe microscopy tips, *Nature*. 398 (1999) 761–762. doi:10.1038/19658.
- [78] J.H. Hafner, C.L. Cheung, C.M. Lieber, Direct Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Scanning Probe Microscopy Tips, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9750–9751. doi:10.1021/ja992761b.
- [79] C.L. Cheung, J.H. Hafner, C.M. Lieber, Carbon nanotube atomic force microscopy tips: Direct growth by chemical vapor deposition and application to high-resolution imaging, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 97 (2000) 3809–3813. doi:10.1073/pnas.050498597.
- [80] T. Hertel, R. Martel, P. Avouris, Manipulation of individual carbon nanotubes and their interaction with surfaces, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 910–915. doi:10.1021/jp9734686.
- [81] E. Yenilmez, Q. Wang, R.J. Chen, D. Wang, H. Dai, Wafer scale production of carbon nanotube scanning probe tips for atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2225–2227. doi:10.1063/1.1464227.
- [82] L.A. Wade, I.R. Shapiro, Z. Ma, S.R. Quake, C.P. Collier, Correlating AFM probe morphology to image resolution for single-wall carbon nanotube tips, *Nano Lett.* 4 (2004) 725–731. doi:10.1021/nl049976q.

- [83] E.S. Snow, P.M. Campbell, J.P. Novak, Single-wall carbon nanotube atomic force microscope probes, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2002–2004. doi:10.1063/1.1461073.
- [84] S.D. Solares, Y. Matsuda, W.A. Goddard, Influence of the carbon nanotube probe tilt angle on the effective probe stiffness and image quality in tapping-mode atomic force microscopy, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 16658–16664. doi:10.1021/jp052758g.
- [85] Z.W. Xu, F.Z. Fang, Configuration control of carbon nanotube probe in atomic force, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 27 (2009) 1388–1393. doi:10.1116/1.3054297.
- [86] J.P. Edgeworth, D.P. Burt, P.S. Dobson, J.M.R. Weaver, J. V Macpherson, Growth and morphology control of carbon nanotubes at the apexes of pyramidal silicon tips, *Nanotechnology.* 21 (2010) 105605. doi:10.1088/0957-4484/21/10/105605.
- [87] S. Akita, H. Nishijima, Y. Nakayama, Influence of stiffness of carbon-nanotube probes in atomic force microscopy, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33 (2000) 2673–2677. doi:10.1088/0022-3727/33/21/301.
- [88] A.-M. Bonnot, F. Gay, P.H. Perrier, Procédé de croissance d'un nanotube de carbone sur pointe nanométrique, 2008. <https://encrypted.google.com/patents/EP2125616A2?cl=fr> (accessed January 23, 2018).
- [89] A.S. Rollier, C. Bernard, S. Marsaudon, A.M. Bonnot, M. Faucher, J.P. Aime, B. Legrand, D. Collard, L. Buchaillet, High yield grafting of carbon nanotube on ultra-sharp silicon nanotips: Mechanical characterization and AFM imaging, *Proc. Ieee Twent. Annu. Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. Vols 1 2.* (2007) 878–881. doi:10.1109/MEMSYS.2007.4433179.
- [90] R. Haubner, B. Lux, Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art, *Diam. Relat. Mater.* 2 (1993) 1277–1294. doi:10.1016/0925-9635(93)90008-P.
- [91] M. Kumar, Y. Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 3739–3758. doi:10.1166/jnn.2010.2939.
- [92] G.A. Jablonski, F.W.A.H. Geurts, A. Sacco Jr., R.R. Biederman, Carbon deposition over iron, nickel, and cobalt foils from carbon monoxide-hydrogen-methane-carbon dioxide-water, carbon monoxide-carbon dioxide, methane-hydrogen, carbon monoxide-hydrogen-water gas mixture: I. Morphology, *Carbon N. Y.* 30 (1992) 99–106. doi:10.1016/0008-6223(92)90112-a.
- [93] G. Zhang, P. Qi, X. Wang, Y. Lu, D. Mann, X. Li, H. Dai, Hydrogenation and hydrocarbonation and etching of single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 6026–6027. doi:10.1021/ja061324b.
- [94] W. Wasel, K. Kuwana, P.T.A. Reilly, K. Saito, Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 833–838. doi:10.1016/j.carbon.2006.11.013.
- [95] M.E. Bridge, K.A. Prior, R.M. Lambert, The effects of surface carbide formation on the adsorption-desorption kinetics of CO on smooth and stepped cobalt surfaces, *Surf. Sci. Lett.* 97 (1980) L325–L329. doi:10.1016/0039-6028(80)90098-9.
- [96] A.R. Biris, Z. Li, E. Dervishi, D. Lupu, Y. Xu, V. Saini, F. Watanabe, A.S. Biris, Effect of hydrogen on the growth and morphology of single wall carbon nanotubes synthesized on a Fe{single bond}Mo/MgO catalytic system, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 372 (2008) 3051–3057. doi:10.1016/j.physleta.2008.01.023.
- [97] Y.-Q. Xu, E. Flor, H. Schmidt, R.E. Smalley, R.H. Hauge, Effects of atomic hydrogen and active carbon species in 1mm vertically aligned single-walled carbon nanotube growth, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 123116. doi:10.1063/1.2349280.
- [98] M.F. Anne-Marie Bonnot, Vincent Bouchiat, Procédé de croissance de nanotubes de

- carbone, 2004. <https://www.google.com/patents/EP1618226A1?cl=zh>.
- [99] S. Sato, A. Kawabata, D. Kondo, M. Nihei, Y. Awano, Carbon nanotube growth from titanium–cobalt bimetallic particles as a catalyst, *Chem. Phys. Lett.* 402 (2005) 149–154. doi:10.1016/j.cplett.2004.12.018.

## Chapitre 3

# Fabrication des sondes à nanotube de carbone mono-paroi : matériels et méthodes

### 3.1. Procédé de fabrication des sondes à nanotube mono-paroi au CBMN

A partir du protocole [1], nous avons dans un premier temps synthétisé des NTC sur un support plat (wafer de silicium) afin de déterminer et d'isoler un premier ensemble de paramètres d'obtention des NTC adapté à notre matériel. Ce n'est qu'une fois cette première étape réalisée que nous avons amorcé la croissance des NTC sur des pointes silicium commerciales. Les étapes principales du procédé de fabrication des sondes à NTC mono-paroi sont décrites dans le [Tableau 3.1](#).

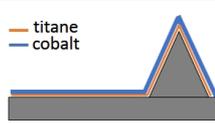
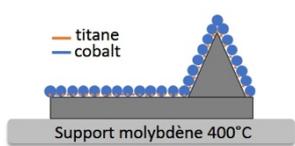
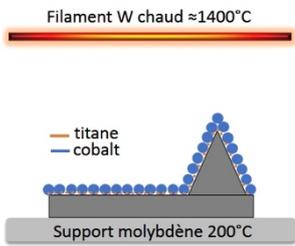
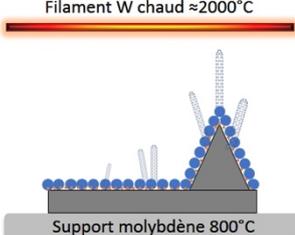
Atmosphère	Étapes	Schémas
10 <sup>-8</sup> mbar (Chambre à vide)	Dépôt sous ultra-vide d'une bicouche mince de catalyseur Ti-Co sur les pointes Si commerciales	
60 mbar sous H <sub>2</sub> (Réacteur HFCVD)	Démouillage du film mince en nanoparticule. Cette étape permet de transformer le film mince en des nanoparticules de catalyseur	
60 mbar sous mélange H <sub>2</sub> – CH <sub>4</sub> (Réacteur HFCVD)	Carburation du filament tungstène en continuant le démouillage	
60 mbar sous mélange H <sub>2</sub> – CH <sub>4</sub> (Réacteur HFCVD)	Croissance directe des nanotubes mono-paroi	

Tableau 3.1 : Étapes du procédé de croissance des NTC mono-paroi par HFCVD

#### 3.1.1. Préparation des couches minces des catalyseurs par évaporation sous ultra vide

Au CBMN, les catalyseurs de cobalt et de titane sont déposés sous forme de film mince sur le wafer de silicium et les puces AFM commerciales par la technique d'évaporation sous ultra-haut vide (10<sup>-8</sup> mbar). Une pompe turbo moléculaire est installée pour maintenir un niveau de vide suffisant. Le système contient : une enceinte en inox, deux évaporateurs à faisceau d'électron avec contrôle de flux « EFM 4 Scienta Omicron » connectés à un contrôleur pour

déposer le titane et le cobalt, un système d'introduction de l'échantillon (une canne et un sas dans lequel un premier niveau de vide est réalisé en primaire), et un système de refroidissement. Une description plus détaillée du système de dépôt du CBMN est présentée dans l'[annexe 1](#) Le système de dépôt du catalyseur titane et cobalt est illustré dans la [Figure 3.1](#) :

Pour initier l'évaporation des métaux, on applique une tension aux bornes de l'évaporateur. Les conditions de dépôt sont présentées dans le tableau suivant :

Valeur	Titane	Cobalt
Tension	1000 V	1000 V
Courant	1,85 A	2 A
Emission	19 mA	13,4 mA
Flux	45 nA	45 nA
HV/P	1000 V/19 W	1000 V/13 W
Température	25°C	25°C

Tableau 3.2 : Les conditions de dépôt du titane et cobalt

Nous avons mesuré l'épaisseur de catalyseur déposé par AFM pour différents temps de dépôt. Le résultat de l'étalonnage de l'épaisseur de catalyseur sera présenté dans le chapitre suivant.

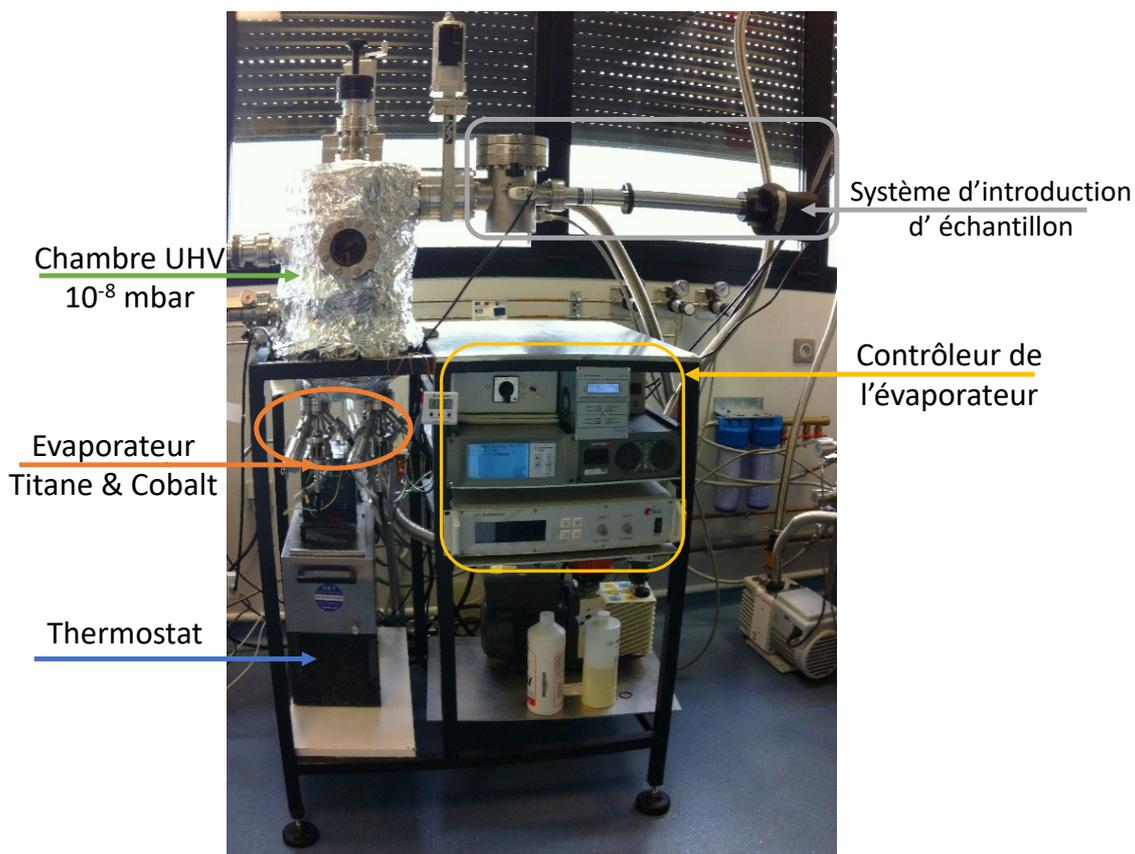


Figure 3.1 : Système d'évaporation sous vide installé au CBMN

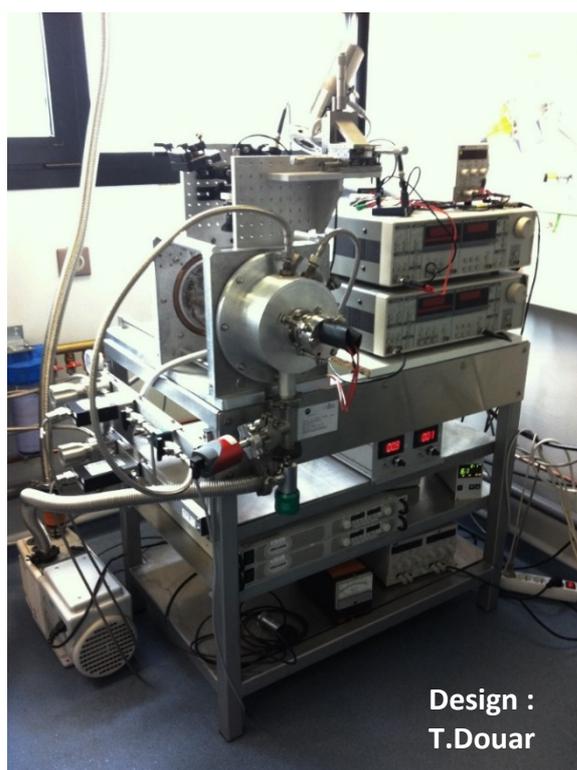
### 3.1.2. Description du réacteur HFCVD au CBMN

Le réacteur (Figure 3.2) comporte une enceinte cylindrique en quartz avec trois arrivées de gaz (hydrogène, méthane, argon), un porte-substrat en molybdène, un support de porte-substrat contenant une résistance chauffante en céramique, le filament tungstène, deux arrivées de courant pour chauffer le filament, un système de refroidissement, une pompe primaire et plusieurs instruments, parmi lesquels :

- 2 alimentations pour chauffer le porte-substrat et le filament
- 1 thermocouple de type K pour mesurer la température du porte-substrat molybdène
- 1 pyromètre pour mesurer la température de filament sans contact
- 2 contrôleurs de flux pilotés par des tensions
- 1 jauge de vide

L'ensemble est contrôlé par ordinateur via le logiciel LabView.

Le support en molybdène est posé sur une résistance céramique en nitrure de bore (Momentive®). Cette résistance est chauffée par une alimentation Power Supply TDK Genesys 50V-30A qui permet une augmentation en température. Cet ensemble permet d'amener le disque en molybdène à 900°C. Le support comporte une petite cavité latérale pour y glisser le thermocouple. Le thermocouple peut mesurer une température entre 250°C et 1300°C. Les puces AFM avec leviers-pointes sont posées sur le support.



a)

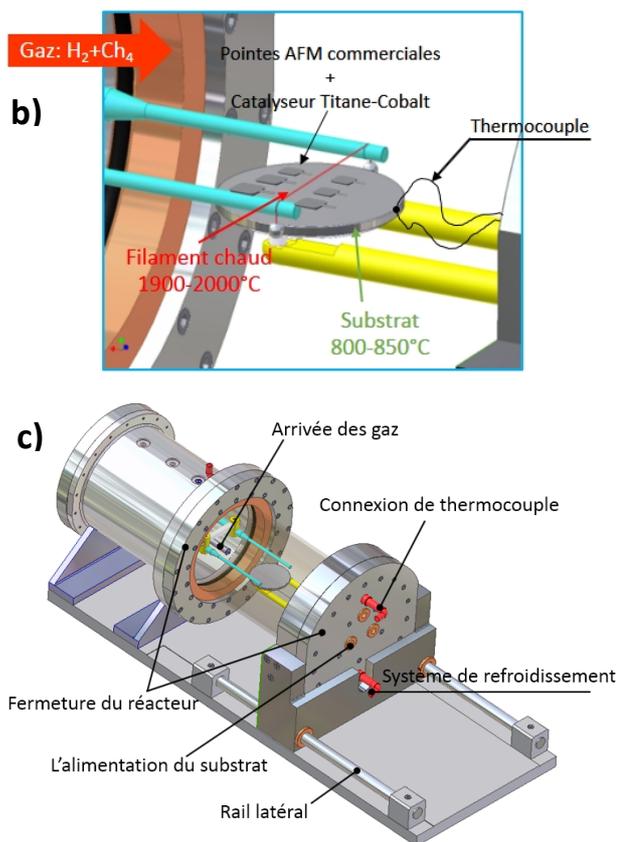


Figure 3.2 : a) photo du réacteur HFCVD ; b) enceinte du réacteur, système d'alimentation du filament W et du substrat Mo ; c) design mécanique du réacteur HFCVD. Les composants mécaniques sont en alliage aluminium A2017, le système alimentation et refroidissement est en cuivre ou laiton

Le filament en tungstène est suspendu au-dessus du support. La distance entre le support et le filament est d'environ 1 cm. Le filament est alimenté par un générateur « Power Supply TDK Genesys 30V-50A ». Le système permet de chauffer le filament à 2000°C pour casser la liaison C-H puis libérer les atomes de carbone et d'hydrogène atomique. La température du filament est mesurée à distance par un pyromètre Modline 5R Infrarouge. Le pyromètre peut mesurer une température comprise entre 1000°C et 3000°C.

Le gaz précurseur est introduit par un tuyau au niveau du filament. Deux contrôleurs MFC Area FC-7700 CD sont installés pour régler le flux du gaz : un débit de 200 sccm\* maximum pour H<sub>2</sub> et un débit 100 sccm maximum pour CH<sub>4</sub>. Le système est connecté à une interface numérique (TTI PL303-QMD Power Supply) pour contrôler le gaz avec Labview. La pression de l'enceinte du réacteur est réglée manuellement par une jauge à vide primaire.

### 3.1.3. Procédé de fabrication des sondes à nanotube mono-paroi au CBMN

Après le dépôt du catalyseur, les échantillons (wafers Si et les pointes AFM) sont placés dans le réacteur. L'échantillon est collé sur une petite plaque de silicium grâce à de la laque carbonée Leit-C (Agar Scientific). La plaque Si est fixée sur le porte substrat en molybdène avec une pince. Un filament tungstène est suspendu au-dessus de l'échantillon. La distance entre le filament et le substrat pour notre première synthèse est à 7 mm. Le réacteur est purgé avec de l'argon pour le nettoyage. Ensuite, il est totalement rempli d'hydrogène à un débit de 100 sccm. La pression est maintenue à 60 mbar puis le système thermique est activé.

Pour les premières synthèses au CBMN, nous avons appliqué le procédé en 3 étapes :

1. **Recuit du film mince de catalyseur** : le substrat est porté à 400°C pendant 1 heure sous hydrogène (100 sccm). A cette température, le film mince des catalyseurs démouille le wafer pour s'agréger sous forme de nanoparticules qui serviront de nano-catalyseurs.
2. **Carburation du filament** : le méthane est introduit dans le réacteur (flux H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 100/10 sccm, pression maintenue à 60 mbar), la température du substrat est baissée à 200°C et le filament tungstène est porté à 1200°C environ pendant 1 heure. Le méthane est décomposé et libère les atomes de carbone. Le filament tungstène se dilate et absorbe les atomes libres. L'étape de carburation permet de saturer en carbone la structure poreuse du filament qui devient du carbure de tungstène, et ainsi d'éviter la compétition entre la consommation de carbone par le filament et les sites actifs du catalyseur pour la future croissance. La baisse de la température du substrat permet d'éviter d'une part de modifier l'état des nanoparticules de catalyseur et d'autre part, associée à la température de filament inférieure à 1500°C, elle évite également que les nanoparticules réagissent avec les atomes de carbone libres.
3. **Croissance de nanotubes** : on monte la température du substrat à 800°C et celle du filament à 2000°C, toujours sous flux de 100 sccm d'hydrogène et 10 sccm de méthane, et à une pression de 60 mbar pendant 20 minutes. Les atomes de carbone actifs réagissent avec les nanoparticules de catalyseur pour former des nanotubes.

Le déroulement de la synthèse des nanotubes est décrit dans le schéma suivant (Figure 3.3) :

---

\* Scem : Standard Cubic Centimeters per Minute, est une unité de mesure du débit volumique d'un écoulement gazeux, exprimé par cm<sup>3</sup>/min dans des conditions standards de 0°C et 1 atm.

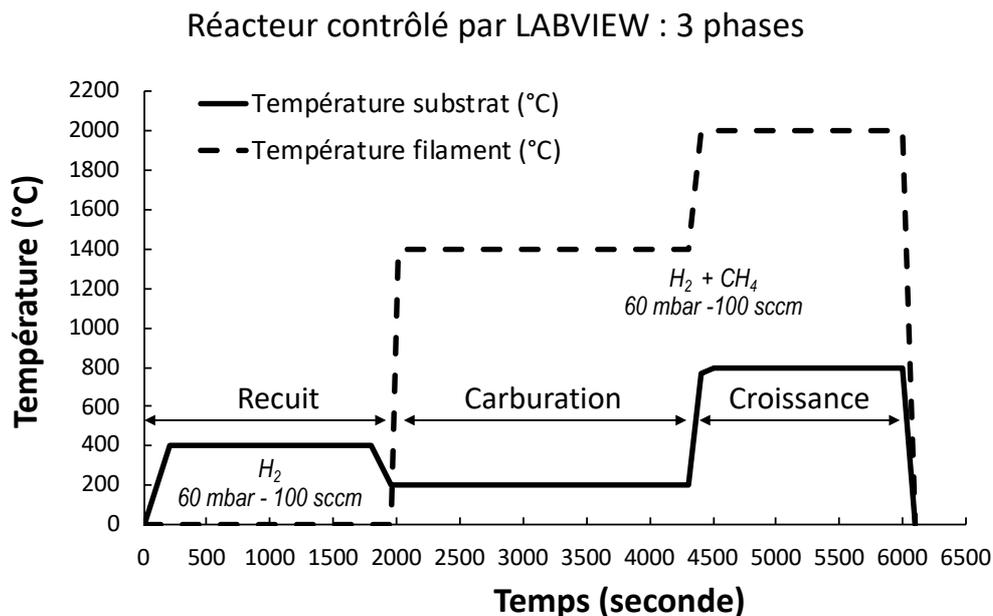


Figure 3.3 : Schéma des étapes de déroulement dans le réacteur HFCVD pour la croissance des nanotubes mono-paroi avec trois étapes : Recuit – Carburation – Croissance

En nous appuyant sur le protocole d'A-M.Bonnot, nous avons pu amorcer la synthèse de NTC sur un support plat (wafer Si) afin de déterminer et d'isoler un premier ensemble de paramètres d'obtention de NTC adapté à notre matériel. Ces paramètres ont ensuite été appliqués à la synthèse NTC directe sur les pointes AFM commerciales.

### 3.2. Caractérisation des nanotubes de carbone

Dans le cadre de nos expériences, les échantillons de nanotubes de carbone mono-paroi ont des diamètres de 1-2 nm. La résolution de la microscopie optique ne nous permet pas de caractériser de si petits diamètres. Dans ce cas de figure, nous optons plutôt pour la microscopie électronique qui permet d'obtenir des résolutions pouvant aller en dessous du nanomètre. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de localiser globalement des nanotubes sur une surface plane. Cependant, elle ne permet pas de distinguer la structure des nanotubes qui est caractérisée par microscopie électronique à transmission (MET) à haute tension et par spectroscopie Raman.

#### 3.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode d'observation et d'analyse très populaire en géologie, science des matériaux et biologie. Elle produit des images de haute résolution de la surface d'un échantillon (entre 1 et 100 nanomètres selon les appareils). Après l'AFM, c'est la technique la plus utilisée dans cette thèse. Nous avons utilisé le microscope Jeol 6700F-FEG de la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT).

##### *Principe de la microscopie électronique à balayage*

Le microscope électronique à balayage (cf. Figure 3.4) est composé :

- D'une colonne maintenue sous vide
- D'un canon à électrons et un dispositif d'accélération d'électrons à haute tension
- De lentilles électromagnétiques

- De détecteurs d'électrons
- D'un porte-objet mobile
- D'un système de visualisation
- D'une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions

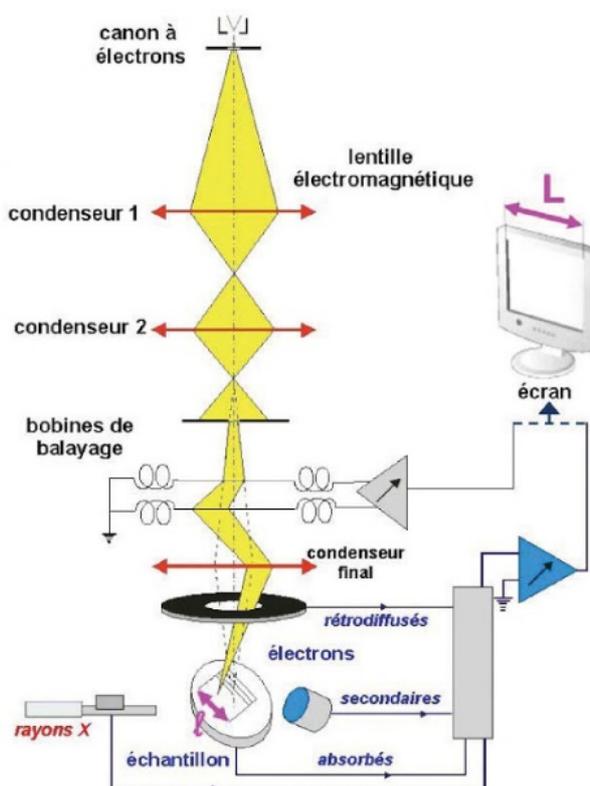


Figure 3.4 : Principe du MEB [3]

Le microscope électronique à balayage détecte les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par la surface. La plupart des instruments sont équipés de détecteurs de rayons X provenant de la désexcitation des atomes impactés par le rayonnement électronique. Les électrons primaires du faisceau incident sont accélérés par une différence de potentiel de 1 à 20kV. Le faisceau est focalisé sur une toute petite partie de l'échantillon, puis est balayé sur l'ensemble de la surface à imager. Des capteurs détectent les électrons rétrodiffusés et secondaires, permettant ainsi de reconstituer une image de l'échantillon. Les électrons secondaires sont sensibles à la structure de la surface. Les électrons rétrodiffusés et les photons de désexcitation permettent d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'échantillon. L'ensemble du système est placé sous vide ( $\sim 10^{-4}$  mbar) et nécessite que l'échantillon soit conducteur afin d'évacuer l'excès de charges.

L'obtention des résultats ne prend que quelques dizaines de minutes, le temps de placer l'échantillon sous vide et d'ajuster les réglages. Les images permettent de détecter la présence ou non des nanotubes, et leur orientation selon le plan de projection. Un seul plan de projection ne suffit pas à déterminer l'orientation des nanotubes. Pour caractériser correctement leur orientation, les puces AFM sont collées sur les côtés d'un parallélépipède en cuivre (Figure 3.5). La plupart des images présentées ici est enregistrée avec le faisceau perpendiculaire au

levier (Figure 3.5a). Pour compléter la caractérisation de l'orientation des NTC, certaines sondes ont été aussi ré-observées (Figure 3.5b) avec les leviers en parallèle au faisceau d'électron.

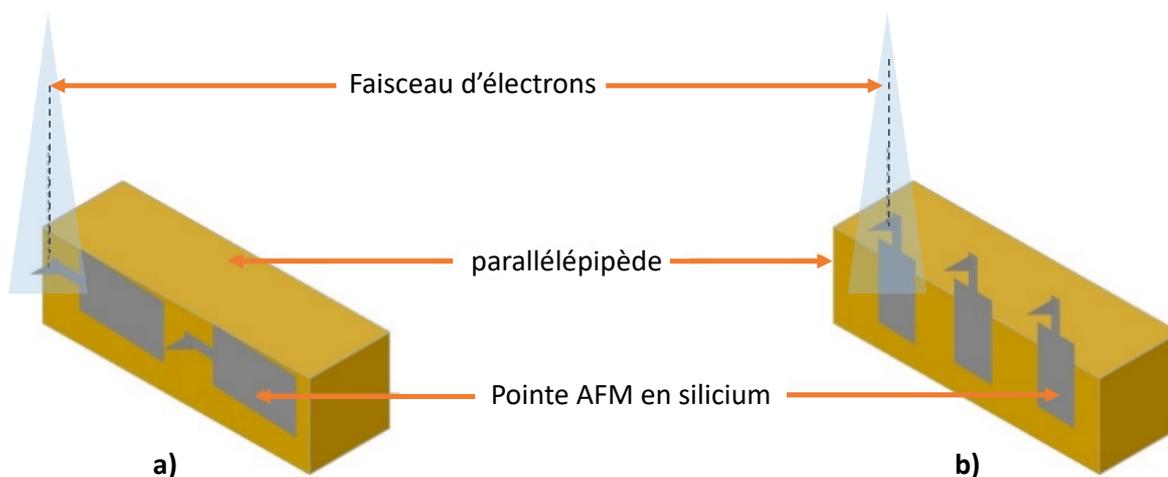


Figure 3.5 : Emplacement des puces AFM pour observation par MEB. a) Faisceau d'électrons est perpendiculaire au levier. b) Faisceau d'électrons est parallèle au levier

### 3.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Le principe du microscope électronique à transmission est inspiré de celui du microscope optique. A la différence des photons, la longueur d'onde des électrons peut être diminuée par une simple différence de potentiel, permettant d'améliorer la résolution de l'imagerie. Les électrons sont émis par exemple en chauffant un filament de tungstène ou un cristal d'hexaborure de lanthane,  $\text{LaB}_6$ , puis sont ensuite accélérés sous l'effet d'une différence de potentiel (60 kV à 200 kV dans notre cas). Un système de lentilles électromagnétiques focalise les électrons sur l'échantillon. Les électrons traversent l'échantillon dont l'épaisseur ne doit typiquement pas dépasser une dizaine de nanomètres. Un second système de lentilles électromagnétiques placé sous l'échantillon permet d'agrandir l'image du faisceau d'électrons transmis. L'image est projetée sur une caméra CCD recouverte d'un scintillateur. Le scintillateur permet de convertir les électrons en photons qui sont capturés par la caméra CCD. La caméra enregistre donc indirectement la quantité d'électrons ayant traversé l'échantillon et n'ayant pas été déviés de façon significative par une interaction avec l'échantillon. Le tout est placé dans une colonne maintenue sous vide. Les micrographies obtenues sont des images en champ clair permettant d'identifier les variations de densité de matière de l'ordre de l'angström. Cela nous permet de compter le nombre de parois des CNT, et donc d'identifier les nanotubes mono-paroi. Le MET permet également de faire des clichés de diffraction pour caractériser des nanocristaux. Cette caractérisation permet d'obtenir des informations sur la structure des nanotubes observés.

Nous avons observé deux échantillons sous MET :

- *Grille de MET* : une grille de MET (Figure 3.6) supporte le même process par rapport aux pointes en silicium. Nous avons déposé le catalyseur sur une grille de MET puis avons synthétisé des nanotubes sur cette grille dans le réacteur HFCVD en suivant le même protocole que pour les pointes AFM.

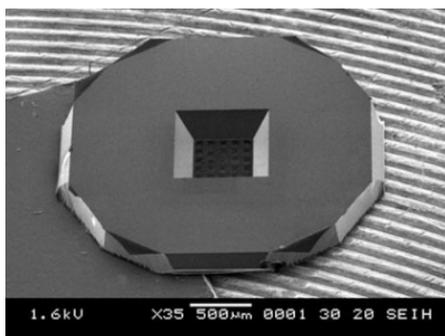


Figure 3.6 : Grille de MET en nitrure de silicium  $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ , avec des bords épais de  $200\ \mu\text{m}$  une fenêtre centrale de  $2\ \mu\text{m}$ , l'épaisseur de la membrane de  $50\ \text{nm}$  [2]

- *Pointe AFM* : après l'observation sous MEB (ci-dessous), une sonde à nanotube est installée sur le support de MET. La pointe est placée verticalement par rapport au faisceau d'électrons. Afin d'imager correctement le nanotube, la pointe est inclinée d'un angle de  $20^\circ$ . L'installation de la sonde dans l'enceinte de MET est illustrée sur la Figure 3.7.

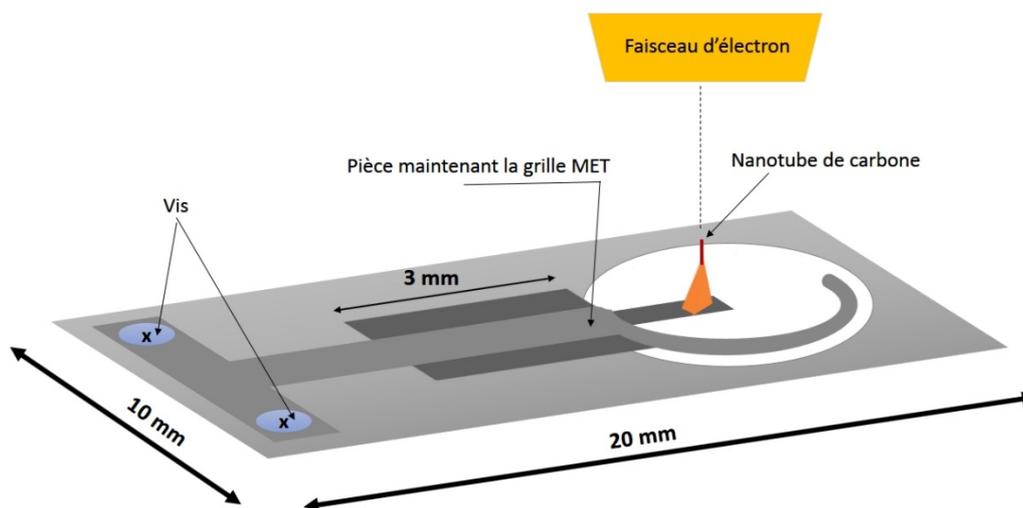


Figure 3.7 : Installation de la sonde à nanotube sur le support de MET

### 3.2.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation non destructive basée sur la diffusion inélastique de la lumière par la matière. L'échantillon est irradié par un laser monochromatique. Les photons du laser sont absorbés puis réémis. L'énergie des photons émis diffère de celle de la lumière monochromatique originale. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Raman. Ce changement donne des informations sur l'état de vibration et de rotation de la molécule impactée. La spectroscopie Raman peut être utilisée pour étudier des échantillons de gaz, liquides et solides.

Lors de la désexcitation des molécules, trois possibilités peuvent être observées (Figure 3.8) :

- La molécule excitée revient à l'état initial, l'énergie du photon absorbé et du photon émis sont identiques : c'est la diffusion élastique de Rayleigh
- La molécule absorbe une partie de l'énergie du photon incident, l'énergie absorbée est supérieure à l'énergie émise : c'est la diffusion inélastique de Raman Stokes

- L'énergie du photon émis est supérieure à l'énergie du photon absorbée : c'est la diffusion inélastique de Raman Anti-Stokes

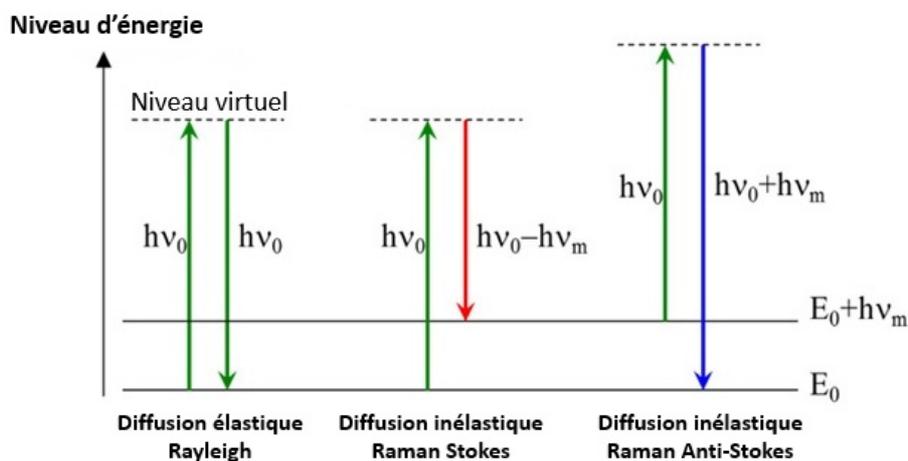


Figure 3.8 : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman.  $\nu_0$  correspond à la fréquence d'excitation du laser,  $\nu_m$  correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée

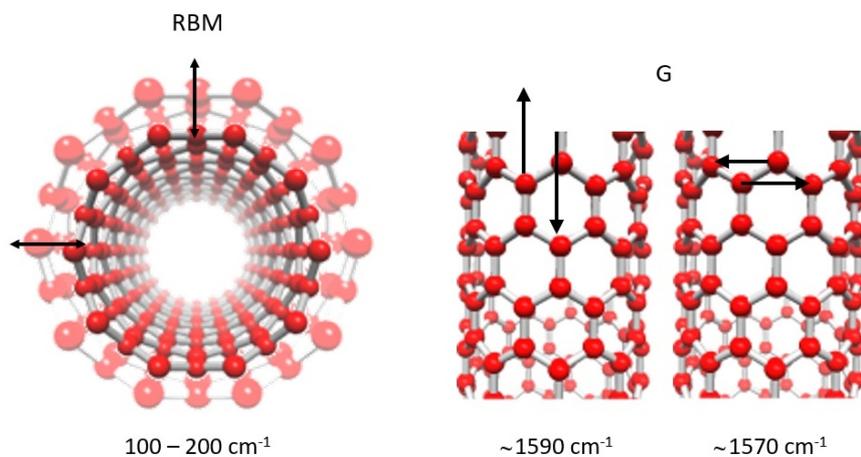


Figure 3.9 : Bandes du spectre associées aux vibrations de la surface d'un nanotube monoparoï : (a) mode radial de respiration (RBM) et (b) modes tangentiels de la bande G

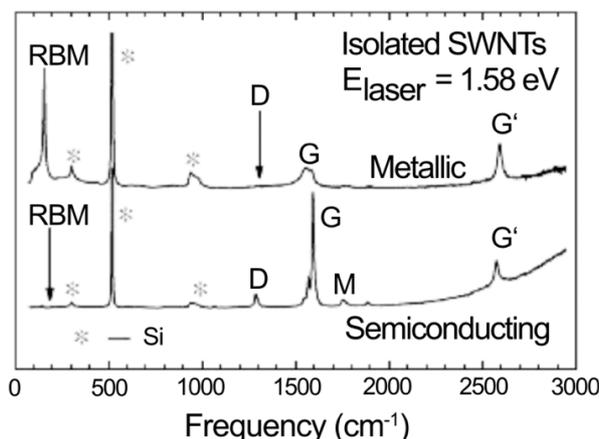


Figure 3.10 : Exemples de spectre Raman de NTC mono-paroi isolé (métallique ou semi-conducteur). Les spectres montrent les bandes caractéristiques RBM et bande G. Les bandes « \* » représentent les bandes de Si [4]

La spectroscopie Raman permet ainsi d'obtenir un spectre en énergie caractéristique de la structure poly-atomique d'échantillons. Dans le cas des NTC, le spectre obtenu est caractéristique des vibrations des liaisons C-C  $sp^2$ . Le spectre de caractérisation des nanotubes mono-paroi par spectroscopie Raman met en évidence deux régions. La première région se situe à basse fréquence entre 100 et 250  $cm^{-1}$ . Dans cette zone, les pics sont dus au mouvement intrinsèque du nanotube selon sa direction radiale. Ce mode de vibration est appelé le mode de respiration (Radial Breathing Modes en anglais, RBM). Ce mode est caractéristique de la structure tubulaire des nanotubes de carbone et non observé dans d'autres matériaux. L'observation de la bande RBM ( $\omega_{RBM}$  : la fréquence de la bande RBM) dépend de l'énergie d'excitation du laser et du diamètre des nanotubes mono-paroi. L'exploitation de ce mode est ainsi très utile pour estimer le diamètre du nanotube mono-paroi ( $d_t$ ) si l'on connaît la relation entre  $\omega_{RBM}$  et  $d_t$ . Cependant, la valeur théorique de la relation entre  $\omega_{RBM}$  et  $d_t$  dépend du modèle de calcul et des conditions expérimentales appliquées lors de chaque mesure. L'équation la plus utilisée est  $\omega_{RBM} = A/d_t + B$  où A et B sont des valeurs empiriques [5]. Par exemple, pour un faisceau de nanotubes mono-paroi comprenant des CNT de diamètres différents, les valeurs de  $A = 234 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}$  et  $B = 10 \text{ cm}^{-1}$  ont été trouvées, le diamètre moyen des nanotubes est environ  $d_t = 1.5 \pm 0.2 \text{ nm}$  [6]. D'autres auteurs ont obtenu  $A = 248 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}$  and  $B = 0$  pour un nanotube isolé,  $\omega_{RBM} = 236 \text{ cm}^{-1}$ , le diamètre de nanotube mesuré de 0,9 nm [7].

La deuxième région regroupe un ensemble de pics autour de 1580  $cm^{-1}$ . Ces pics correspondent à la vibration des atomes de carbone en mode tangentiel. Ce mode est souvent labellisé par la lettre G car il est proche de la vibration tangentielle des plans de graphite. La forme de la bande G peut également être caractéristique des propriétés électroniques du nanotube, métallique ou semi-conducteur (cf Figure 3.10). Les pics autour de 1450  $cm^{-1}$  représente la bande D. Une comparaison de l'intensité entre la bande D et la bande G permet d'indiquer la présence de carbone amorphe ou le défaut dans la structure de nanotube de carbone.

La caractérisation des nanotubes durant ma thèse a été réalisée à l'aide du spectromètre Raman WITec Alpha 300,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Les nanotubes sont perpendiculaires au faisceau de laser.

## Références

- [1] A.-M. Bonnot, F. Gay, P.H. Perrier, Procédé de croissance d'un nanotube de carbone sur pointe nanométrique, 2008.  
<https://encrypted.google.com/patents/EP2125616A2?cl=fr> (accessed January 23, 2018).
- [2] SPI Supplies Brand Silicon Nitride Membrane Window Grids, 2 $\mu$ m Holes, Preforated, Pack of 10 Gr | 4108PSN-BA | SPI Supplies, (n.d.).  
<https://www.2spi.com/item/4108psn-ba/grids-membrane-silicon-nitride-perforated/>.
- [3] B. François, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, F. Robaut, Microscopie électronique à balayage et microanalyses, 2009.
- [4] A. Jorio, E. Kauppinen, A. Hassanien, Carbon-Nanotube Metrology, in: Springer, Berlin, Heidelberg, 2007: pp. 63–100. doi:10.1007/978-3-540-72865-8\_3.
- [5] A. Jorio, R. Saito, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 1118–1121. doi:10.1103/PhysRevLett.86.1118.
- [6] M. Milnera, R. Rouse, R. Rouse, Periodic resonance excitation and intertube interaction from quasicontinuous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1324–1327. doi:10.1103/PhysRevLett.84.1324.
- [7] A.G. Souza Filho, S.G. Chou, G.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L. An, J. Liu, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, A. Jorio, A. Grüneis, R. Saito, Stokes and anti-Stokes Raman spectra of small-diameter isolated carbon nanotubes, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 69 (2004) 115428. doi:10.1103/PhysRevB.69.115428.

## Chapitre 4

### Croissance 2D sur substrat de wafer Silicium

En 2014, les premières synthèses de nanotubes mono-paroi ont été réalisées au CBMN. Nous avons choisi de réaliser les premières croissances sur des wafers de silicium<sup>†</sup>. Nous gardons ainsi le matériau le plus courant des pointes AFM tout en nous affranchissant des contraintes liées à la différence de géométrie entre chaque type de pointes. Par ailleurs, la fabrication des wafers est très bien contrôlée, ce qui permet d'assurer un matériel de départ bien caractérisé et toujours identique.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 3, les paramètres de croissance HFCVD sont ceux obtenus à la fin du travail d'A-M. Bonnot [1] (détails du protocole, partie 3.1.3).

#### 4.1. Courbe d'étalonnage de l'épaisseur du film de catalyseur

La première étape de notre procédé de fabrication des sondes à nanotube mono-paroi est le dépôt de films minces de catalyseur. Deux métaux ont été choisis : le cobalt, comme catalyseur principal, et le titane, comme co-catalyseur. Nous déposons le catalyseur par évaporation sous faisceau d'électrons (annexe 1) dans une chambre sous vide que nous avons développée. Les épaisseurs de films minces métalliques obtenues sont faibles : de la couche monoatomique à quelques nanomètres, ce qui impose des vitesses d'évaporation assez lentes, d'où une distance de 10 cm entre la cible de métal et les wafers.

Lors d'une croissance CVD catalytique, le contrôle de l'état du catalyseur est essentiel [2]. Pour contrôler sa pureté, nous sélectionnons des cibles commerciales de haute qualité (99,99% de pureté) de BT Electronics. Le dépôt de catalyseur est réalisé sous ultra vide ( $10^{-8}$  mbar) pour éviter la contamination. L'autre paramètre important est l'épaisseur de ce dépôt [1]. Il est donc essentiel d'étalonner l'épaisseur des dépôts.

Après avoir sélectionné les conditions optimales pour chaque catalyseur, nous avons fait varier le temps de dépôt du catalyseur sur les wafers de silicium. Au CBMN, nous mesurons l'épaisseur du dépôt à l'aide de l'AFM. Pour pouvoir effectuer la mesure de l'épaisseur du dépôt par AFM, nous avons besoin de scanner une marche séparant le wafer de silicium de la surface du catalyseur déposé. Lors du dépôt, nous réalisons cette marche en masquant une partie du wafer en silicium avec un autre morceau de silicium. Après le dépôt, le masque est retiré. Le wafer de silicium contient donc une partie où le catalyseur a été déposé et une partie sans catalyseur. La Figure 4.1 présente une photographie d'un dépôt sur le wafer après le retrait du masque. On y aperçoit deux zones de couleurs différentes, la partie droite étant sans dépôt. Leur ligne de séparation marque la marche. L'interface entre ces deux parties sera analysée par AFM permettant ainsi de déterminer l'épaisseur du film.

Les épaisseurs des films minces sur le wafer sont mesurées par imagerie AFM en mode modulation d'amplitude en contact intermittent (tapping). Les mesures AFM sont faites autour de la marche avec des images de  $10\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ . Ces mesures nécessitent une bonne calibration verticale du scanner piézoélectrique. Pour une meilleure précision, nous traçons la section sur de grandes plages de longueur de part et d'autre de la marche afin de s'affranchir du temps fini

---

<sup>†</sup> Les wafers de silicium non dopés sont fournis par l'IEMT (Institute of Electronic Materials Technology). Un wafer entier est de 5,08 cm de diamètre. L'épaisseur d'un wafer est de  $280 \pm 25\ \mu\text{m}$ . L'orientation standard du cristal est (100) ou (111).

de la boucle électronique de contre-réaction qui perturbe la mesure sur la marche elle-même. Le résultat d'AFM est traité par logiciel Gwyddion. Le profil de hauteur est une moyenne réalisée sur l'ensemble des lignes de l'image (512 pixel par 128 pixel) par l'utilisation de l'outil « Statistiques de Ligne/Colonne » . La marche est obtenue par ajustement du profil moyen de hauteur (l'outil « Dimension critique » .

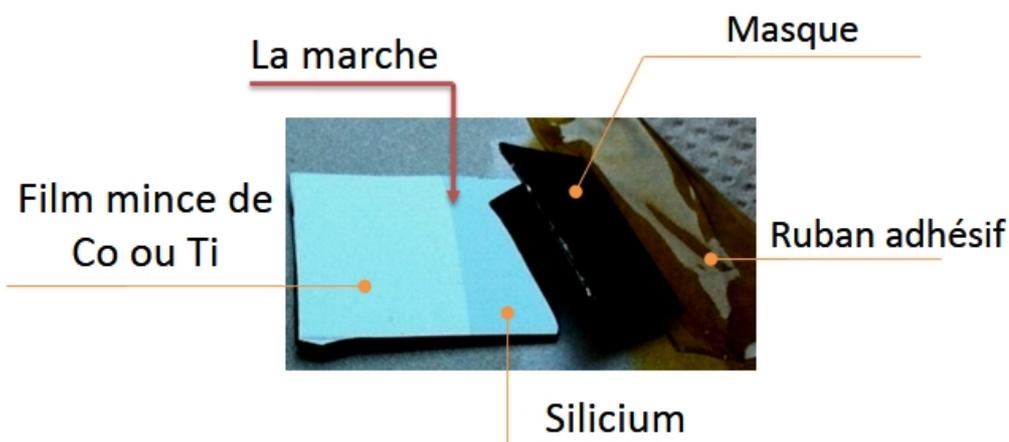


Figure 4.1 : Photographie d'un morceau de wafer (2cm x 2cm) avec un dépôt de film mince (côté gauche) suffisamment épais pour une visualisation optique

Une image typique de la marche d'un dépôt de cobalt sur un wafer est présentée (Figure 4.2). Le dépôt a été effectué pendant 30 minutes dans les conditions optimales (cf. partie 3.1.1) définies précédemment.

L'image de hauteur (Figure 4.2a) montre clairement la différence de hauteur qui se distingue par l'échelle de couleur. La couleur plus sombre correspond à la surface du substrat Si la plus basse, sans dépôt de catalyseur. La couleur plus claire indique le film mince métallique déposé sur le wafer Si. La marche présente une épaisseur de  $(6,4 \pm 0,1)$  nm de cobalt déposé. Le changement de valeur moyenne de phase entre les deux zones de la Figure 4.2b illustre la présence de deux matériaux différents. Le saut dans le profil de phase au moment de la marche est provoqué par un petit défaut d'asservissement lorsque l'amplitude n'est plus constante.

Pour chacun des échantillons, plusieurs acquisitions AFM sont réalisées le long de la marche, chacune représentant des images de 512 x 128 pixels. La valeur finale de l'épaisseur est calculée en moyennant l'épaisseur de la marche sur l'ensemble du domaine obtenu en acquisition.

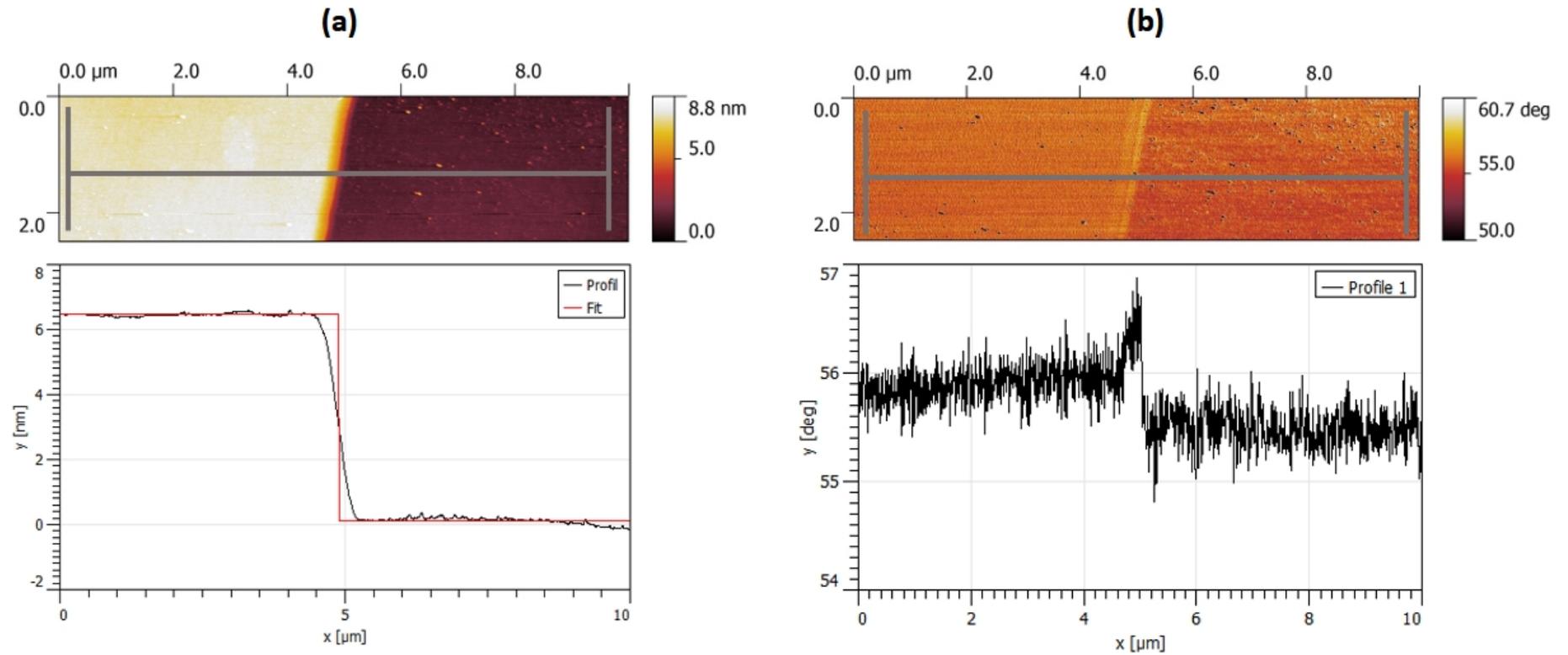


Figure 4.2 : Image AFM de l'échantillon de dépôt de Cobalt pendant 30 minutes

a) Image de la hauteur avec son profil moyenné, b) Image de phase : le contraste de phase moyen entre le Si et le Co et la section de phase indique un changement de dissipation de la pointe AFM sur deux matériaux différents. Autour de la marche, la variation de phase locale est due à la variation de l'amplitude liée à l'asservissement. La rugosité de la zone déposée est inférieure de 0,1 nm

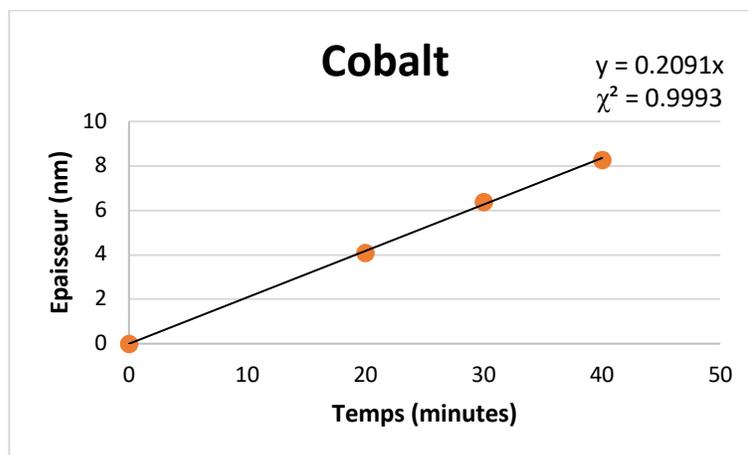
La moyenne quadratique des écarts de hauteur qui permet d'évaluer la rugosité RMS<sup>‡</sup> (Root Mean Square en anglais) est également mesurée et comparée à la rugosité d'un wafer de silicium pur (RMS de 0,01 nm pour une image de 1 µm x 1 µm). La rugosité des surfaces après le dépôt de film mince est inférieure à 0,5 nm. Ce résultat montre une bonne qualité de notre couche mince de catalyseur.

Le **Tableau 4.1** ci-dessous répertorie les valeurs mesurées pour les films minces de cobalt et de titane. A partir de ce tableau, nous réalisons deux courbes d'étalonnage qui nous permet de déterminer la vitesse de dépôt des films minces. Les **Graphique 4.1** et **Graphique 4.2** présentent la variation de l'épaisseur du film de titane et de cobalt en fonction du temps d'évaporation.

Echantillon	Temps (minutes)	Epaisseur (nm)
Cobalt	20	4,1
	30	6,4
	40	8,3
Titane	10	4,6
	20	8,2
	30	11,6

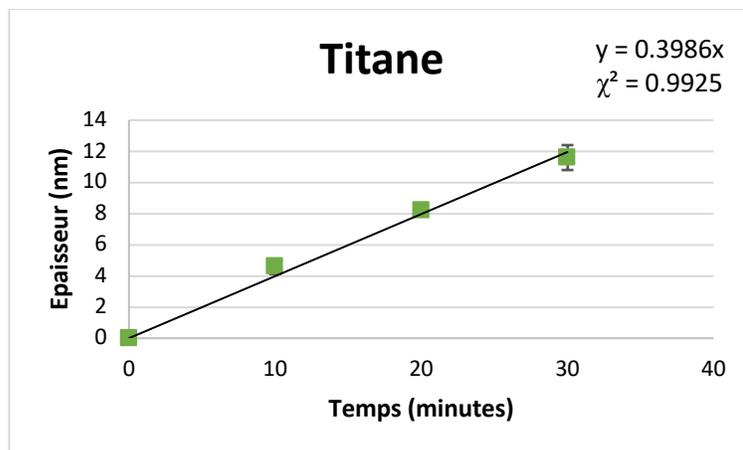
Tableau 4.1 : Épaisseurs des dépôts de catalyseur mesurées par AFM

Les courbes d'étalonnage sont présentées ci-dessous :



Graphique 4.1 : Courbe d'étalonnage de l'épaisseur du film mince de cobalt obtenue par AFM

<sup>‡</sup> Gwyddion calcule la rugosité RMS en utilisant la formule suivante :  $Sq = \frac{1}{x \cdot y} \cdot \sum_{x,y} (Z(x,y) - \bar{Z})^2$  où  $Z(x,y)$  est la hauteur au pixel de coordonnées  $(x,y)$  et  $\bar{Z}$  est la hauteur moyenne calculée sur l'ensemble de l'image.



Graphique 4.2 : Courbe d'étalonnage de l'épaisseur du film mince de titane obtenue par AFM

Conclusion : La vitesse de dépôt des films minces est de 0,21 nm/minute pour le cobalt et 0,40 nm/minute pour le titane. Ces valeurs seront réutilisées tout au long de ce travail.

#### 4.2. Pré-étude du catalyseur cobalt

Dans la section précédente, nous avons déterminé la vitesse de dépôt des films minces des catalyseurs titane et cobalt déposés successivement sur le wafer de silicium. A présent et en amont de l'étape de recuit, nous souhaitons caractériser l'état de surface du film de cobalt-titane. Après viendra l'étape de recuit où nous effectuerons une étude de la rugosité de la surface du wafer en silicium et des nanoparticules formées. Cela permettra de comprendre l'impact des nanoparticules de cobalt-titane sur la formation des NTC.

Nous avons réalisé des dépôts de cobalt d'épaisseur 1-2-4 et 6 nm. La [Figure 4.3](#) montre un résultat typique pour une épaisseur de 1 nm. La rugosité RMS mesurée en AFM (sur les images AFM de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) est égale à 0,3 nm. L'image MEB montre très peu de contraste. En effet, la faible rugosité des films limite leur caractérisation par MEB : la rugosité isotrope et le contraste à trop petites dimensions rendent la mise au point difficile à des grossissements supérieurs à  $\times 20\,000$ .

Les résultats confirment que les films minces de cobalt sont homogènes, ils recouvrent le wafer. Ces résultats sont similaires pour toutes les épaisseurs et reproductibles par la technique d'évaporation sous vide.

Après le dépôt des catalyseurs, nous avons réalisé un recuit dans le réacteur HFCVD pendant 30 minutes par chauffage du disque support de pointes (cf. paragraphe [3.1.2](#)) à  $400^\circ\text{C}$  sous un flux d'hydrogène pur (100 sccm). La pression est maintenue à 60 mBar. Les échantillons obtenus sont caractérisés par MEB et par AFM ([Figure 4.4](#)).

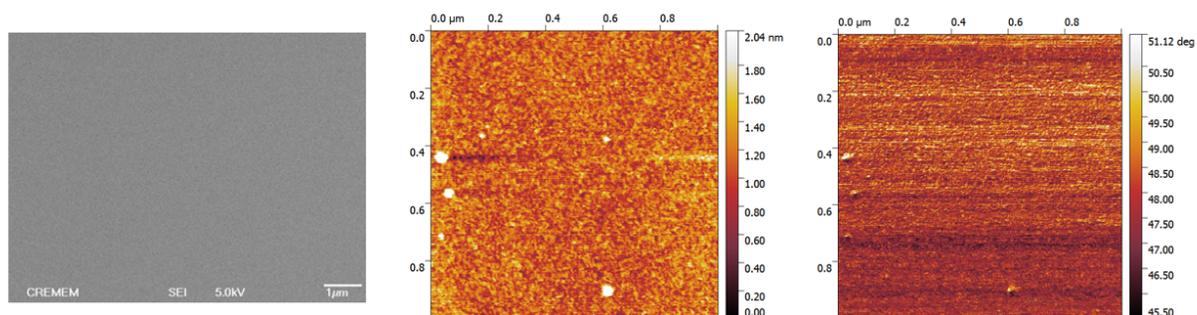


Figure 4.3 : Image MEB a) et AFM hauteur b) et phase c) d'un film mince de cobalt d'épaisseur 1 nm déposé sur wafer (avant le recuit). La rugosité est faible, le film est homogène. Barre d'échelle :  $1\mu m$

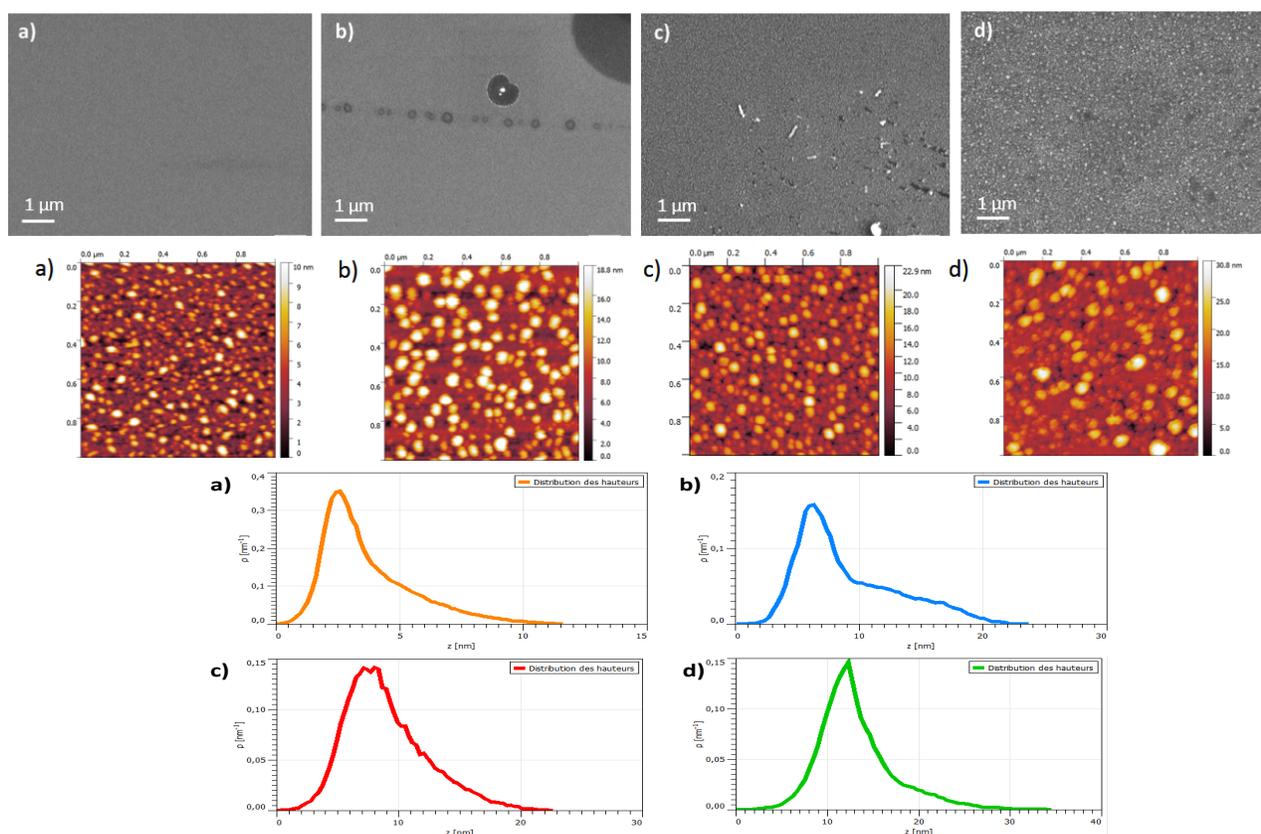


Figure 4.4 : 1<sup>ère</sup> ligne : Images MEB réalisées à 5kV avec un grossissement de x20 000 ; 2<sup>ème</sup> ligne : Images AFM de hauteur, les échelles verticales ne sont pas identiques pour permettre une meilleure visualisation ; 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> ligne : Histogrammes de hauteur après recuit du dépôt de Cobalt d'épaisseurs de 1 nm (a), 2 nm (b), 4 nm (c), 6 nm (d)

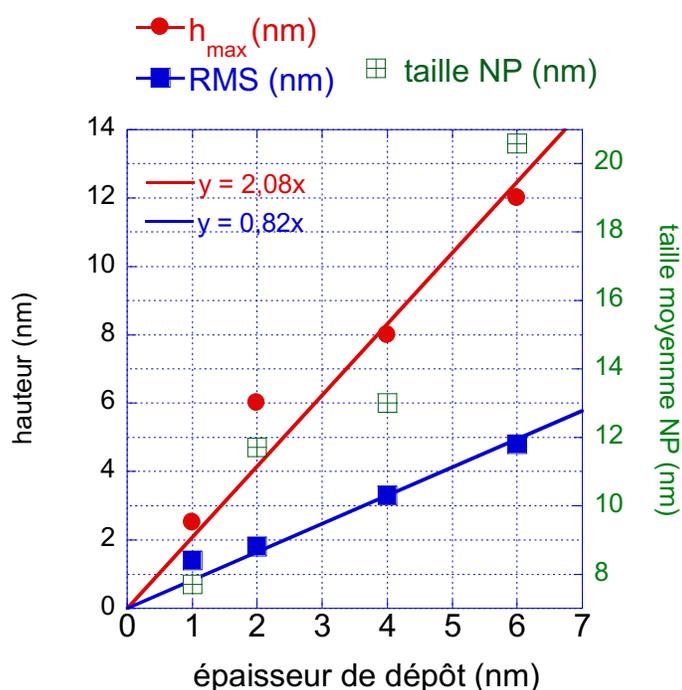
Toutes les images d'AFM de la Figure 4.4 révèlent un changement de structure : le film homogène a évolué vers un tapis de nanoparticules. En effet, sous l'action de la chaleur, les films minces ont tendance à démouiller. Au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur initiale (de a) vers d)), la rugosité augmente, elle devient de plus en plus apparente en imagerie MEB.

Le Tableau 4.2 donne la rugosité, la taille moyenne des nanoparticules et la hauteur majoritaire (pic le plus fort) des histogrammes extraits des images AFM. Ces données sont reprises

dans le [Graphique 4.3](#) en fonction de l'épaisseur du dépôt. La rugosité et la hauteur majoritaire peuvent s'ajuster linéairement avec des pentes de 0,82 et 2,08 respectivement.

Épaisseur de dépôt (nm)	Rugosité (nm)	Taille moyenne des nanoparticules (nm) <sup>§</sup>	Hauteur majoritaire extraite de l'histogramme (nm)
0	0,01	-	-
1	1,4	7,7	2,5
2	1,8	11,7	6,0
4	3,3	13,0	8,0
6	4,8	20,6	12,0

Tableau 4.2 : Rugosité de dépôt du cobalt après recuit et taille moyenne des nanoparticules



Graphique 4.3 : L'évolution de la taille de nanoparticules de catalyseur et la rugosité de surface catalytique en fonction de l'épaisseur de dépôt

L'augmentation de la taille des nanoparticules avec l'épaisseur du dépôt se détecte aussi sur les histogrammes de hauteur qui s'élargissent et s'étendent de plus en plus vers les grandes valeurs. Leur répartition ne permet pas d'identifier facilement de type de population ou de valeur moyenne.

En résumé, le traitement thermique a permis la création de nanoparticules. La taille des nanoparticules augmente avec l'épaisseur des dépôts. A partir d'une rugosité de 3 nm environ, la mise au point nécessaire pour le MEB devient plus facile et l'on peut détecter plus facilement la rugosité.

<sup>§</sup> La taille moyenne des nanoparticules est obtenue après le traitement des données par le logiciel Gwyddion. La valeur obtenue est moyennée sur toute l'image.

### 4.3. Les premières croissances de nanotubes sur wafer Si - Mode opératoire initial

Le but du premier essai est de trouver les conditions expérimentales permettant d'obtenir des nanotubes mono-paroi sur les wafers Si. Pour cela, nous avons choisi trois conditions de dépôt différentes permettant d'encadrer les conditions optimales du protocole [1] et de vérifier le rôle du co-catalyseur :

1. L'épaisseur de **cobalt de 1 nm** : épaisseur optimale
2. L'épaisseur de **cobalt de 2 nm** : épaisseur maximale (diamètre limite des nanotubes)
3. L'épaisseur optimale de **cobalt de 1 nm** avec le co-catalyseur **titane**. Comme l'épaisseur de titane déposée dans le protocole [1] est très faible (« 1 Å »), nous faisons un dépôt de titane pendant un temps très court : 10 secondes.

Les wafers silicium ont une dimension de 5x5 mm<sup>2</sup>. Après le dépôt, les wafers sont positionnés sur le support dans le réacteur HFCVD. Le filament en tungstène (diamètre  $\Phi = 0,25$  mm) est placé à 7 mm au-dessus du substrat support des pointes. L'enceinte du réacteur HFCVD est mise sous hydrogène à une pression de 60 mbar (partie 4.3)

Par la suite, nous allons réaliser trois croissances que nous labellerons C1, C2 et C3. Pour chacune de ces croissances, nous allons utiliser les trois conditions de dépôts décrites ci-dessus. Nous aurons donc au total neuf synthèses différentes. Les paramètres des croissances C1, C2 et C3 sont résumés dans les [Tableau 4.3](#) et [Tableau 4.4](#).

Croissance C1	Paramètres	Température (°C)		Flux de gaz (sccm)		Temps (secondes)
		T substrat	T filament	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
Pilotage manuel	Recuit	400	0	100	0	3600
	Carburation	200	1200	100	10	3600
	Croissance	<b>640</b>	2000	100	10	1200

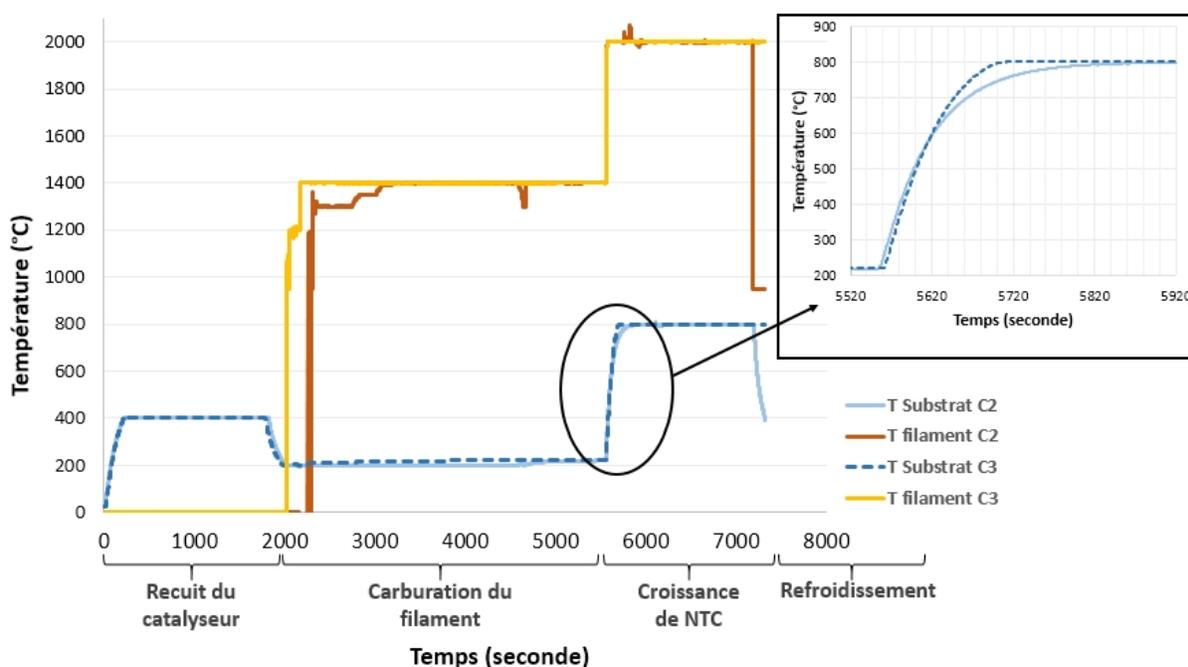
Tableau 4.3 : Les conditions de synthèse dans le premier essai de démarrage du réacteur C1. Le paramètre noté en rouge est dû à une limitation technique

Pour commencer les expériences, nous avons mené le premier essai C1 en opérant manuellement l'instrumentation. Dans l'étape de croissance, la température du substrat n'a pu atteindre que 640°C au lieu des 800°C attendus. En effet, nous avons limité à 10 A la valeur de courant d'alimentation de la résistance céramique qui chauffe le substrat car cette résistance est fragile.

Pour la suite, lors des croissances C2 et C3, nous avons calculé plus précisément la valeur limite du courant de la résistance (28 A), et nous avons piloté toute l'instrumentation avec le programme LabView précédemment créé. Par rapport à C1, nous avons augmenté la température du substrat ( $T_{\text{sub}}$ ) dans l'étape de croissance à 800°C au lieu de 640°C et également réduit le temps de recuit. Les autres paramètres sont identiques à ceux de la croissance C1. Dans ces conditions :

Croissance C2 et C3	Paramètres	Température (°C)		Flux de gaz (sccm)		Temps (secondes)
		T substrat	T filament	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
LabView	Recuit	400	0	100	0	<b>1800</b>
	Carburation	200	1400	100	10	3600
	Croissance	<b>800</b>	2000	100	10	1800

Tableau 4.4 : Les conditions du réacteur pilotées par logiciel LabView dans les deux essais C2 et C3. Les deux paramètres en rouge et en gras ont été modifiés par rapport à la croissance précédente C1



Graphique 4.4 : Évolution des températures dans le réacteur HFCVD pour les essais C2 et C3. En insert, un zoom sur la montée de la température du substrat de 200 à 1000°C dans l'étape de croissance

Grâce à l'acquisition, on peut suivre l'évolution des températures dans le réacteur selon les différentes phases (Graphique 4.4 ci-dessus) : température du substrat (en bleu clair et continu pour C2 et bleu sombre et tirets pour C3) et température du filament de tungstène (en brun pour C2 et jaune pour C3). On y retrouve les trois phases de recuit du catalyseur, carburation du filament et croissance de nanotubes. Quelques défauts de l'asservissement perturbent les montées en température. L'insert présente un zoom sur la transition entre la carburation et la croissance. Si la température du filament atteint très rapidement 2000°C, le substrat met environ 2 minutes pour aller de 200° à 800°C.

## 4.4. Résultats des premières croissances

Après la synthèse, les échantillons sont caractérisés par MEB et AFM. Pour tous les résultats MEB et AFM, se pose la question de la variabilité des résultats selon la zone examinée. Il est impossible de caractériser totalement un échantillon de quelques  $\text{cm}^2$  avec des images de taille de l'ordre du  $\mu\text{m}^2$ . Nous avons souvent constaté des variations, mais nous n'avons pas toujours pu les relier à la position de la zone étudiée par rapport au filament de tungstène ou à la résistance sous-jacente du disque support. Lorsque nous n'obtenions que très peu de nanotubes, nous avons sélectionné les zones montrant localement des structures particulières, car ces zones rares étaient plus informatives. Dans les autres cas, les images sélectionnées sont représentatives des résultats généraux. A noter, le contraste des images est souvent augmenté pour une meilleure visualisation en production papier.

### 4.4.1. Résultats des observations au MEB

#### 4.4.1.1. Croissance C1 des nanotubes

La [Figure 4.5](#) ci-dessous présente les images MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés obtenues après la première croissance C1. Les premiers résultats semblent très différents selon le dépôt de catalyseur : 1 nm de cobalt (à gauche), 1 nm de cobalt et titane (au centre) ou 2 nm de cobalt seul (à droite). On ne détecte aucune structure à haut rapport d'aspect comme un nanotube.

Commençons par le dépôt de 1 nm de cobalt (à gauche), pour lequel on obtient un film qui recouvre presque toute la surface, avec quelques fissures. Nous supposons que ce film est composé de cobalt. Cette interprétation est corroborée par l'image d'électrons rétrodiffusés dans laquelle le cobalt, élément de numéro atomique supérieur au silicium apparaît plus clair. La perte de résolution par rapport à l'image d'électrons secondaires est classique : les électrons rétrodiffusés ont une énergie élevée, ils proviennent de profondeurs plus importantes que les électrons secondaires et peuvent subir des diffusions élastiques ou une perte en énergie lors de la traversée de la matière, ce qui détériore la résolution.

Pour le dépôt de 1 nm de cobalt avec titane (au centre), malgré la difficulté de focalisation, on détecte une structure avec une certaine rugosité proche de la limite de résolution pouvant correspondre à des nanoparticules de taille de l'ordre de quelques nanomètres. Par-dessus quelques plus grosses particules (diamètres de l'ordre 10 à 50 nm) montrent plus de brillance. Les numéros atomiques du cobalt et du titane sont trop voisins (27 et 22 respectivement) pour pouvoir distinguer l'un de l'autre en BSEI (Back-Scattered Electron Imaging). Le contraste plus brillant des grandes nanoparticules en BSEI peut provenir de la plus grande taille uniquement.

Pour le dépôt de 2 nm de cobalt (à droite), on retrouve des nanoparticules à la fois dans l'image d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Par-dessus ces nanoparticules, quelques structures tubulaires ont poussé. Ces tubes sont relativement courts, courbés et de diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre. En BSEI, ils forment un nuage plus sombre qui masque certaines nanoparticules en rétrodiffusés. Ce résultat peut s'expliquer par des structures tubulaires carbonées.

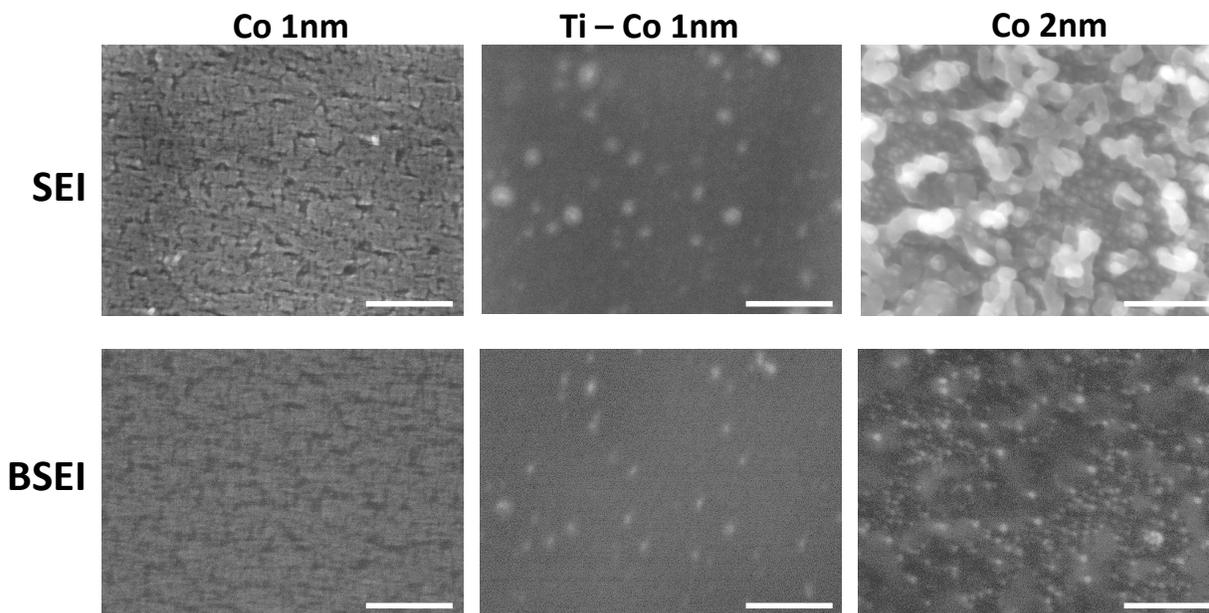


Figure 4.5 : Images réalisées à partir des électrons secondaires (Secondary Electron Imaging : haut) et des électrons rétrodiffusés (Back-Scattered Electron Imaging : bas) après la croissance C1, respectivement pour des dépôts de 1 nm de cobalt (gauche), 1 nm de cobalt et titane (centre) et 2 nm de cobalt (droite). Barres d'échelle : 300 nm

La comparaison de ces trois résultats permet de dégager une interprétation :

- Le film du dépôt de 1 nm d'épaisseur est formé de nanoparticules trop petites pour le grandissement utilisé. On ne détecte aucune structure carbonée.
- Le film du dépôt de 1 nm d'épaisseur avec titane est aussi formé de nanoparticules, nous ne pouvons pas distinguer le cobalt ou le titane. On ne détecte aucune structure carbonée.
- Sans titane mais avec 2 nm de cobalt, les nanoparticules sont plus grandes. Certaines sont entourées de structures tubulaires que l'on peut attribuer à des tubes graphitiques en carbone mal organisé.

Notre conclusion de la première croissance est que la température du substrat était trop basse (670°C) pour créer des structures carbonées cristallisées et ordonnées.

#### 4.4.1.2. Croissances C2 et C3 des nanotubes

Dans les croissances C2 et C3, nous avons porté la température du substrat à 800°C. La [Figure 4.6](#) reprend les trois images BSEI de la croissance C1 pour les comparer aux résultats des croissances C2 et C3.

Les résultats de la croissance C2 présentent tous une rugosité confirmant la présence de nanoparticules. Notons que la rugosité augmente avec l'épaisseur du dépôt de cobalt. La majorité des zones observées est homogène. Mais nous avons choisi des images montrant quelques zones plus rares, car elles présentent des structures à haut rapport d'aspect comme les NTC. Pour les

trois dépôts, nous repérons quelques-unes de ces rares structures de longueur de 100 à 200 nm, beaucoup plus grandes que leur diamètre. Sur les deux surfaces des dépôts sans titane (Co 1 nm et Co 2 nm), le diamètre de ces objets est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Par contre, sur la surface de dépôt de Co (1 nm) avec titane, leur diamètre est beaucoup plus petit (nous n'avons pas pu le mesurer car les tubes ont épaissi sous le faisceau pendant le zoom), leurs dimensions sont tout à fait compatibles avec celles des NTC mono-paroi que nous recherchons.

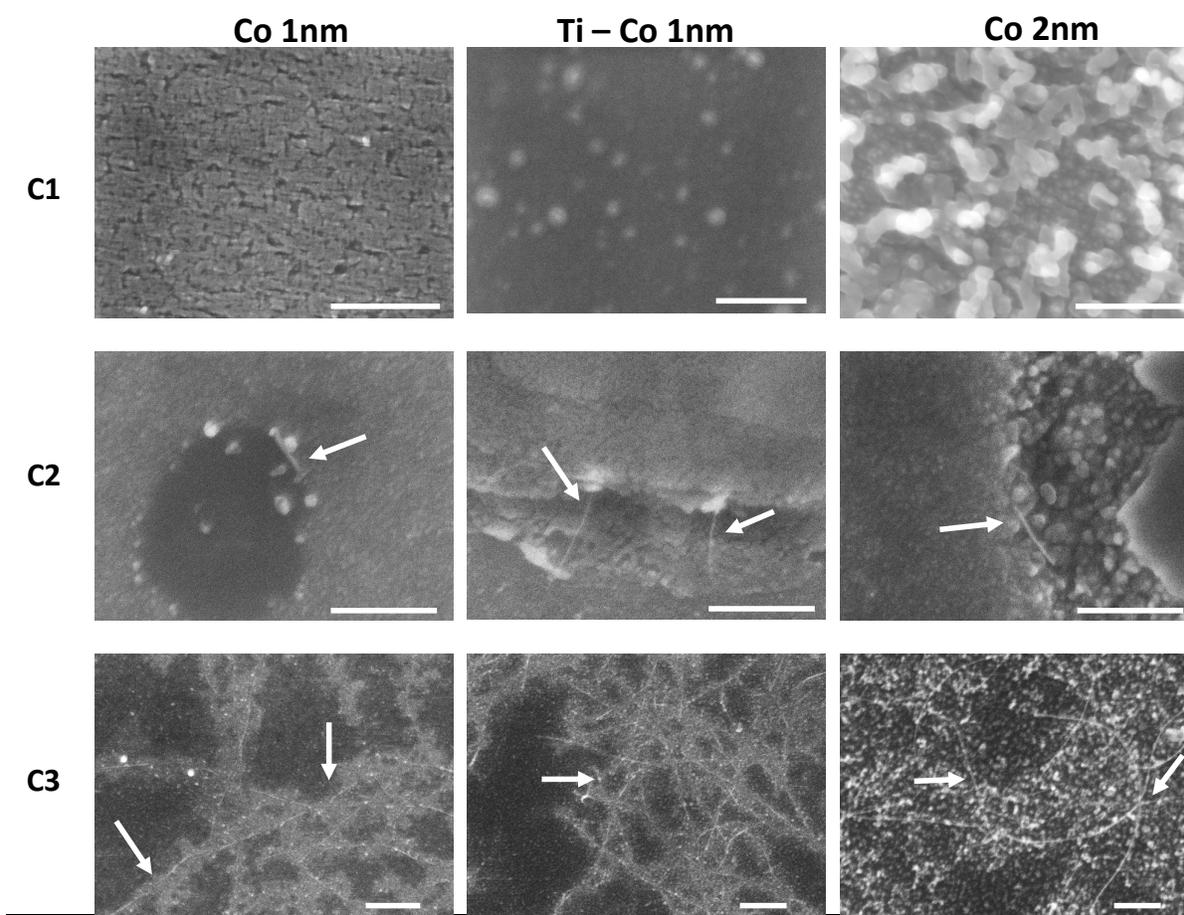


Figure 4.6 : Comparaison des images MEB de trois premiers essais. Les flèches blanches indiquent la présence des nanotubes de carbone. Barres d'échelle : 300 nm

Les résultats encourageants de cette deuxième croissance indiquent qu'une température du substrat de 800°C peut être suffisante pour faire croître des nanotubes plus organisés, mais quelque chose semble encore limiter leur croissance.

L'une des raisons peut être liée à la taille des nanoparticules qui serait devenue trop importante. En effet, si le substrat ne passe pas assez vite de la température de carburation (200°) à celle de croissance (800°C), les nanoparticules peuvent devenir suffisamment mobiles et coalescer pour devenir une seule nanoparticule plus large [3]. C'est pour cela que nous avons changé l'asservissement en température pour la croissance C3. Cela accélérera cette transition (insert du Graphique 4.4).

Les trois types de dépôt de catalyseurs de la croissance C3 ont produit des nanotubes longs et fins compatibles avec les NTC attendus. Ces nanotubes restent individualisés, ils ne sont pas agglomérés en fagots. Malgré le grand nombre de NTC, la majorité des nanoparticules ne sont pas actives pour la croissance. A l'échelle du micron, la couverture en nanotubes n'est pas homogène, il existe de petites plages de quelques centaines de nm<sup>2</sup> sans NTC. La rugosité (liée à la taille des nanoparticules) est toujours plus forte pour le dépôt de 2 nm (à droite). A ces grandissements, nous ne détectons pas de variation de taille de nanoparticules avec le titane, mais il augmente le nombre de nanotubes. Ce résultat montre l'efficacité du système de catalyseur Ti-Co pour la croissance de nanotube.

Dans la plupart des cas, les NTC mono-paroi forment des entrelacs sur la surface de telle façon qu'il est quasiment impossible de suivre un NTC sur toute sa longueur et de détecter ses extrémités, ce qui aurait pu être très intéressant pour voir si l'on détecte la nanoparticule de catalyseur qui a servi pour chaque NTC. Ceci empêche également de dénombrer les nanotubes ou de mesurer leur longueur. Nous n'avons donc pas pu mener d'étude statistique.

Le contraste est en faveur des NTC : l'effet d'inclinaison par rapport au faisceau et l'effet d'arête et de pointe intensifient l'émission secondaire ; ainsi, avec leur haut rapport d'aspect, les NTC apparaissent en surbrillance. Mais ils ne sont pas les seuls, tout l'environnement autour d'eux exhibe une surbrillance. Ce sont des nanoparticules plus brillantes que les nanoparticules sur le wafer. Une migration de nanoparticules vers et sur le NTC après la croissance pourrait expliquer ce contraste.

Enfin, la [Figure 4.7](#) ci-dessous a été obtenue pour un dépôt de 1 nm de cobalt et titane, avec un grandissement de x120 000. Dans deux cas repérés avec des flèches, on distingue une extrémité de NTC semblant liée à une nanoparticule plus grande. Cette observation a été décrite dans la thèse de M-F.Fiawoo [4]. À la limite de la résolution près, cela impliquerait que les nanotubes dans notre étude pourraient croître en mode perpendiculaire à la nanoparticule. Nous reviendrons sur ce résultat.

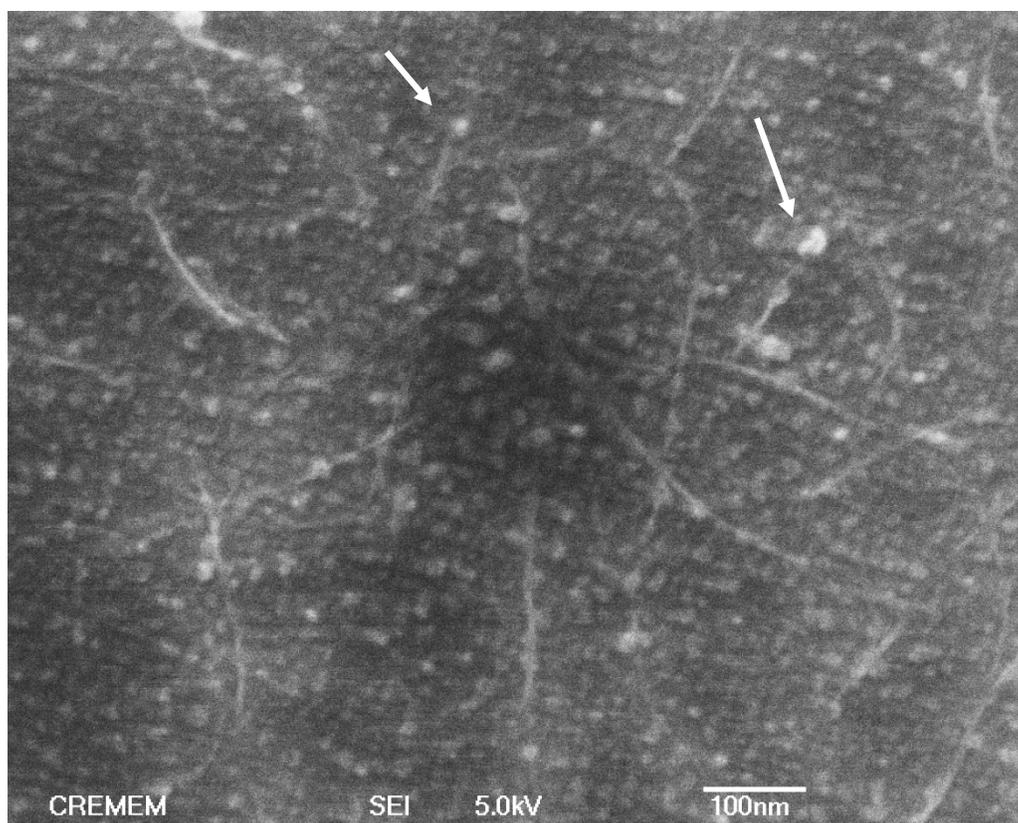


Figure 4.7 : image MEB de la croissance C3, dans une zone avec peu de nanotubes (1 nm Co et Ti). Les flèches indiquent le début de la croissance de nanotubes

#### 4.4.2. Résultats AFM

Nous utilisons l'AFM pour comparer l'état de la surface avec les résultats de MEB précédents (Figure 4.8). La formation des nanoparticules est observée sur tous les wafers. Sur l'image de hauteur du wafer avec titane de la croissance C1 (Ti-Co 1nm), nous détectons le premier objet pouvant correspondre à un NTC alors que le MEB ne nous a pas permis d'en détecter. Ces mêmes conditions de dépôt offrent également un nanotube dans la croissance C2. La croissance C3 a permis l'obtention de nanotubes isolés sur les trois types de dépôts, avec une plus grande densité de nanotubes en présence de titane.

Les résultats MEB et AFM confirment que le nombre de nanoparticules est beaucoup plus important que le nombre de nanotubes, et donc un rendement de synthèse des nanotubes faible.

En observant les images AFM, nous retrouvons quelques extrémités de nanotubes liées avec des nanoparticules, mais il y a des nanoparticules qui semblent alignées sur les NTC et qui sont plus hautes que leurs voisines comme vu sur les images MEB (cf. Figure 4.6 croissance C3). Ce peut être un phénomène de migration des nanoparticules le long des NTC ou un simple décollement du wafer des nanoparticules qui préfèrent entourer un NTC qui aurait poussé au-dessus d'elles. A priori comme ces nanoparticules ne sont pas aux extrémités des nanotubes, elles n'ont pas contribué à la catalyse pour la croissance carbonée.

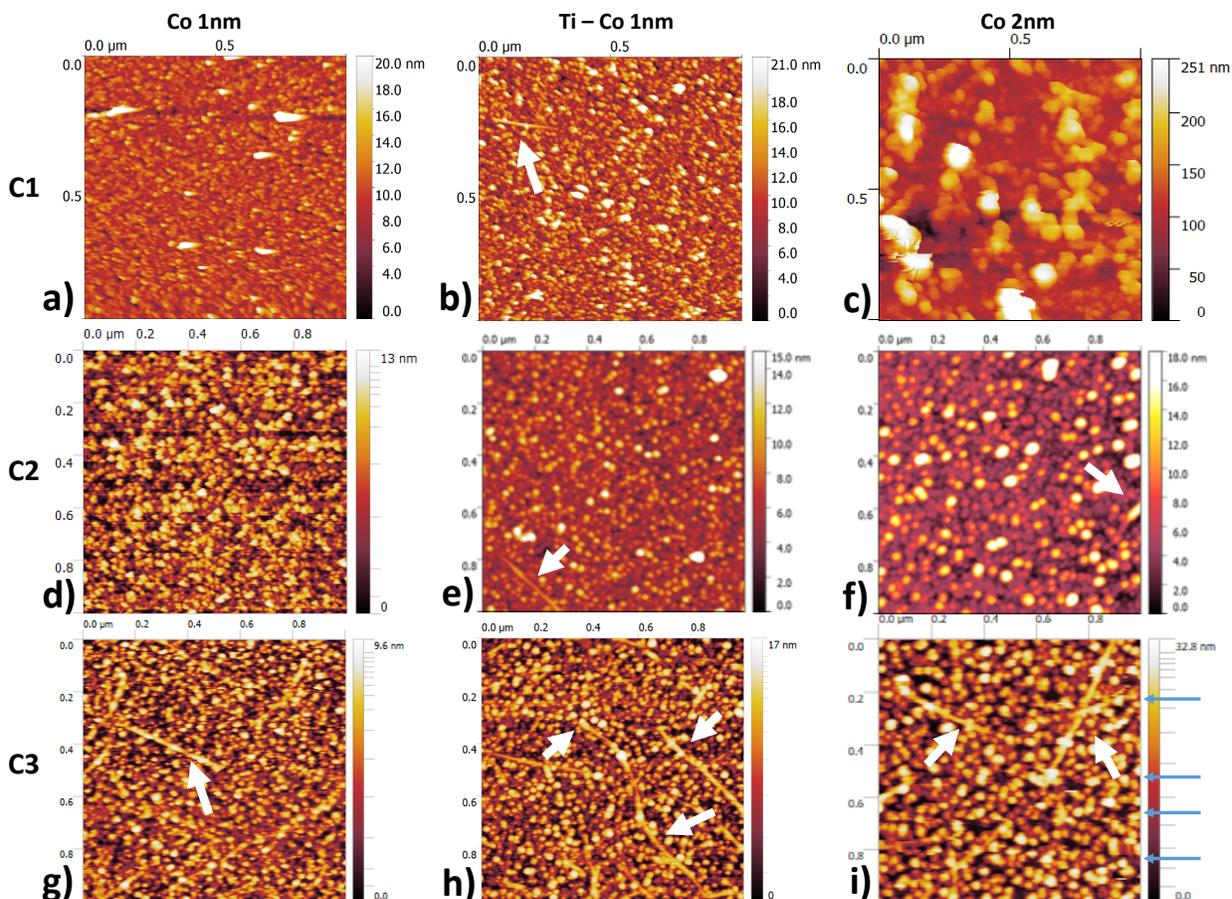


Figure 4.8 : Images AFM des wafers avec les trois types de dépôts dans les premiers essais C1, C2 et C3. Noter les différences d'échelle de contraste (elles sont nécessaires à une visualisation correcte). Les flèches indiquent les structures tubulaires observées

Les images AFM permettent une quantification des hauteurs. Le [Tableau 4.5](#) donne les valeurs de rugosité mesurées sur les différents échantillons. Pour comparer ces données, il est important de noter que les images ont été enregistrées avec des pointes commerciales, la taille des pointes ainsi que leur forme n'est pas la même, ce qui influence la valeur de rugosité [5–8]. Nous pouvons cependant dégager quelques tendances. Comme attendu, la rugosité RMS de la surface devient plus importante lorsque l'épaisseur de dépôt des catalyseurs augmente. La rugosité extrême (44 nm) du wafer avec 2 nm de dépôt dans la première croissance C1 est compatible avec l'hypothèse émise pour l'analyse des résultats de la première croissance C1 (cf paragraphe 4.4.1.1), c'est-à-dire la croissance de structures tubulaires de diamètres typiques entre 20 et 50 nm. Pour la croissance C3, la rugosité des nanoparticules est de l'ordre du diamètre des nanotubes à faible nombre de paroi : entre 1,1 et 1,9 nm pour un dépôt de 1nm de cobalt sans ou avec titane.

Échantillon	Co1nm	TiCo1nm	Co2nm
C1	2,3 nm	3,4 nm	44,3 nm
C2	1,3 nm	2,3 nm	3,9 nm
C3	1,1 nm	1,9 nm	4,7 nm

Tableau 4.5 : Rugosités (en nm) mesurées sur des images de 1 $\mu$ m par 1 $\mu$ m des trois échantillons des trois croissances C1, C2 et C3

La [Figure 4.9](#) compare les histogrammes normalisés de hauteur de chaque dépôt pour les trois croissances (première ligne).  $\rho$  est la densité de hauteur normalisée telle que  $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(h)dh = 1$ . En général, la plupart des distributions ne présente qu'une distribution autour d'une seule valeur, mais avec des largeurs et hauteurs différentes. Le seul cas pour lequel on peut supposer deux pics est celui du dépôt de 2 nm de cobalt ayant subi la croissance C3 qui correspond à l'image AFM de la [Figure 4.8](#) en bas, à droite (i). Cette différence est probablement due à une particularité de cette image : plusieurs sauts de lignes (marqués par des flèches bleues de côté probablement dus à des instabilités d'interaction pointe surface). Cela change artificiellement la taille des échantillons, d'où l'apparition d'une double distribution factice. Sauf ce cas (C3 du dépôt de 2nm de cobalt), la distribution des hauteurs de la croissance C3 est plus piquée (pic plus fin et plus haut) que celle de C2 qui est elle-même mieux définie que celle de C1. Cela montre l'importance du contrôle de la rugosité donc de la taille des nanoparticules pour l'obtention des nanotubes : il faut des nanoparticules plus petites et bien définies (pic moins large).

La comparaison des trois dépôts pour une même croissance (ligne du bas), semble montrer notamment que l'ajout de faible quantité de titane augmente tout de même la taille des nanoparticules. Les pourcentages d'augmentation de rugosité d'après de le [Tableau 4.5](#) des nanoparticules seraient : 32%, 44% et 42% pour C1, C2 et C3 respectivement (pour 1 nm de dépôt de Co, avec et sans titane).

La [Figure 4.10](#) présente un zoom sur une image AFM et un profil de 1 pixel sur toute la longueur de l'image. Le profil ne montre pas clairement la position des nanotubes qui sont noyés par la forte rugosité des nanoparticules. C'est pour cette raison qu'il est très difficile de déterminer le diamètre des NTC sur nos échantillons.

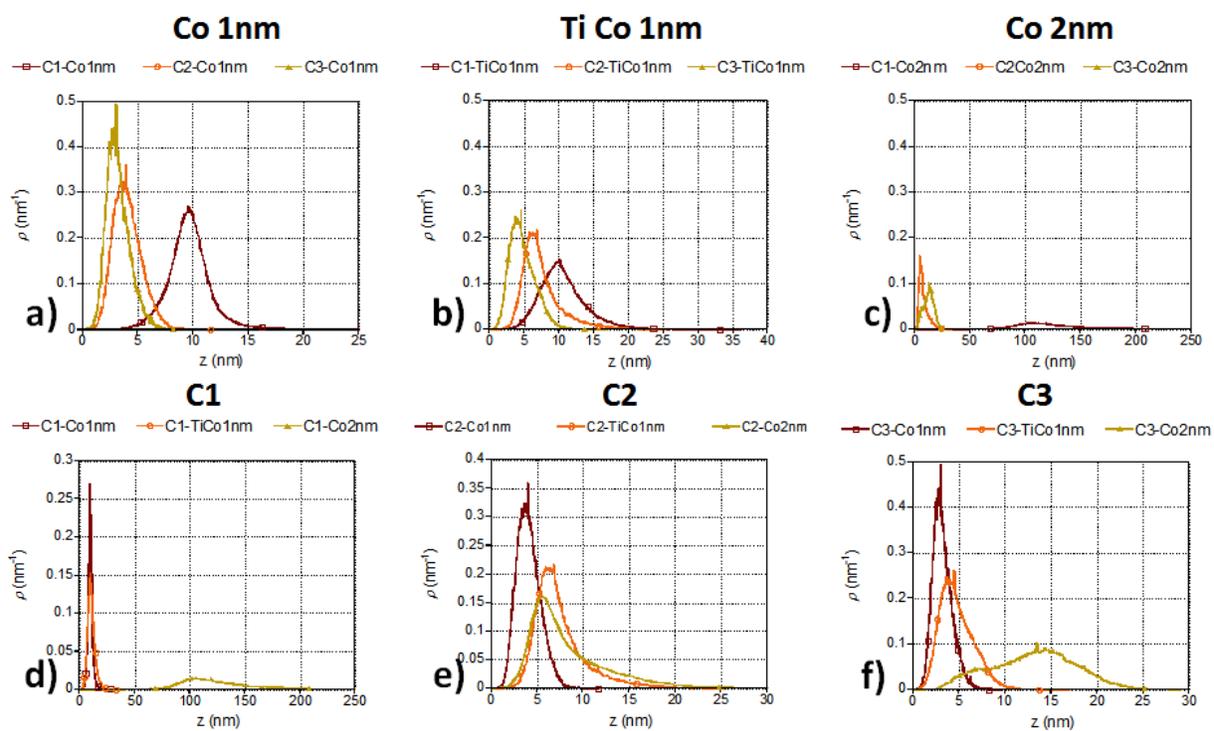


Figure 4.9 : Double comparaison des distributions normalisées des hauteurs des trois épaisseurs de dépôt pour chaque croissance (première ligne), puis de chaque croissance pour les trois dépôts (deuxième ligne). Noter les différences d'échelles horizontales pour les hauteurs notamment dues à la très forte rugosité du dépôt de 2 nm de Co de la croissance C1

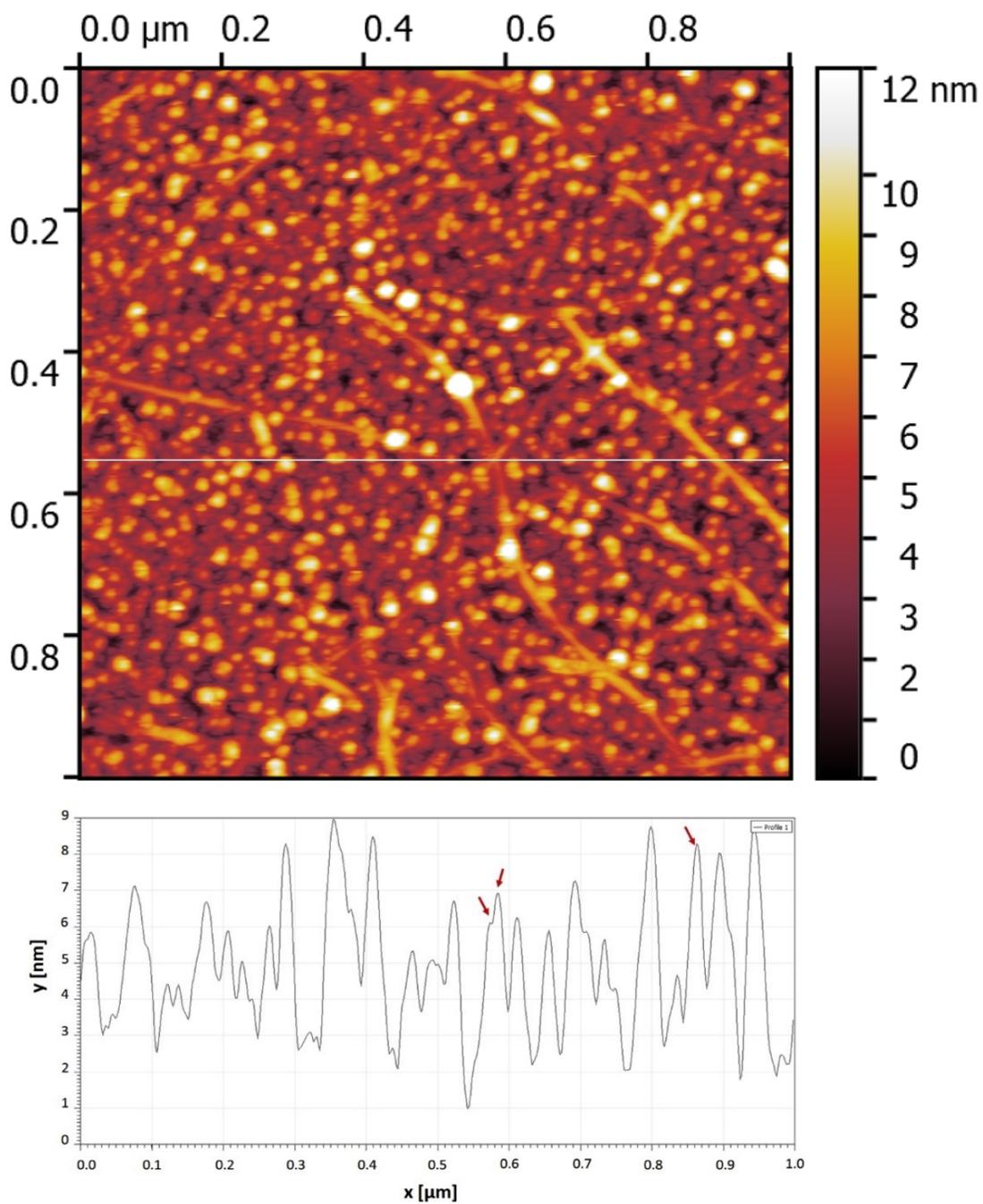


Figure 4.10 : En haut, image AFM 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  sur une zone des nanotubes. En bas, le profil de la surface (ligne blanche)

## Conclusion

La première condition pour obtenir les nanotubes est liée à la présence de nanoparticules de cobalt.

La deuxième condition est liée à la vitesse de montée en température du disque lors du début de la phase de croissance dans le réacteur HFCVD. Alors que la montée en température du filament est de quelques secondes, si la surface du substrat met trop de temps à monter à 800°C, on pourra avoir la coalescence des nanoparticules devenues mobiles pour former de nouvelles particules trop grosses pour une croissance de nanotube fin. De plus, une augmentation trop lente de la température du disque peut mener à la formation de structures graphitiques peu ordonnées (dès 700°C) qui vont recouvrir les nanoparticules et les inactiver pour la croissance de nanotube.

L'ajout de titane, même en faible quantité (« 1 Å » est bien inférieur à une couche moléculaire) augmente significativement le nombre de nanotubes par image.

Les résultats de MEB et d'AFM montrent que la taille des nanoparticules est proche entre l'échantillon Co 1 nm et Ti-Co 1 nm. Alors que les nanoparticules sont nettement plus grosses pour un dépôt de cobalt à double épaisseur Co 2 nm. L'épaisseur de titane est très faible par rapport à l'épaisseur totale des catalyseurs. Cela confirme que le cobalt joue le rôle principal qui gouverne la possibilité d'obtention des NTC, et que le titane semble augmenter le nombre de NTC/surface, sûrement en augmentant soit le nombre de nanoparticules actives, soit en empêchant leur désactivation.

Les images AFM et MEB ne permettent pas d'affirmer la présence de carbone, ni de distinguer entre des mono-parois et de multi-parois à faible diamètre. Pour cela, nous avons analysé nos échantillons en spectroscopie Raman. Cette technique, n'est cependant pas sensible aux métaux et ne nous donnera pas d'informations sur les catalyseurs.

### 4.4.3. Résultats de spectroscopie Raman

Avant de présenter les résultats de spectroscopie Raman, nous souhaitons discuter de l'homogénéité des échantillons. L'image MEB (Figure 4.11) ci-dessous montre l'inhomogénéité des croissances de NTC sur une image de 13 µm x 10 µm. Ce résultat montre qu'il n'est pas possible de caractériser tout un wafer avec un seul spectre. C'est pour cela que nous avons choisi de plutôt caractériser en plusieurs endroits un seul wafer (dépôt de Ti-Co 1 nm avec le plus grand nombre de nanotubes). Le wafer est placé perpendiculairement à l'objectif. Comme la surface d'un NTC est très faible, les mesures sont réalisées avec l'objectif 100x (ouverture numérique de 0,95). La mesure est faite à différents endroits sur le wafer : 75 x 75 points par ligne sur une zone de 25x25 µm<sup>2</sup>. Le laser excité est à la longueur d'onde  $\lambda = 532$  nm. Pour éviter la dégradation des échantillons, il a été parfois nécessaire d'atténuer l'intensité du laser.

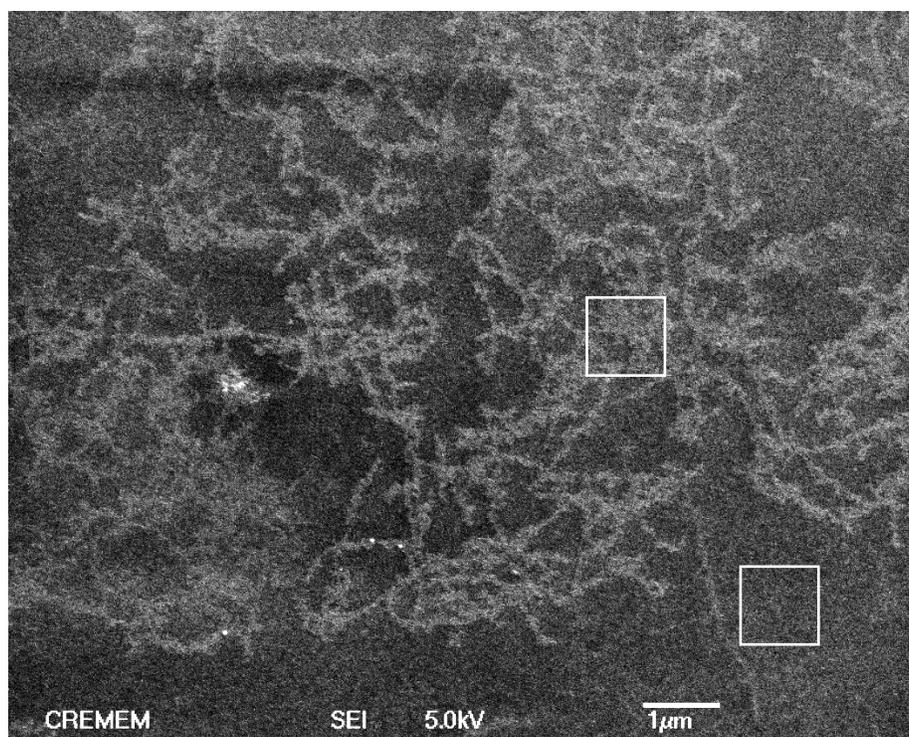


Figure 4.11 : Image MEB d'une zone d'un wafer silicium de la croissance C3 : Ti-Co1nm. À l'échelle du  $\mu\text{m}^2$  (exemples : 2 carrés entourés de blanc), la densité de nanotubes fluctue beaucoup

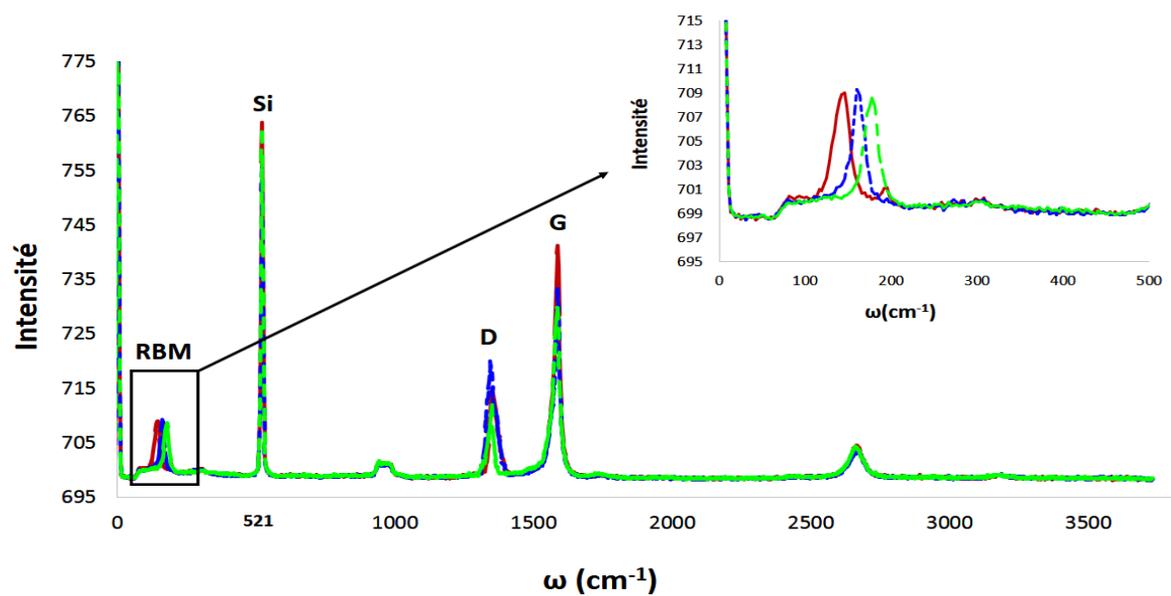


Figure 4.12 : Spectre de Raman sur wafer après la croissance

La Figure 4.12 contient différents spectres obtenus. Pour les trois spectres, la bande caractéristique de silicium cristallin apparaît à  $521\text{ cm}^{-1}$ . Plusieurs bandes révélatrices de présence de carbone sont identifiables : les bandes G caractéristiques du graphite sont observées autour de  $1580\text{ cm}^{-1}$  et la bande D du carbone amorphe à  $1345\text{ cm}^{-1}$ . Il est encourageant que le pic G soit plus intense que le pic D, signature de carbone désorganisé. Le résultat le plus intéressant est la présence de pics entre  $100$  et  $200\text{ cm}^{-1}$  qui annoncent la présence de nanotubes à faible nombre de parois. Ces pics résultent de vibrations des atomes de carbone en mode de respiration (Radial Breathing Mode en anglais, RBM). Par ailleurs, la présence de la bande RBM dépend de la longueur d'onde du laser utilisé qui peut ou non correspondre aux différences entre les niveaux d'énergies des différents nanotubes. Certains types de nanotubes ne seront pas détectés, ils peuvent donc être « transparents » à la longueur d'onde que nous utilisons.

La présence des deux bandes de la vibration tangentielle G et de la vibration en mode de respiration RBM montre que nous obtenons des nanotubes à faible nombre de parois, ce qui valide les structures longilignes du MEB et de l'AFM comme étant des nanotubes mono-paroi. A partir de la fréquence des bandes RBM, le diamètre moyen de NTC obtenus après la croissance est entre  $1,3$  et  $2\text{ nm}^{**}$ .

Parmi les 5625 spectres obtenus, trois domaines de positions de la bande RBM ont été sélectionnés : en rouge une intégration entre  $127,5$  et  $152,5\text{ cm}^{-1}$ , en bleu  $152,5$  et  $172,5\text{ cm}^{-1}$ , et en vert les bandes RBM apparaissent dans un intervalle entre  $172,5$  et  $197,5\text{ cm}^{-1}$ . La répartition de ces trois types de spectres dans la zone de  $25\text{ }\mu\text{m} \times 25\text{ }\mu\text{m}$  est représentée dans la Figure 4.13.

Ce résultat montre la dispersion de ces trois gammes de nanotubes à faible nombre de parois. Rappelons que les zones en noir peuvent contenir des NTC non détectables avec notre longueur d'onde unique. La répartition des nanotubes sur la surface du wafer Si est homogène.

Avec notre protocole de croissance des NTC, la sélectivité de chiralité semble très difficile. Mais la sélectivité n'est pas une demande primordiale, actuellement, nous n'avons pas la sensibilité suffisante pour différencier des types de nanotubes.

---

\*\* L'équation de calcul de diamètre moyen de NTC est présentée dans le paragraphe 3.2.3. Les paramètres sont basés sur l'article de Milnera *et al.* ; Periodic resonance excitation and Intertube interaction from quasicontinuous distributed helicities in Single-wall carbon nanotubes, PRL, 2000 Feb 7 ; 84(6):1324-7.

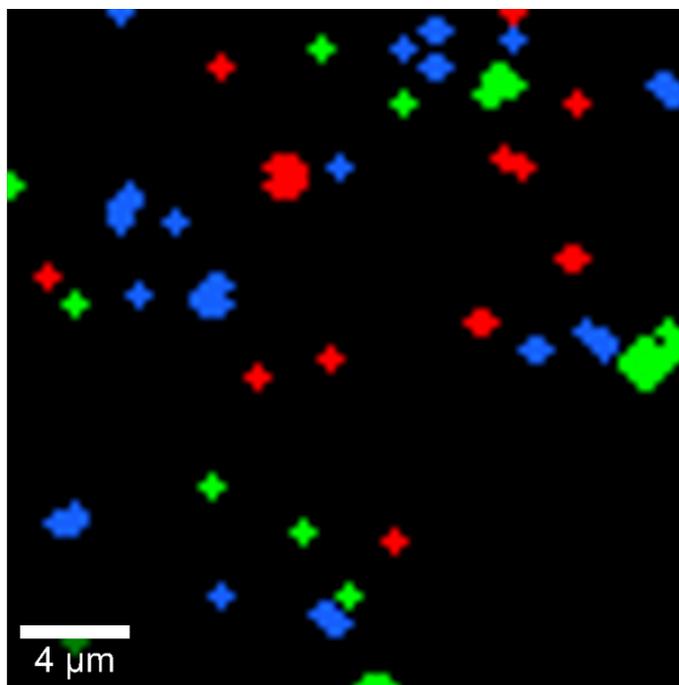


Figure 4.13 : Cartographie de la bande RBM dans un intervalle entre 127,5 à 197,5  $\text{cm}^{-1}$ , mesurée sur une zone 25x25  $\mu\text{m}^2$  du wafer Si après la croissance. Trois couleurs présentées correspondent

#### 4.4.4. Résultat des observations au MET

Pour caractériser les NTC en MET, nous avons utilisé des grilles en nitrure de silicium sur lesquelles un dépôt de titane (« 1 Å ») et de 1 nm de cobalt a été effectué. Ensuite, les grilles ont subi les étapes de croissance de NTC suivant la croissance C2 : montée en température du substrat lente de 400° à 800°C, ou C3 : montée en température du substrat rapide (cf. [Graphique 4.4](#)).

La figure ci-dessous révèle une organisation des nanoparticules que nous avons interprétée différemment sur les wafers : la surface de nitrure de silicium n'est pas recouverte de nanoparticules individuelles, elles sont organisées en agrégats ou clusters. La forme des nanoparticules est ici révélée sans le biais de la forme de pointe de l'AFM. Les nanoparticules sont majoritairement quasi-sphériques. Pour une montée lente en température (cas de la [Figure 4.14](#)), la taille des nanoparticules est comprise entre 4 et 9 nm, avec une moyenne à 5,9 nm.

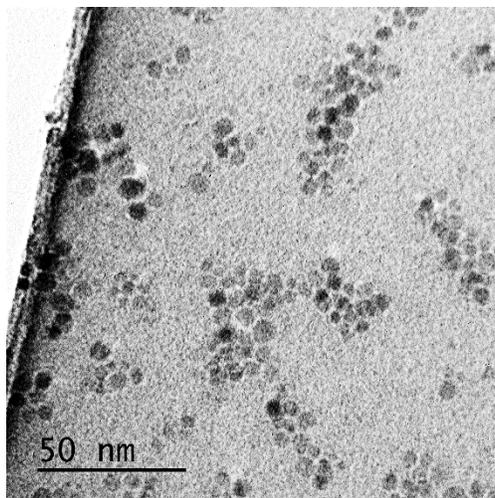


Figure 4.14 : Image MET de l'état de nanoparticules sur le wafer de silicium après la croissance C2

La [Figure 4.15](#) compare les deux résultats C2 et C3. La taille des nanoparticules est comprise entre 2 et 5 nm, avec une moyenne à 3,6 nm. Lorsque la montée en température est lente, la taille des nanoparticules est plus grande, il n'y a pas de NTC. Avec une montée rapide, les nanoparticules sont toujours organisées en cluster mais elles sont plus petites et les NTC peuvent croître.

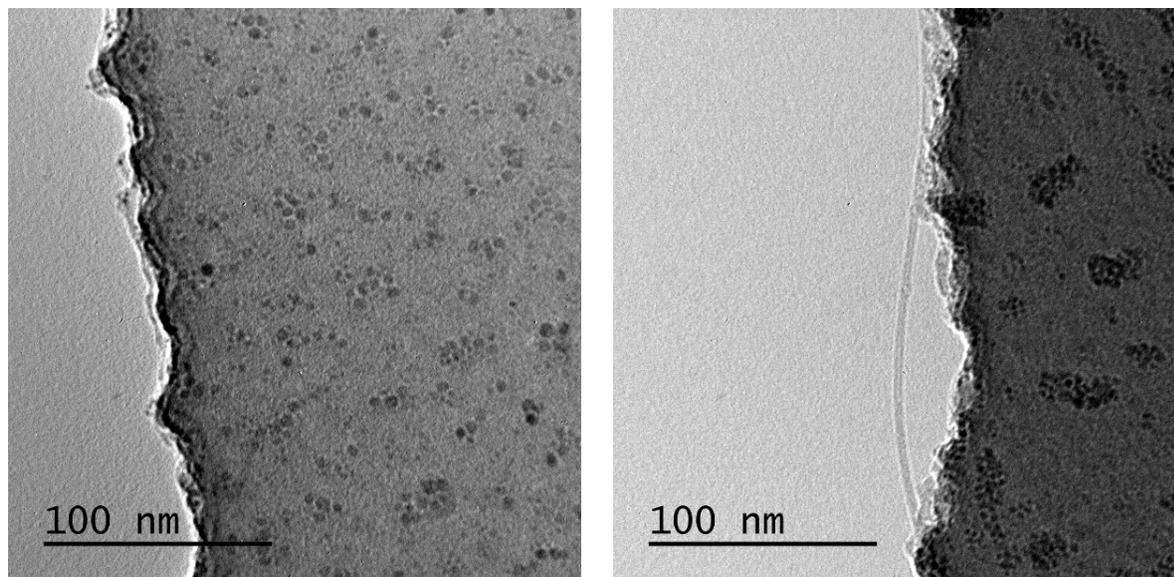


Figure 4.15 : Images MET d'une comparaison de l'état des nanoparticules sur deux wafers (à gauche) C2 et (à droite) C3

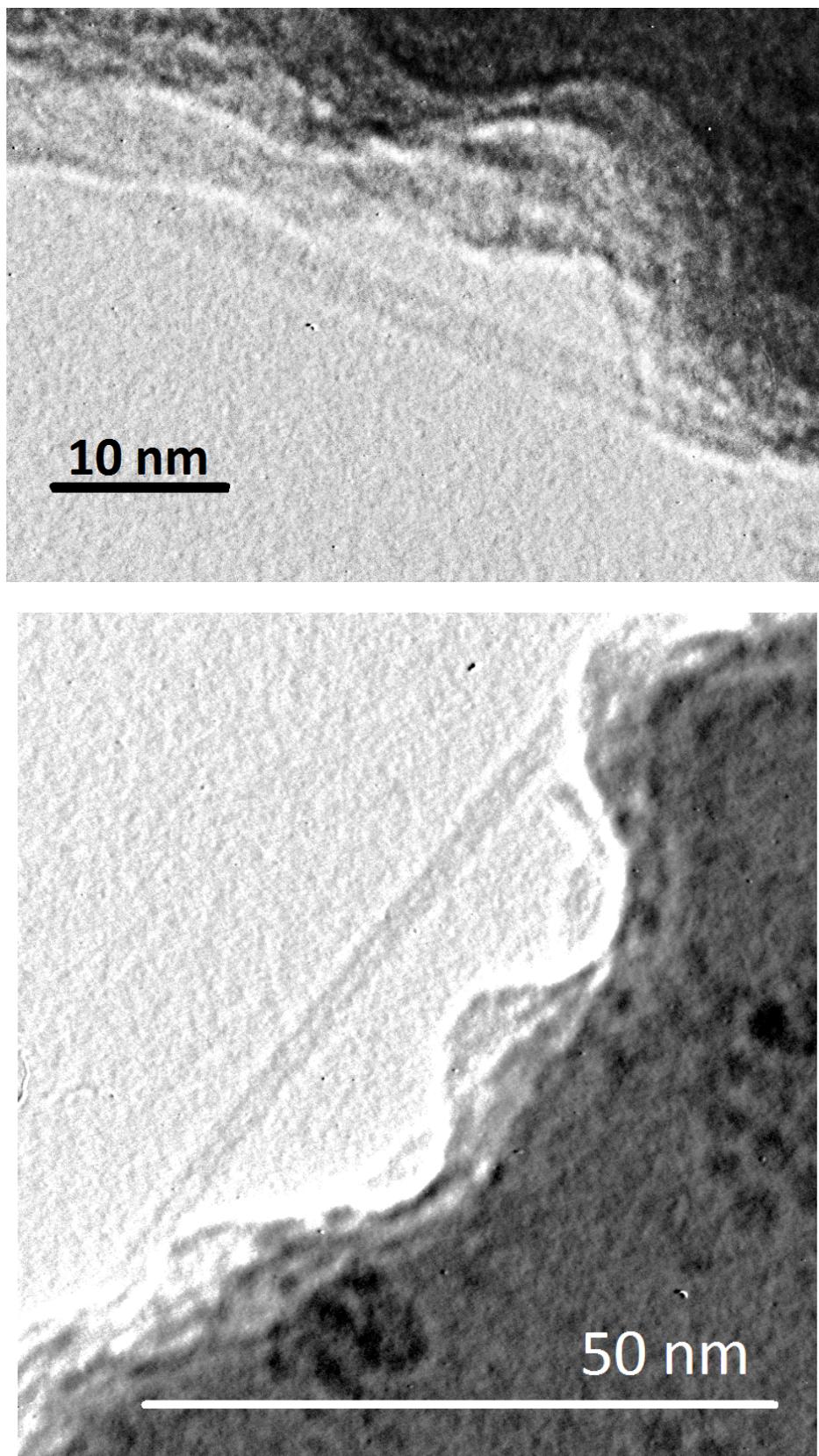


Figure 4.16 : Images MET de nanotubes individuels sur une grille après la croissance C3

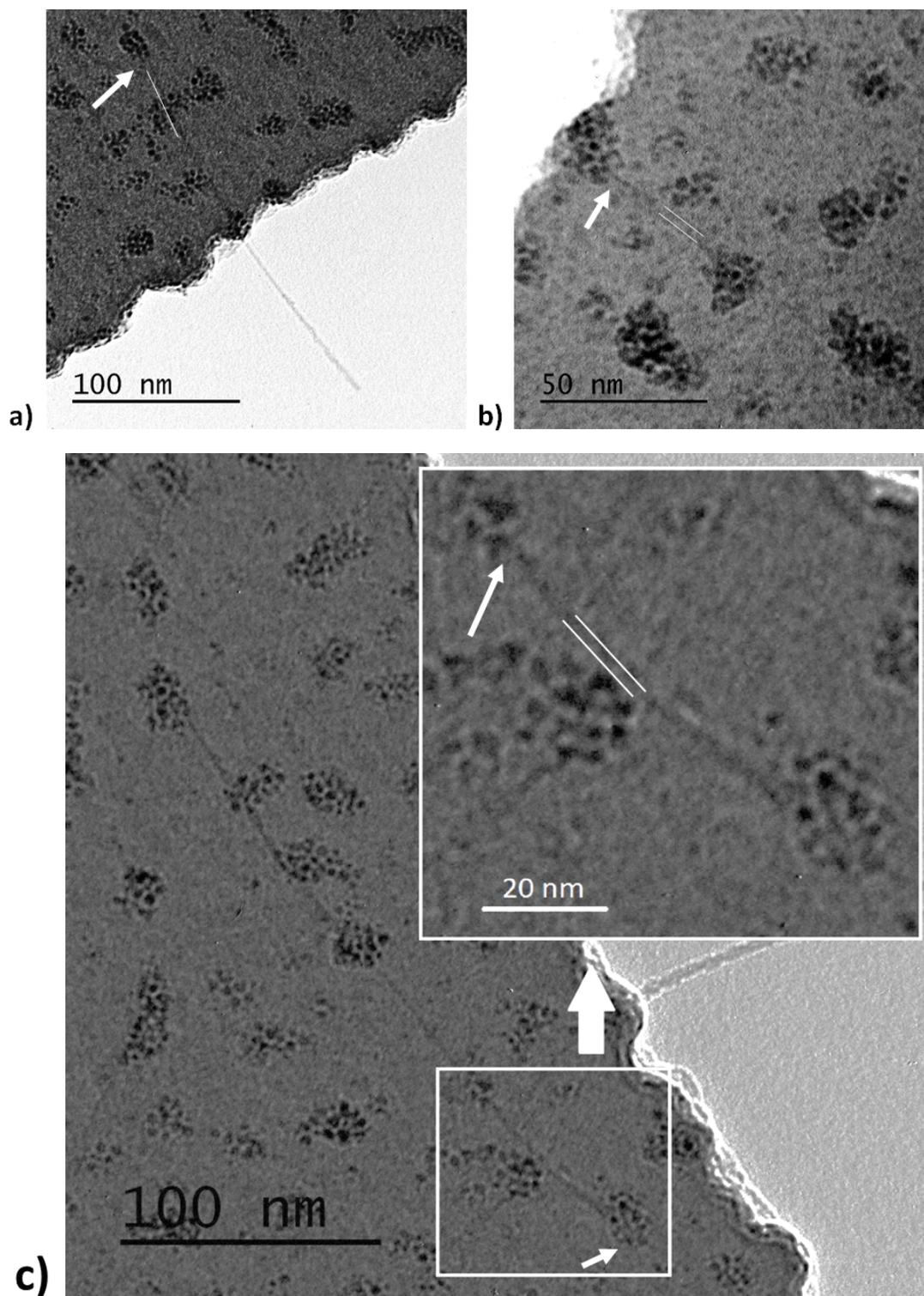


Figure 4.17 : Images MET focalisées sur les nanotubes et les clusters de nanoparticules. Les flèches blanches montrent l'origine du nanotube, les traits blancs facilitent la détermination de diamètres des nanotubes

La [Figure 4.16](#) ci-dessus regroupe deux exemples révélant la structure interne des NTC proches des bords de grille en nitrure de silicium. On distingue les deux parois du cylindre. Cela précise que ce sont des nanotubes mono-paroi.

Pour la suite, nous nous sommes intéressés au départ de croissance des NTC. Pour cela, nous avons sélectionné trois situations ([Figure 4.17](#) ci-dessus) pour lesquelles les deux extrémités du NTC sont discernables et seulement une des deux extrémités est voisine de nanoparticule. Cette nanoparticule repérée par des flèches serait ainsi le catalyseur du nanotube correspondant. Les images TEM révèlent que les nanoparticules de catalyseurs font partie de clusters. Cela confirme que ce nous avons analysé comme nanoparticules en AFM et MEB était en fait des clusters de plusieurs nanoparticules, nous n'avions pas une résolution suffisante.

L'interaction avec une nanoparticule d'un cluster modifie le rapport entre le diamètre des NTC et des nanoparticules. Dans les cas a), le diamètre du NTC est inférieur à celui de la nanoparticule, impliquant une croissance perpendiculaire à la nanoparticule comme notre interprétation précédente. Par contre, dans les cas b) et c), les deux diamètres sont proches, la croissance serait donc tangentielle. Comme pour les études MET de M-F.Fiawoo [4] sur les NTC d'AM Bonnot, les NTC mono-paroi que nous obtenons peuvent croître perpendiculaires ou tangents à la particule de catalyseur selon le cas.

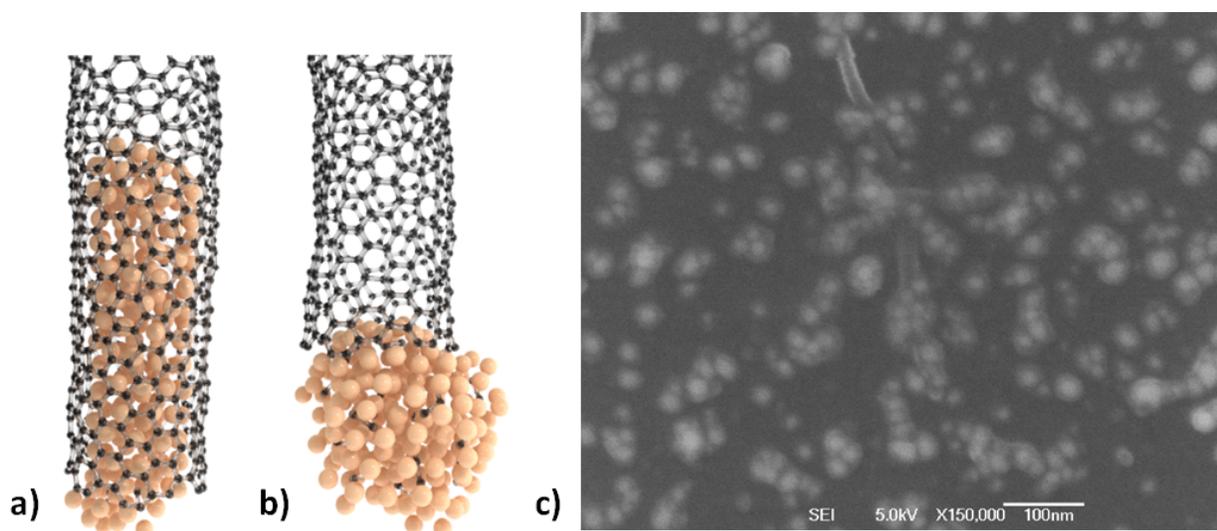


Figure 4.18 : (a et b) simulation de He et al. [9] : a) croissance tangentielle : la nanoparticule est dans le nanotube, b) croissance perpendiculaire : atomes de carbone présentés en noir, nanoparticules de nickel présentées en jaune. c) Image MEB à un fort grossissement montre une origine d'un nanotube à partir d'un cluster catalytique

Un article récent de He et *al.* [9] propose une explication à ces deux modes obtenus par une simulation de croissance sur des nanoparticules de nickel : les nanoparticules sont plus aspirées dans le tube pour la croissance tangentielle alors qu'elles restent à l'extérieur dans le cas de croissance perpendiculaire ([Figure 4.18](#) a et b).

Le long du NTC de la [Figure 4.18c](#), nous observons quelques clusters de NP placés sur le trajet du CNT, comme dans les images de MEB ou d'AFM, qui évoque une migration des clusters de nanoparticules vers le NTC.

## 4.5. Étude de l'influence du co-catalyseur

### 4.5.1. Stratégie

Dans les résultats des trois premiers essais, nous avons vu la différence entre deux épaisseurs de cobalt sur la croissance de nanotubes sur wafer. Nous avons aussi noté que l'apport de titane comme co-catalyseur augmente le nombre de nanotubes. Dans cette partie, nous souhaitons étudier en particulier l'influence de la quantité de co-catalyseur sur la synthèse de nanotubes. Pour cela, nous déposons sur six morceaux de wafers de silicium (taille 5x5 mm<sup>2</sup>) des films minces de Ti de différentes épaisseurs (temps de dépôts de 0, 10, 30, 60, 120 et 300 secondes) et nous les recouvrons d'une seule épaisseur de film de cobalt (4nm)<sup>††</sup>. Le temps le plus court pour le dépôt est fixé à 10s pour deux raisons. La première est matérielle car 10s est un intervalle de temps raisonnable entre les positions ouvertes et fermées du cache de la chambre d'évaporation. D'autre part, selon notre résultat de calibration précédent (paragraphe 4.1) cela correspond à une très faible épaisseur : avec une vitesse d'évaporation de 0,41nm/minute, cela donne une épaisseur de  $0,41 * 10/60 \approx 0.07$  nm, soit 2 à 4 fois plus petit que les distances interatomiques du titane [10]. Une telle épaisseur n'a donc pas de sens pour un film mince.

Les six échantillons sont installés dans le réacteur pour un cycle de croissance, puis caractérisés par MEB.

### 4.5.2. Synthèses et Résultats MEB

Les conditions de croissance sont répertoriées dans le [Tableau 4.6](#) ci-dessous

Croissance	Paramètres	Température (°C)		Flux de gaz (sccm)		Temps (secondes)
		T substrat	T filament	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
	Recuit	400	0	100	0	1800
	Carburation	200	1400	100	11	3600
	Croissance	800	2000	100	11	1200

Tableau 4.6 : Les paramètres de la croissance de NTC sur les wafers de silicium

- Les 6 morceaux de wafer avec les films minces de catalyseur sont nommés : Ti0Co4nm, Ti10Co4nm, Ti30Co4nm, Ti60Co4nm, Ti120Co4nm, Ti300Co4nm

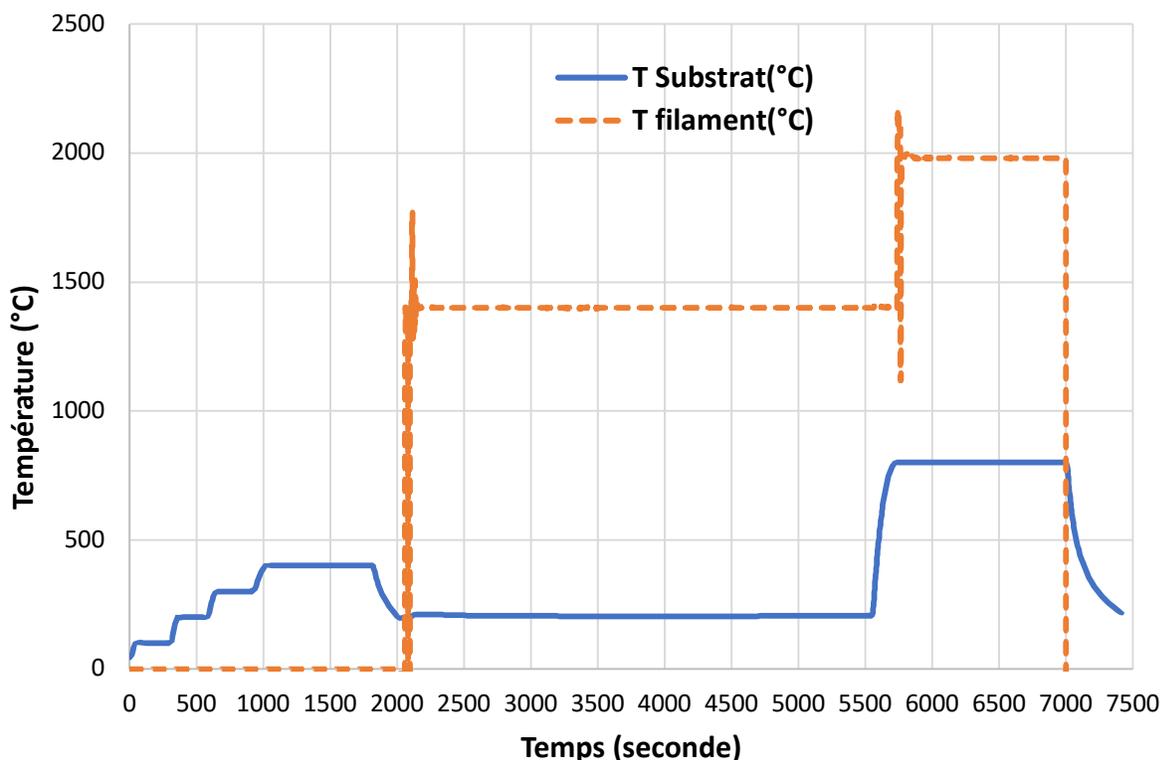
Quelques paramètres sont légèrement modifiés par rapport aux conditions établies dans le paragraphe précédent. Ces variations ont été adoptées par la suite du travail, avec la croissance sur les pointes traitée dans le chapitre suivant.

- Pour le recuit, nous avons augmenté la température du substrat  $T_{sub}$  par paliers. En effet, nous avons constaté par la suite que cela évite un changement de température plus conséquent au film mince qui peut alors se transformer lentement en nanoparticules.

<sup>††</sup> La valeur d'épaisseur du film mince de cobalt de 4 nm résulte des études de croissance de NTC en 3D sur les pointes qui seront présentées dans le prochain chapitre.

- Le temps de carburation dépend de la valeur de résistance du filament. Une fois que cette valeur est stable, nous arrêtons la carburation.
- En même temps, nous rajoutons plus de méthane (11 sccm plutôt que 10 sccm précédemment) dans l'étape de carburation et de croissance. D'une part, il permet de saturer plus rapidement le filament dans l'étape de carburation ; et d'autre part, la présence plus nombreuse des atomes de carbone peut accélérer la croissance des nanotubes.
- L'épaisseur du dépôt de cobalt est de 4 nm plutôt que 2 nm précédemment.

La variation des différents cycles de température  $T_{\text{sub}}$  et  $T_{\text{fil}}$  est tracée dans le Graphique 4.5.



Graphique 4.5 : Variations de la température du substrat et du filament enregistrées par le programme LABVIEW en temps réel de la croissance

Cette manipulation a été répétée trois fois afin de vérifier la stabilité du système de contrôle LABVIEW. L'état de surface entre les wafers est reproductible après chaque synthèse différente. Les résultats présentés dans la [Figure 4.19](#) ci-dessous seront conservés comme référence pour les synthèses suivantes.

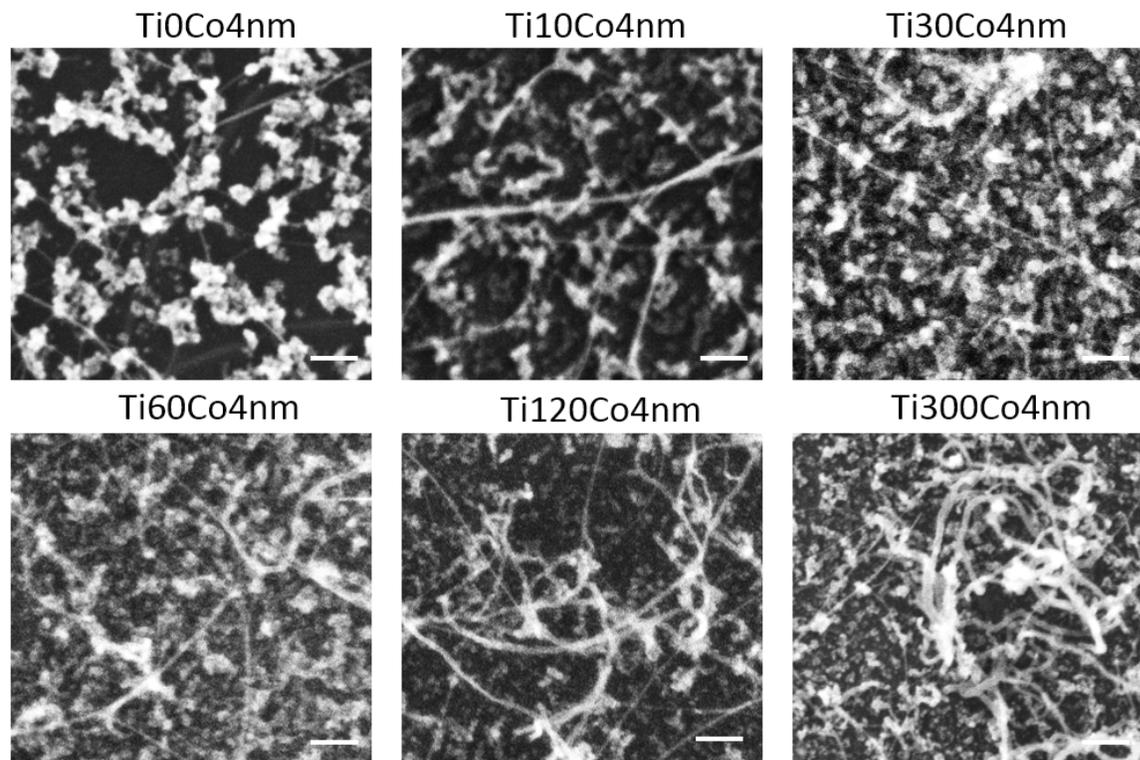


Figure 4.19 : Images MEB des wafers en augmentant la quantité de titane dans le mélange de catalyseur de gauche à droite et du haut vers le bas. Barres d'échelle : 100 nm

La première constatation est que l'on obtient des nanoparticules et des structures cylindriques longues assimilées à des nanotubes de carbone sur les six surfaces, ce qui n'est pas étonnant, vu qu'elles ont toutes reçu un dépôt de cobalt final identique. Comme pour nos résultats précédents sur les wafers, il y a beaucoup plus de nanoparticules que de nanotubes. L'efficacité de nos catalyseurs n'est pas élevée. Nous avons séparé la discussion de ces résultats en deux parties :

- La comparaison entre Ti0Co4nm et Ti10Co4nm : effet d'une faible quantité de titane
- L'effet de l'augmentation de la quantité de titane

#### 4.5.3. Effet d'une faible quantité de titane (épaisseur du dépôt initial inférieure à une couche moléculaire)

Entre le dépôt sans titane (Ti0Co4nm) et celui avec la plus faible épaisseur de titane (Ti10Co4nm), nous retrouvons l'effet d'augmentation du nombre de tubes. Mais cette comparaison donne aussi une autre information, concernant la taille des clusters de nanoparticules qui est plus grande dans le cas sans titane. Ce résultat est essentiel pour l'obtention de nanotubes à faible nombre de parois. Ces observations vont dans le sens d'un rôle de stabilisateur pour le titane qui empêcherait l'agglomération ou l'agrégation du cobalt pendant la croissance de NTC. Des résultats similaires ont été observés avec le molybdène comme co-catalyseur du cobalt par Alvarez et al. [11] et Murakami et al. [12].

#### 4.5.4. Effet d'un dépôt de titane de plus en plus épais

Sur les échantillons suivants de Ti30 à Ti300 (cf [Figure 4.19](#)), la taille des nanoparticules peut varier parfois légèrement. L'observation d'une augmentation de la taille des nanoparticules n'est pas nette avec la durée et donc l'épaisseur du dépôt de titane. On note l'augmentation du nombre de nanotubes plus épais, avec de plus en plus de défauts.

Pour comprendre ce résultat, il nous faut revenir sur le rôle de l'hydrogène. Dans notre cas, nous l'utilisons pour le recuit permettant le démouillage des surfaces avec les films minces transformés en nanoparticules de catalyseur, comme ce qui est fait pour obtenir des forêts de NTC [\[2\]](#). Dans la phase de croissance, l'hydrogène joue le rôle de transport du précurseur. Mais l'hydrogène joue un autre rôle qui est reconnu depuis longtemps.

En héritage des premières croissances de diamant par CVD [\[10\]](#) l'hydrogène est souvent utilisé pour les synthèses de nanotubes [\[13\]](#) (4% hydrogène nécessaire alors que ces auteurs recherchaient des conditions les plus sûres possibles du point de vue sécurité) et de graphène [\[14,15\]](#). À hautes températures (supérieure à 1000°C), le dihydrogène se sépare en deux radicaux libres  $H^*$  très réactifs qui attaquent les produits carbonés mal organisés, l'hydrogène atomique est bénéfique à la formation de NTC mono-paroi bien cristallisés. Ils activent également les sites pour ajouter des atomes de carbone [\[4,16,17\]](#). Ainsi, par exemple, l'hydrogène limite la croissance irréversible de surcouches graphitiques sur les nanoparticules de catalyseur qui les rendent inactives [\[18\]](#). Dans notre étude, nous utilisons un mélange de précurseur  $CH_4-H_2$ . Le filament chaud à 2000°C de notre réacteur HFCVD permet de produire des atomes d'hydrogène actifs à partir de  $H_2$  introduit dans le mélange de gaz.

C'est ici qu'intervient le titane. À partir de 300°C, le titane est connu pour ses propriétés d'absorption de l'hydrogène, cela conduit à la formation d'hydruure de titane. Comme proposé par Fiawoo [\[4\]](#), cette absorption locale d'hydrogène peut diminuer la concentration d'hydrogène et limiter l'attaque des structures mal organisées qui se mettent à croître de plus en plus lorsque la quantité de titane déposé augmente. Cela correspond très bien à l'observation expérimentale de la [Figure 4.19](#) ci-dessus, de Ti30 à Ti300.

Cette hypothèse est encore renforcée avec un résultat présenté en [Figure 4.20](#) ci-dessous, pour une croissance dans les mêmes conditions (Ti300), mais avec un film initial de cobalt plus épais (6 nm au lieu de 4 nm). Le film plus épais de cobalt produit des nanoparticules plus grosses qui peuvent être détectées en imagerie MEB en électrons rétrodiffusés.

Pour comparer l'image en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (c) de la même zone, nous inversons les contrastes des deux images ((b) pour l'image a), en changeant la couleur des rétrodiffusés en brun et en diminuant son opacité ((d) pour (b)). Nous pouvons ensuite les superposer (f). (e) est un agrandissement d'une partie de (f).

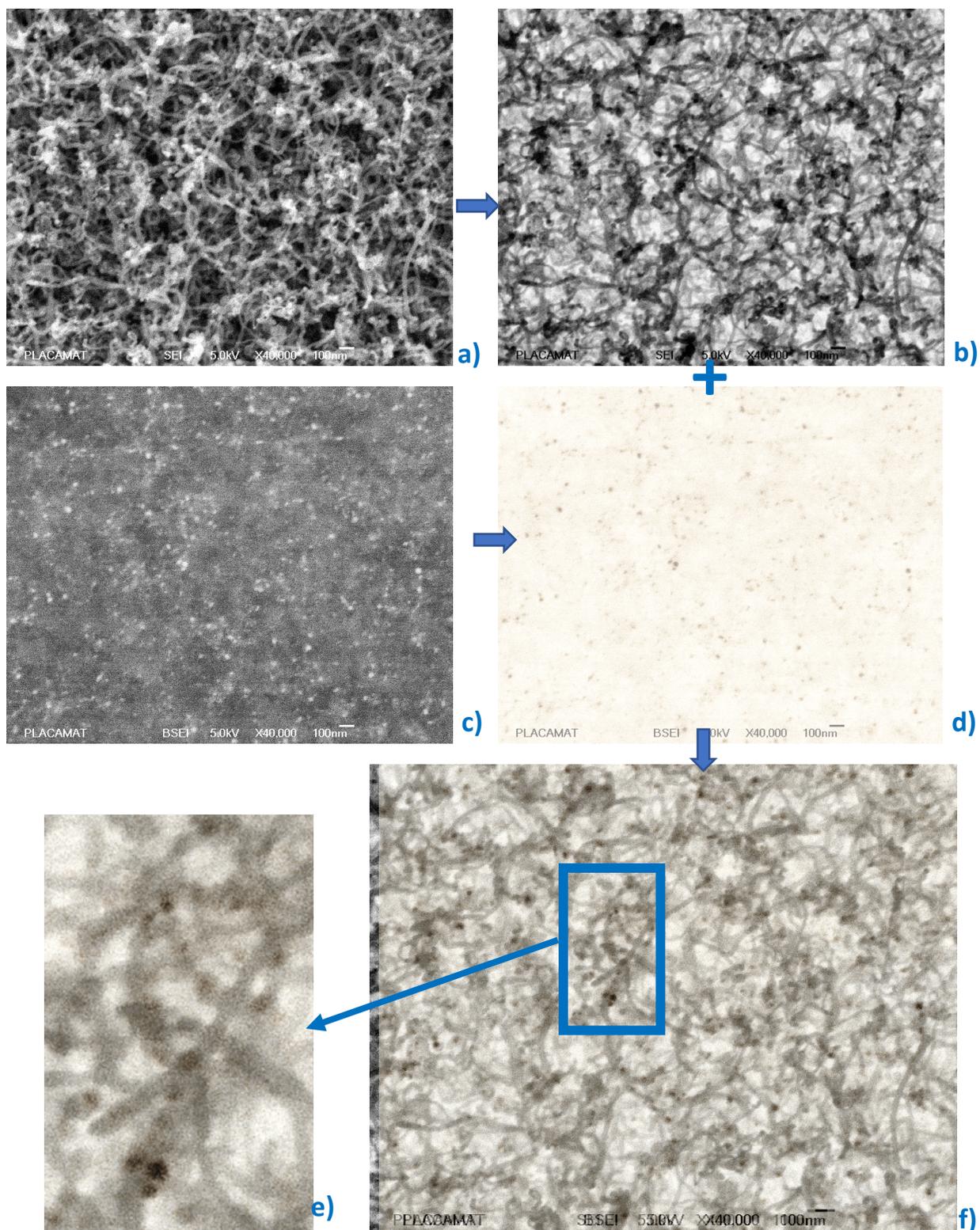


Figure 4.20 : Images MEB de l'échantillon Ti300Co6nm obtenues après croissance. Image en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (c) de la même zone. (b) Inversion des contrastes de l'image (a) ; (d) : inversion des contrastes, modification de la couleur des nanoparticules en brun et diminution d'opacité de l'image (b). (f) Superposition de (b) et (d). (e) est un agrandissement d'une partie de (f)

La superposition des images en électrons secondaires et rétrodiffusés montre qu'il n'y a pas ou très peu de nanoparticule détectée en rétrodiffusés qui ne soit pas au contact d'un nanotube. Or ce sont les nanoparticules métalliques (numéros atomiques plus élevés) qui produisent un contraste brillant. Cela implique que la majorité des nanoparticules métalliques de cette surface est en contact avec des nanotubes. Ce résultat est à l'opposé de la majorité de nos résultats de croissance HFVCD.

Ainsi l'ajout de grandes quantités de titane améliore l'efficacité des nanoparticules qui donnent plus souvent naissance à une structure carbonée. Mais cette amélioration de la quantité de tubes se fait au détriment de la qualité des tubes. Plus il y a de titane, plus les structures carbonées présentent des défauts (tubes plus larges ou associations de multiples mono-paroi, tubes plus courts et plus tortueux).

Cette dernière comparaison conforte l'hypothèse émise par M-F.Fiawoo [4] : le titane favorise la croissance de structures moins organisées, ce qui serait dû à une consommation locale d'hydrogène qui ne sera plus disponible pour éliminer les structures carbonées mal structurées.

En conclusion, notre étude de l'influence de la quantité de co-catalyseur de titane sur la croissance des nanotubes de carbone montre qu'il n'y a pas d'augmentation systématique de la taille des nanoparticules avec l'augmentation du dépôt de titane, contrairement au catalyseur cobalt. Au contraire, l'ajout d'une faible quantité de titane (quantité insuffisante pour former un film monocouche) semble limiter l'agglomération de petites nanoparticules en larges lors de la croissance de NTC.

L'augmentation de la quantité de titane semble également favoriser la croissance de structures carbonées moins bien cristallisées. L'origine de cet effet serait liée à la consommation d'hydrogène par le titane.

Pour finir, nous retenons une quantité limitée de Ti (Ti10) comme meilleur choix afin de bénéficier de l'effet d'anti-coalescence tout en limitant la possibilité de structures moins bien organisées.

#### **4.6. Bilan et conclusion.**

Les expériences de croissance de nanotube sur des wafers Si dans le réacteur HFCVD développé au CBMN nous ont amenés les informations suivantes :

- Des nanotubes de carbone mono-paroi peuvent être synthétisés sur des wafers Si par HFCVD dans notre réacteur.
- Les nanoparticules de cobalt ont le rôle majeur de catalyseur, leur taille détermine le diamètre des nanotubes. Ainsi, c'est l'épaisseur de film de cobalt initial qui gouverne le résultat de la synthèse. Un film mince de 1 nm sur wafer donne, après recuit, des nanoparticules de taille suffisamment faible pour induire la croissance de nanotubes mono-paroi.
- Pendant la phase de croissance, une température trop basse du disque support (640°C au lieu de 800°C) favorise la croissance de nombreuses formes graphitiques mal ordonnées.
- Ces deux derniers points imposent une augmentation suffisamment rapide de la température du disque support lors de la transition de la carburation vers la phase de croissance. En effet, l'inertie thermique du support est nettement plus forte que celle du filament qui monte en

quelques secondes à 2000°C. Si la température du support n'a pas atteint 800°C, d'une part la croissance de formes mal organisées de carbone sera favorisée, et d'autre part les nanoparticules de cobalt risquent d'avoir suffisamment de mobilité pour s'agréger par coalescence ou par maturation d'Ostwald. Dans les deux cas, on perd la croissance de mono-paroi.

- Des clusters de nanoparticules sont observés sur les nanotubes, laissant supposer une migration du wafer vers les NTC après la croissance.

- Le titane, même en faible quantité (dépôt d'épaisseur inférieure à 1 couche moléculaire), semble limiter l'agglomération des nanoparticules de cobalt. Il permet ainsi de conserver une petite taille des nanoparticules de cobalt nécessaire pour la croissance.

- Un autre effet de plus en plus important lorsqu'on augmente la quantité de titane semble être lié à sa capacité d'absorber l'hydrogène. Il y aurait ainsi localement moins d'hydrogène éliminant les sous-produits carbonés, ce qui favorise leur croissance. Cela baisse la qualité de notre synthèse, c'est pour cette raison que l'on se limite à de très faible quantité de titane déposé.

- Cette constatation peut être une piste des raisons pour lesquelles beaucoup de nanoparticules ne sont pas liées à des nanotubes : elles induiraient la croissance de structures graphitiques mal ordonnées qui seront éliminées par l'attaque de l'hydrogène atomique produit par le filament chaud.

Les quatre techniques (MEB, TEM, AFM et Raman) sont complémentaires.

- La petite taille des NTC mono-paroi est limitée pour la résolution du MEB, ce qui rend la mise au point parfois difficile. Lorsque nous avons tenté de forts grossissements pour déterminer plus précisément la taille des NTC mono-paroi (à partir d'un grossissement x40000), nous avons nettement un dépôt de matière sur les NTC mono-paroi dont le diamètre augmente. Cet effet est illustré dans la [Figure 4.21](#) ci-dessous, il a été souvent observé.

- En AFM, les NTC mono-paroi sont facilement repérables. Mais comme ils sont entourés de nanoparticules, on ne peut déterminer précisément leur hauteur et donc leur diamètre. En effet, en AFM sur des nano-objets, la forme de la pointe élargit les dimensions latérales.

- Le Raman différencie le carbone selon son organisation. Ainsi les mono-parois qui ont des niveaux d'énergie discrets produisent des raies spécifiques. C'est ce qui a permis d'affirmer l'obtention de NTC à faible nombre de parois. Par contre, on ne détecte pas forcément tous les NTC mono-paroi, car la longueur d'onde du laser sélectionne les NTC ayant des différences de niveaux d'énergie correspondants. Il faut changer la longueur d'onde, mais cela demande un réalignement du banc optique.

- Le MET nous a permis de visualiser les parois uniques des tubes, ce qui précise que les nanotubes sont mono-paroi.

- En AFM comme en MEB, il nous est difficile d'évaluer précisément la taille des nanoparticules. En MET, nous avons observé l'agglomération de nanoparticules individuelles en clusters. Dans de nombreux cas, ces clusters sont interprétés comme une seule nanoparticule en AFM et MEB.

- Après la croissance des NTC, quelques nanoparticules ou clusters de nanoparticules semblent avoir migré vers les NTC.

- Pour ces quatre techniques, il y a une question de zone étudiée. Évidemment, comme nous étudions des nano matériaux, on ne peut caractériser en une seule image toute une surface de 5 cm x 5 cm. Nous sommes donc forcés de limiter la zone étudiée. Comme nous avons vu que les résultats peuvent être différents d'un endroit à l'autre (et ce même à l'échelle de quelques centaines de nanomètres), cela impose un grand nombre d'observations. Pour avoir un élément de comparaison, nous avons choisi de sélectionner les images avec le plus grand nombre de nanotubes sur chaque type d'échantillon

Enfin, l'AFM, le MEB, le MET et le Raman risquent de modifier l'échantillon : Le MEB et le MET peuvent déposer un film de contamination, ou détériorer les NTC. L'image [Figure 4.21](#) montre une zone contaminée lors de la focalisation du faisceau d'électrons entourée de zones non observées et non contaminées. En AFM, nous avons souvent constaté l'usure rapide des pointes lors d'analyse de wafers et la forme des pointes modifie la forme des images. En Raman, on peut brûler et transformer la signature de carbone organisé (cristallin) en amorphe, certaines zones sont plus sensibles notamment lorsque les NTC sont moins connectés à une surface et ne peuvent pas dissiper suffisamment l'énergie. En diminuant la taille de la fente du laser, on arrive parfois à conserver la signature, mais cela ne suffit pas toujours.

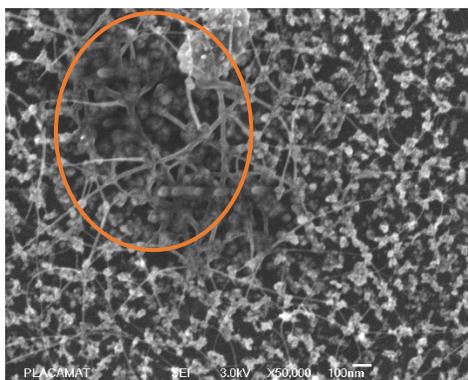


Figure 4.21 : Image MEB de surface d'un échantillon après la mise au point sur une fraction haute de l'image (ellipse). L'échantillon est modifié à cause d'une couche de contamination déposée sur la surface

## Références

- [1] A.-M. Bonnot, F. Gay, P.H. Perrier, Procédé de croissance d'un nanotube de carbone sur pointe nanométrique, 2008. <https://encrypted.google.com/patents/EP2125616A2?cl=fr> (accessed January 23, 2018).
- [2] V. Jourdain, C. Bichara, Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition, *Carbon N. Y.* 58 (2013) 2–39. doi:10.1016/J.CARBON.2013.02.046.
- [3] K.E.J. Lehtinen, M.R. Zachariah, Energy accumulation in nanoparticle collision and coalescence processes, *J. Aerosol Sci.* 33 (2002) 357–368. doi:10.1016/S0021-8502(01)00177-X.
- [4] M.-F. Fiawoo, Etude par microscopie électronique en transmission de la germination et de la croissance des nanotubes de carbone synthétisés à moyenne température, (2009). <https://www.theses.fr/139153829> (accessed January 5, 2018).
- [5] E.E. Flater, G.E. Zacharakis-Jutz, B.G. Dumba, I.A. White, C.A. Clifford, Towards easy and reliable AFM tip shape determination using blind tip reconstruction, *Ultramicroscopy.* 146 (2014) 130–143. doi:10.1016/j.ultramic.2013.06.022.
- [6] I. Misumi, K. Naoi, K. Sugawara, S. Gonda, Profile surface roughness measurement using metrological atomic force microscope and uncertainty evaluation, *Measurement.* 73 (2015) 295–303. doi:10.1016/J.MEASUREMENT.2015.05.026.
- [7] C. Wang, H. Itoh, Toward a Quantitative Understanding of the Effect of Tip Shape on Measurements of Surface Roughness by AFM Based on Computer Simulations, in: *Proc. 20th Int. Colloq. Scanning Probe Microsc.*, Japan Society of Applied Physics, 2013: p. 011005. doi:10.7567/JJAPCP.1.011005.
- [8] D.L. Sedin, K.L. Rowlen, Influence of tip size on AFM roughness measurements, *Appl. Surf. Sci.* 182 (2001) 40–48. doi:10.1016/S0169-4332(01)00432-9.
- [9] M. He, Y. Magnin, H. Jiang, H. Amara, E. Kauppinen, A. Loiseau, C. Bichara, Growth Modes and Chiral Selectivity of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nanoscale.* (2018). doi:10.1039/C7NR09539B.
- [10] R.A. Patterson, Crystal structure of titanium and chromium, *Phys. Rev.* 26 (1925) 56–59. doi:10.1103/PhysRev.26.56.
- [11] W.E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D.E. Resasco, Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 547–558. doi:10.1016/S0008-6223(00)00173-1.
- [12] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, S. Maruyama, Direct synthesis of single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz-based systems, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 43 (2004) 1221–1226. doi:10.1143/JJAP.43.1221.
- [13] J.P. Edgeworth, D.P. Burt, P.S. Dobson, J.M.R. Weaver, J. V Macpherson, Growth and morphology control of carbon nanotubes at the apexes of pyramidal silicon tips, *Nanotechnology.* 21 (2010) 105605. doi:10.1088/0957-4484/21/10/105605.
- [14] M. Schwander, K. Partes, A review of diamond synthesis by CVD processes, *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 1287–1301. doi:10.1016/j.diamond.2011.08.005.
- [15] A.M. Lewis, B. Derby, I.A. Kinloch, Influence of gas phase equilibria on the chemical vapor deposition of graphene, *ACS Nano.* 7 (2013) 3104–3117. doi:10.1021/nn305223y.
- [16] R. Haubner, B. Lux, Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art, *Diam. Relat. Mater.* 2 (1993) 1277–1294. doi:10.1016/0925-9635(93)90008-P.

- [17] M. Werner, R. Locher, Growth and application of undoped and doped diamond films, *Reports Prog. Phys.* 61 (1998) 1665–1710. doi:10.1088/0034-4885/61/12/002.
- [18] G.A. Somorjai, F. Zaera, Heterogeneous catalysis on the molecular scale, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3070–3078. doi:10.1021/j100213a007.

# Chapitre 5

## Croissance des NTC sur les pointes AFM

### 5.1. De la croissance 2D à 3D

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé les conditions adaptées à l'obtention de NTC sur une surface. Nous cherchions à maximiser le rendement (nombre) des NTC, tout en évitant qu'ils ne s'assemblent en fagots. Dans cette partie, nous allons devoir passer de la géométrie plane à celles des pointes AFM en bout de levier lié lui-même à une puce dont les dimensions sont typiquement de 1,5 mm de long et de 0,3 mm d'épaisseur. Les contraintes que nous nous imposons sont fortes (cf Figure 5.1) :

- Un seul nanotube mono-paroi protubérant à l'apex de la pointe silicium
- Une attache solide du NTC sur la pointe
- Un faible diamètre ( $\sim 1$  nm)
- Une longueur contrôlée (plus le NTC est long, plus sa réponse mécanique sera complexe)
- Une contrainte d'orientation : le NTC doit être dans l'axe de la pointe silicium

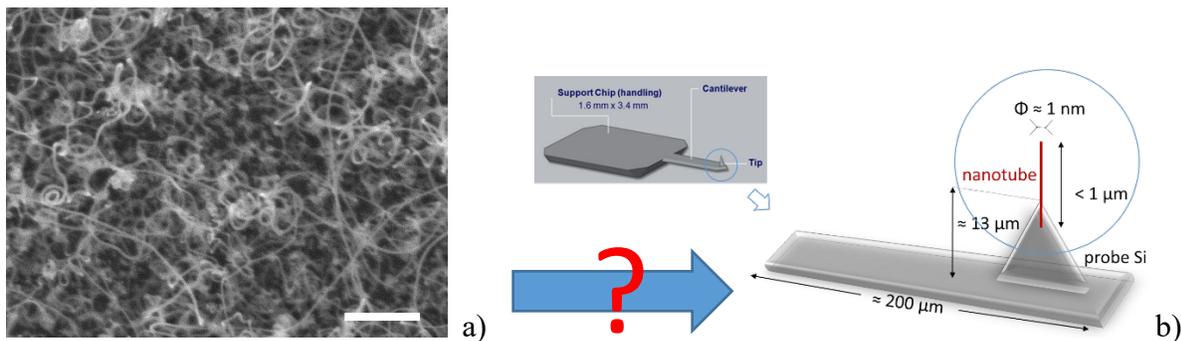


Figure 5.1 : Illustration de la complexité pour passer (a) d'une croissance en 2D (enchevêtrements de NTC obtenus par HFCVD sur wafer) (barre d'échelle :  $1 \mu\text{m}$ ), (b) la croissance d'un unique NTC en bout de pointe AFM sur un levier découpé dans une puce Si, solidement attaché, bien orienté, pas trop long (schéma d'une puce AFM, les dimensions ne sont pas à l'échelle)

### 5.2. Conditions expérimentales

Du point de vue expérimental, les conditions changent également :

- De façon évidente, la caractérisation des sondes ne peut pas se faire par imagerie AFM. De même, il est très long et difficile de chercher la réponse optique d'un nanotube mono-paroi unique en bout de pointe en spectroscopie Raman. Nous verrons la caractérisation mécanique par courbe d'approche-retrait en AFM dans les applications (chapitre 6). Il ne reste donc que le MEB.

- La configuration du réacteur avec un filament de tungstène permet de disposer au total 20 puces par run. Cependant nous sommes limités par la caractérisation MEB : nous caractérisons typiquement une dizaine de sondes à mono-paroi par séance de 3h, or nous bénéficions d'une séance MEB par semaine, cela limite le nombre de puces AFM que l'on peut caractériser : 10 puces par run à raison d'un run par semaine,

sachant qu'il faut au préalable faire le dépôt des deux catalyseurs. Cela limite malheureusement la statistique.

- Les puces sont mises en place (Figure 5.2) sur un wafer de silicium neuf (sans dépôt) afin d'obtenir une répartition la plus homogène en température et d'éviter une contamination par le support. Elles sont arrangées en deux lignes situées parallèlement et au-dessous du filament tungstène. La distance entre le filament et le substrat est de 7mm. Deux pinces fabriquées manuellement avec un filament de tungstène aident à tenir le wafer sur le support molybdène, elles assurent un meilleur transfert de chaleur du disque support vers le wafer.

- Pour fixer les puces sur le wafer, nous utilisons une colle graphitique [1]. Le traitement thermique dans le réacteur décolle les puces du wafer en fin de croissance.

- Pour contrôler l'expérience, deux morceaux de wafers ont été placés avec les pointes pour le dépôt de catalyseur préalable. L'un servira à mesurer directement l'épaisseur du film déposé, l'autre est placé dans le réacteur HFCVD. Plus facile à caractériser qu'une pointe, il sert de contrôle. Une absence de nanotubes sur une image MEB de cet échantillon indique un problème ayant empêché la croissance (erreur de manipulation, contamination, etc.).

- Pour chaque run, une photo du support avec les puces est faite avant et après l'expérience (Figure 5.3).

Au total, ces expériences imposent beaucoup de manipulations des puces AFM de 3 mm : nous comptons au minimum 6 manipulations pour chaque puce, soit 60 manipulations par semaine, sans compter l'utilisation de sonde en AFM.

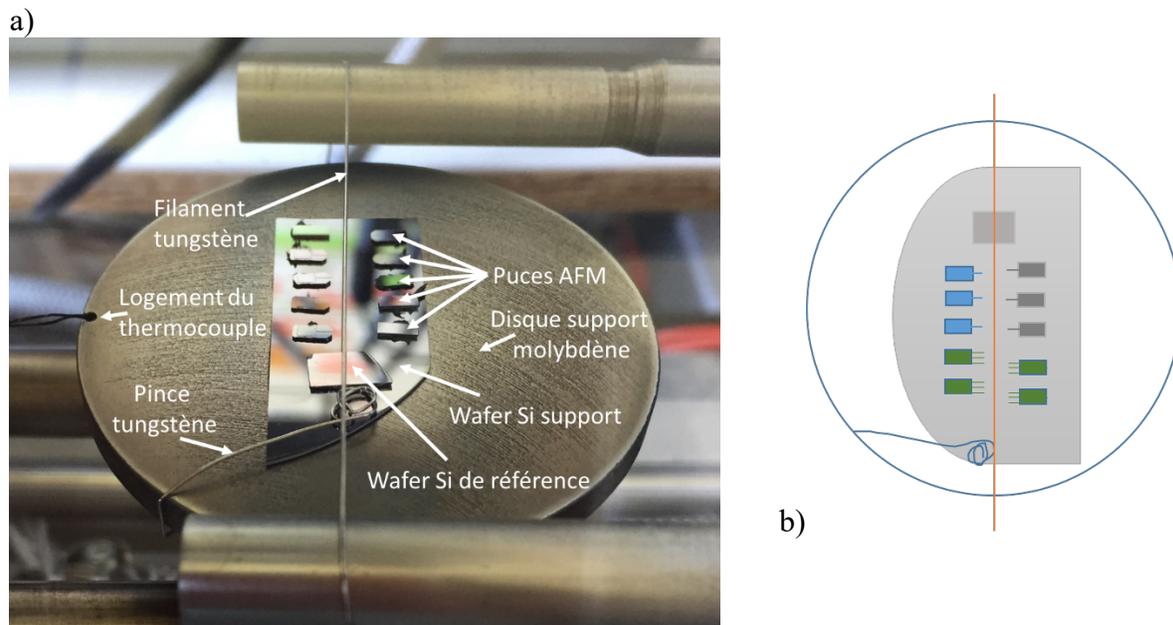


Figure 5.2 : Exemple de disposition de 10 puces AFM sur le support du réacteur HFCVD : a) photographie du support avant la croissance, b) Schéma de la disposition des puces. Les différents types de puces correspondants seront présentés ci-dessous. Le diamètre du disque est de 2 pouces

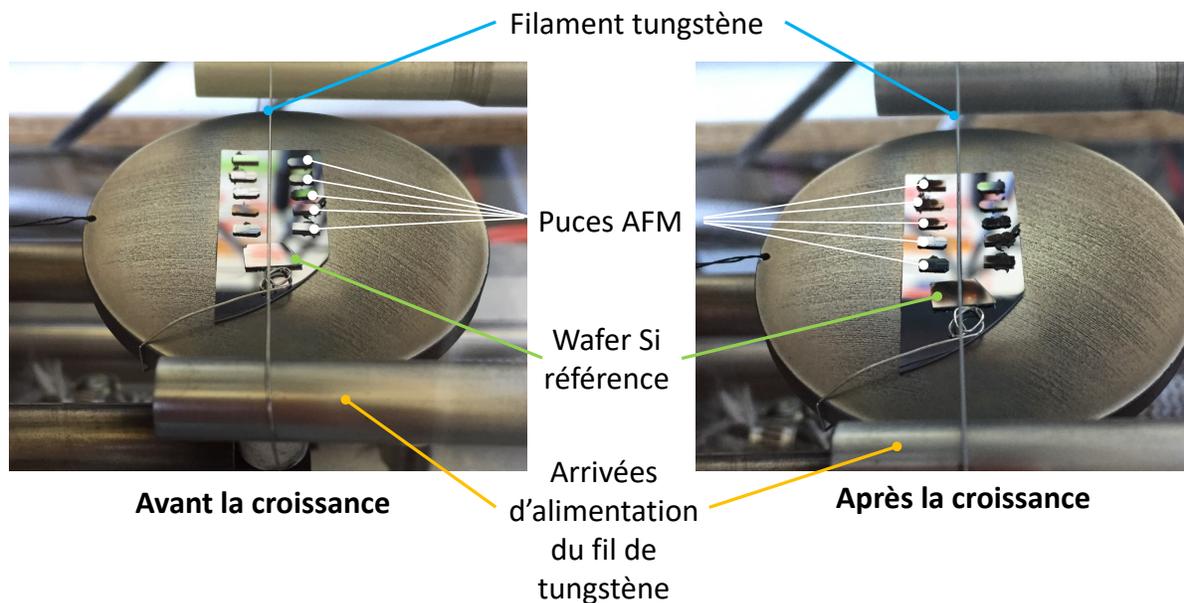


Figure 5.3 : Photos de référence : une photo avant la synthèse (gauche) et une photo après la synthèse (droite). Ces photos nous permettent de comparer l'installation pour chaque manipulation. Dès lors, nous avons une statistique de la reproductivité de l'étape de de préparation

Plus de 50 runs ont été effectués. Nous ne détaillerons pas les conditions de toutes ces manipulations, mais nous expliquerons d'abord comment nous sommes passés des conditions de croissance 2D à 3D pour obtenir les premiers nanotubes sur les pointes. Ensuite, nous nous proposons de commenter l'influence des différents paramètres. Une liste détaillée des conditions de chaque cycle est donnée en [annexe 2](#).

Enfin, plusieurs types de pointes/leviers correspondant à différentes applications ont été utilisés. Ils sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Nous avons sélectionné deux géométries de pointes : pyramidales ou coniques, et deux matériaux : silicium ou nitrure de silicium. Certaines puces ont trois leviers différents, ce qui permet d'augmenter le nombre de pointes par puce.

NOM puce	Fabricant	Matériau	Nombre de leviers et forme de pointe	Longueur levier ( $\mu\text{m}$ )	Largeur levier ( $\mu\text{m}$ )	Épaisseur levier ( $\mu\text{m}$ )	Gamme de raideur ( $\text{N.m}^{-1}$ )	Gamme de fréquence de résonance (kHz)
PPP-NCL	Nano sensors	Silicium	1 pyramidale	225	38	7	21 à 98	146 à 236
PPP-NCH	Nano sensors	Silicium	1 pyramidale	125	30	4	10 à 130	204 à 497
PPP-FM	Nano sensors	Silicium	1 pyramidale	225	28	3	0,5 à 0,9	45 à 115
CSC38	Mikro Masch	Silicium	3 conique	350	35,5	1	0,003 à 0,13	5 à 17
				300			0,005 à 0,21	6 à 23
				250			0,01 à 0,36	8 à 32
Fastscan C	Bruker	Silicium nitrure	1 pyramidal	42	40	0,3	0,4 à 1,2	300 à 400

Scan- asyst-air	Bruker	Silicium nitrure	1 pyramidal	100	20	0,65	0,2 à 0,8	75 à 95
OMCL- AC240	Olympus	Silicium	1 Tetra- hedral	240	40	2,3	0,6 à 3,5	50 à 90

Tableau 5.1 : Les types différents de leviers utilisés pour la fabrication des sondes à NTC

### 5.3. Premiers essais

#### 5.3.1. Dépôt dans les mêmes conditions que les essais précédents : wafers 2D

Dans le chapitre 4 précédent, nous avons montré que notre réacteur HFCVD permet la croissance de NTC à plat sur des wafers. Nous avons choisi d'utiliser les paramètres de dépôt de catalyseur trouvés précédemment : 1Å Ti-1nm Co. Douze puces ont subi un dépôt puis une croissance dont 8 pointes pyramidales (type NCL et NCH) et 4 puces avec 12 pointes coniques CSC.

Les conditions de croissance (cf tableau ci-dessous) sont identiques aux essais fructueux précédents.

Échantillon	Dépôt de 1Å Ti – 1nm Co				
	4 pointes/leviers « FM » de NanoSensors 4 pointe/levier « NCH » de NanoSensors 4 puces (12 pointes/leviers) CSC38 de Mikromasch				
Paramètres	Température (°C)		Flux de gaz (sccm)		Temps (secondes)
	T substrat	T filament	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
<b>Recuit</b>	400	0	100	0	1800
<b>Carburation</b>	200	1400	100	10	3600
<b>Croissance</b>	800	2000	100	10	1800

Tableau 5.2 : Les conditions du réacteur dans l'essai C4 de croissance des nanotubes mono-paroi

Les résultats (images MEB) sont présentés dans la [Figure 5.4](#) ci-dessous. Aucun nanotube n'a été repéré sur les pointes pyramidales et coniques (c), d), e)), malgré la présence de quelques nanoparticules (d)). Quelques structures cylindriques rares (b) ont cru sur les surfaces planes telles que le levier et la puce.

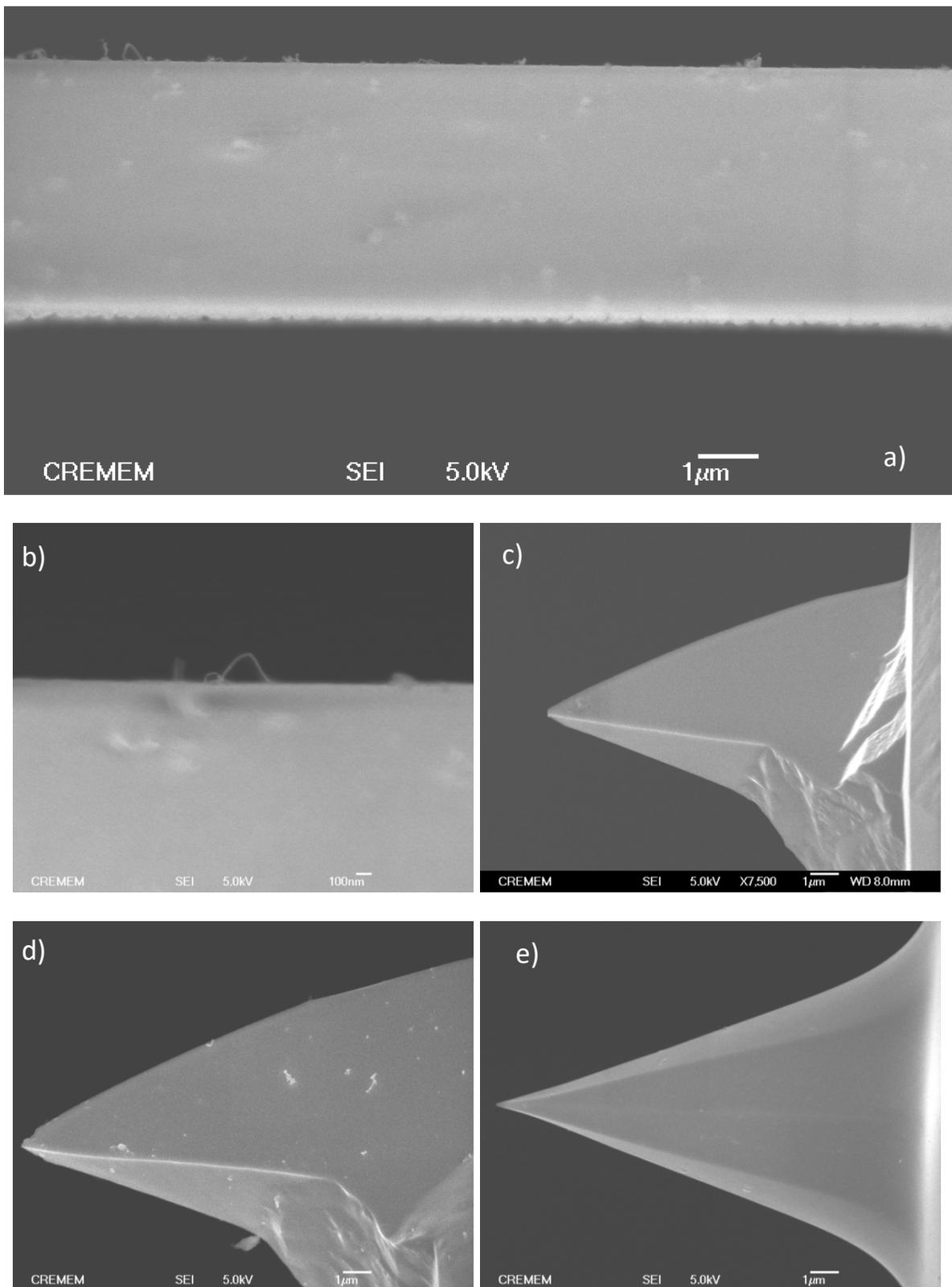


Figure 5.4 : Images MEB de l'essai C4. a) et b) surface d'un levier, c) pointe type FM, d) pointe type NCH, e) pointe type CSC

L'essai a été répété une nouvelle fois afin de vérifier le système du réacteur, avec des résultats identiques. L'absence de nanotubes peut être liée à une absence de catalyseur sur les pointes. Pour détecter d'éventuelles traces de cobalt ou de titane, une spectrométrie EDX (energy dispersive X-ray spectrometry) a été faite avec M. Martineau de Placamat sur une face d'une pointe pyramidale. Cette technique permet de détecter les éléments sur une zone locale. Le principe et l'appareil de fonctionnement pour la mesure EDX sont présentés dans l'[annexe 3](#).

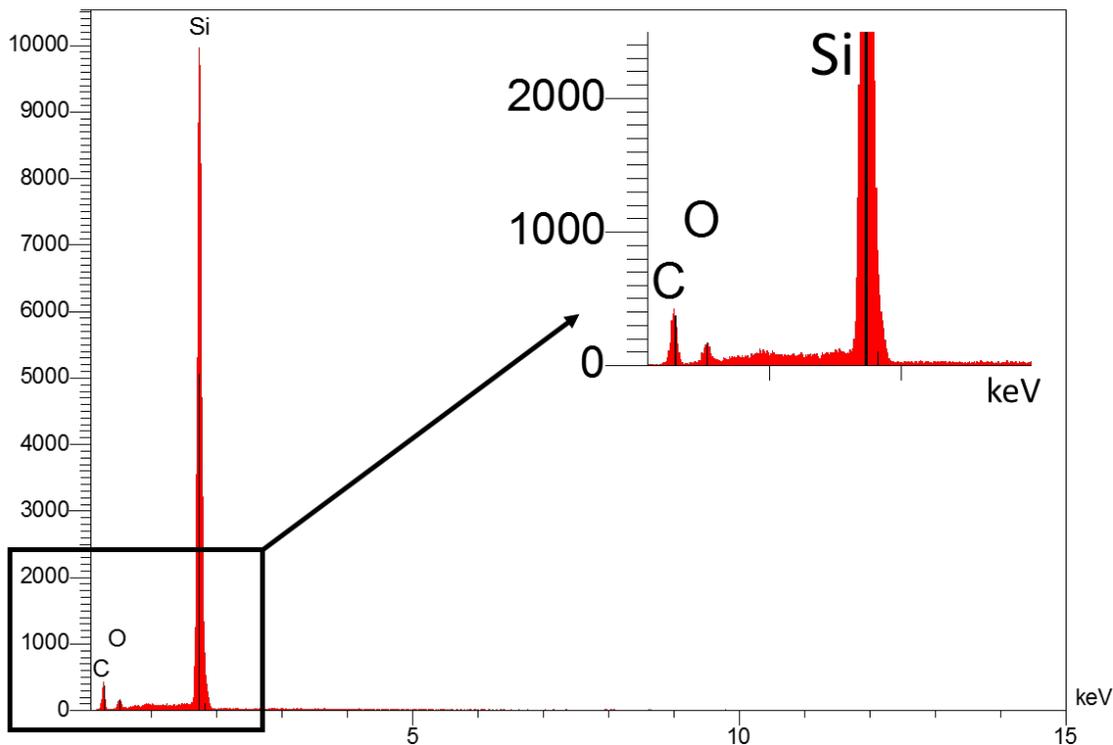


Figure 5.5 : Spectre EDX mesuré sur une surface pyramidale

Sur le spectre ([Figure 5.5](#)), trois pics apparaissent, dont le silicium – la matière principale pour la fabrication des pointes, une trace d'oxygène et une très faible quantité de carbone déposé. On suppose que le carbone reste sous forme d'une couche très fine de suie (carbone amorphe) enrobant la surface de la pointe, comme pour toutes les puces ayant subi une croissance HFCVD. Le pic de carbone n'est pas intense car la quantité de carbone est très faible sur la surface silicium. Aucune trace des métaux cobalt et titane n'est détectée. Cela peut expliquer l'absence de nanotube sur les faces cristallines des pointes.

### 5.3.2. Tests de recuit

Un dépôt de catalyseur correspondant a priori aux conditions du brevet d'A.-M. Bonnot ne nous permet pas d'obtenir dans notre réacteur HFCVD de nanotubes sur les pointes AFM. En spectrométrie EDX, l'absence de pic caractéristique du cobalt ou du titane sur les pointes semble indiquer qu'il n'y a pas assez de catalyseur sur les faces de croissance.

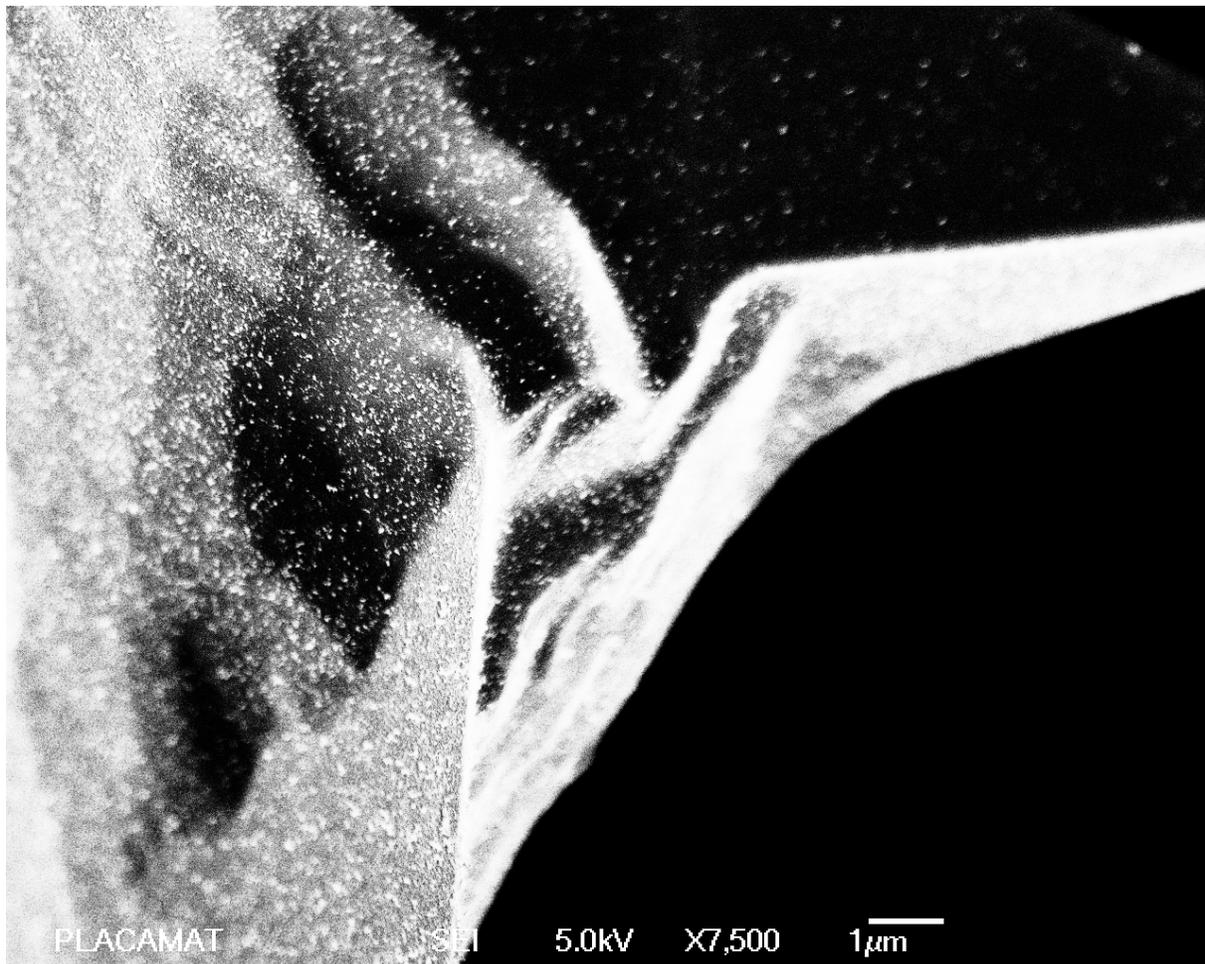


Figure 5.6 : Image MEB d'une pointe après le recuit avant la croissance (essais de recuit)

Dans le test suivant, nous avons arrêté la synthèse après le recuit, c'est à dire juste avant la partie croissance. Même si la spectroscopie EDX (non montrée) ne permet toujours pas de distinguer le titane ou le cobalt, des nanoparticules de diamètre nettement inférieur à 100 nm sont visibles sur la pointe (Figure 5.6). Notre hypothèse est qu'il n'y a peut-être pas assez de catalyseur. Dans la partie suivante, nous avons augmenté le temps d'évaporation du cobalt, donc augmenté l'épaisseur du dépôt.

## 5.4. Influence des paramètres : conditions d'obtention des sondes à nanotubes

### 5.4.1. Variation de l'épaisseur de dépôt de catalyseur

Nos résultats précédents suggèrent une quantité de catalyseur trop faible pour retrouver le réseau dense de nanoparticules puis de NTC des croissances 2D.

#### A. Cobalt

Dans notre mélange binaire de catalyseur, l'élément actif étant le cobalt, nous avons reproduit l'étude de l'influence de l'épaisseur de dépôt de cobalt du paragraphe 4.2, en variant la quantité de catalyseur cobalt déposé sur une épaisseur fixe de titane.

Concrètement, un film de titane d'épaisseur équivalente à 1 Å a été déposé sur dix pointes silicium neuves de forme pyramidale et conique. Ensuite, une couche de cobalt a été déposée

sur toutes les 10 pointes comprenant deux formes de pointe. Les conditions du réacteur sont identiques dans chaque essai. Les essais sont répétés pour vérifier la reproductibilité des résultats. Les synthèses sont conduites sous les conditions expérimentales suivantes :

Echantillon	Dépôt de 1Å Ti – 1 nm, 4 nm, 8 nm, 12 nm Co Pointes type NCL, CSC					
	Température (°C)		Flux de gaz (sccm)		Temps (secondes)	Pression (mbar)
Paramètres	T substrat	T filament	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		
<b>Recuit</b>	400	0	100	0	1800	60
<b>Carburation</b>	200	1400	100	11	3600	60
<b>Croissance</b>	800	1980	100	11	1800	60

Tableau 5.3 : Les paramètres dans l'étude de la variation d'épaisseur de dépôt de catalyseur. Les quatre épaisseurs de cobalt correspondent aux quatre croissances (de C4, C6, C14 et C15). L'épaisseur de titane est fixée pour les quatre synthèses. Les conditions de synthèse sont également fixées

Les images MEB des pointes sont présentées dans la [Figure 5.7](#). Pour chaque épaisseur de cobalt, les résultats sont identiques sur les pointes coniques ou pyramidales. Les puces avec les dépôts 1Å Ti - 1nm Co (à gauche de la figure) n'ont pas de nanotubes sur l'extrémité de la pointe. Les nanotubes poussent seulement sur les surfaces planes. Sur les échantillons avec les dépôts 1Å Ti - 4nm Co, nous trouvons plus de nanotubes sur le pied de la pointe. Des nanotubes commencent à croître également sur les pentes faibles. La série de puces avec les dépôts 1Å Ti - 8nm Co montre que les nanotubes enrobent totalement les pointes pyramidales et coniques. Les nanotubes semblent bien cristallisés, cependant, ils ne dépassent pas encore de l'extrémité de la pointe. Ensuite, avec les dépôts de 1Å Ti - 12nm Co, beaucoup de nanotubes sont sur la partie plane, avec certains dépassant à l'apex. Mais ils présentent de nombreux défauts : ils sont trop gros et mélangés avec la suie de carbone. Nous avons peut-être atteint le stade où les nanoparticules de cobalt sont trop épaisses comme pour les dépôts à 2D. Ce résultat montre que l'angle des faces de pointes peut jouer sur la présence des nanotubes à l'extrémité. Nous écartons le dépôt de 1Å Ti - 12nm Co et sélectionnons la série de 1Å Ti - 8nm Co comme prometteuse.

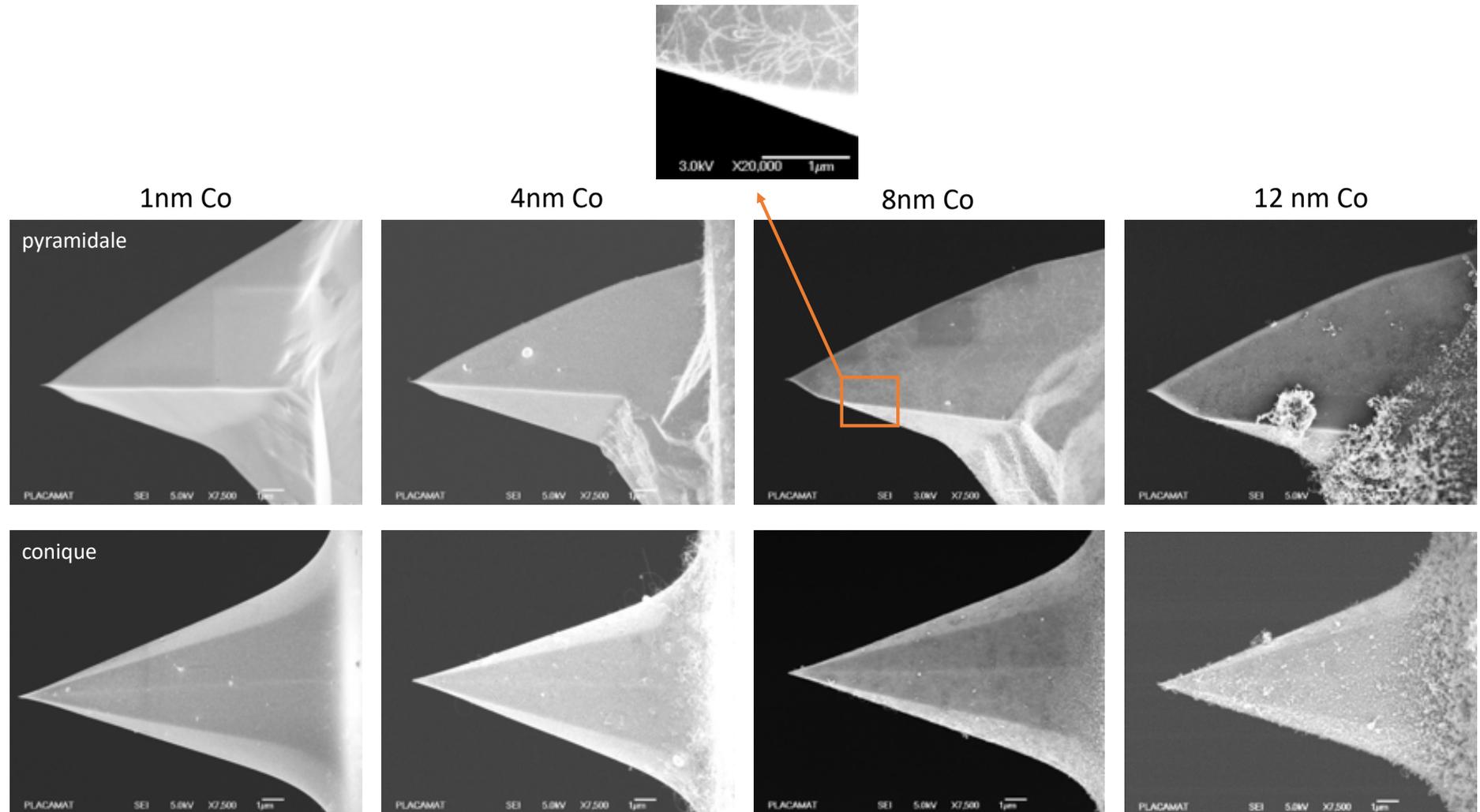


Figure 5.7 : Série des pointes dans l'essai de variation de la quantité de cobalt en fixant la quantité de titane (haut : des pointes pyramidales ; bas : pointes coniques). Le cadre rectangulaire montre un zoom sur la surface de la pointe pyramidale (dépôt 8 nm de cobalt). Les images MEB sont extraites à partir des croissances C4, C6, C14 et C15

Nous sommes ainsi passés d'un dépôt de 1 et 2 nm pour un wafer (cf partie 4.3) à 8nm pour les pointes, soit un facteur 8 (ou 4) entre les deux morphologies de substrat. Cette nécessaire augmentation du temps de dépôt du catalyseur entre les wafers et les pointes a aussi été observée par JP.Edgeworth *et al.* [2] pour le dépôt de cobalt sur des pointes pyramidales pour la croissance de nanotubes : de 45s (2D) à 180s (3D), soit un facteur 4.

De simples considérations géométriques permettent de retrouver ce facteur. En effet, la Figure 5.8 ci-dessous reprend les valeurs de l'angle de demi cône des pointes que nous avons utilisées : entre 20° et 30°. Lorsque les molécules arrivent sur les faces des pointes, elles sont déposées sur une longueur qui est plus longue d'un facteur  $\frac{1}{\sin\theta}$ . En surface, cela devient un facteur  $\frac{1}{\sin\theta^2} \approx 4$  à 8,5 selon l'angle de 20° ou 30°. On retrouve ainsi le facteur entre les dépôts sur surfaces perpendiculaires au flux de molécules évaporées comme le wafer et le levier et le dépôt sur les faces des pointes. Cela conforte l'idée que la différence entre les deux situations n'est liée qu'à une différence d'orientation et non à une différence de conditions thermiques, de flux de gaz lors des croissances ou de matériau entre les pointes et les leviers et puces.

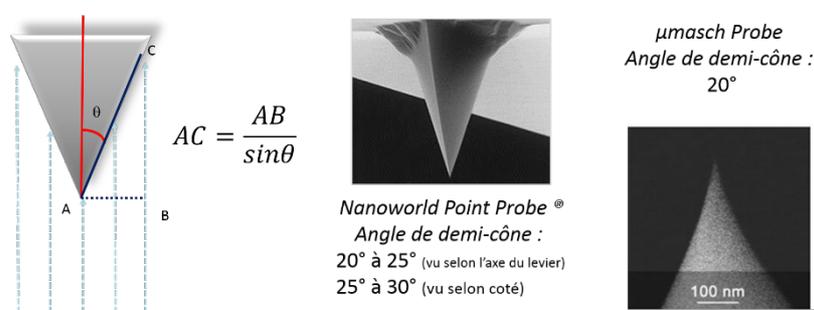


Figure 5.8 : Angle de demi-cône des pointes pyramidales et coniques, valeurs données par les fabricants [3,4]

## B. Titane

Maintenant que nous avons trouvé une condition pour retrouver une quantité suffisante de nanotubes, nous optons pour augmenter la quantité de titane afin d'augmenter l'efficacité des nanoparticules. Trois synthèses (C28, C29 et C30) dans les mêmes conditions que précédemment (échantillon 1Å Ti – 8nm) ont été réalisées sur des pointes (échantillon 5Å Ti – 8nm Co). Nous avons alors obtenu nos premiers nanotubes à faible nombre de parois dépassant de la pointe, ils sont regroupés dans la Figure 5.9 ci-dessous. Il y a trois pointes pyramidales et trois coniques :

- Une pointe (a) comporte deux NTC courts (environ 280 nm et 490 nm de long).
- Une pointe (b) présente une boucle de NTC. Cette situation avait souvent été observée précédemment [2,5,6]. Avec l'hypothèse que lorsque le NTC est long, il devient flexible. En se courbant, s'il s'approche de la pointe, il est alors attiré par les forces de Van der Waals qui le maintiennent, ce qui crée une boucle. Dans notre cas, la partie du NTC d'en haut de l'image qui semble presque sortir de l'apex serait la partie initiale du NTC, et l'extrémité libre qui a été happée par la pointe serait en prolongement de la partie basse de la boucle.
- Une pointe (c) est prolongée par un NTC de plus de 3 µm de long mais le NTC est incliné par rapport à l'extrémité de la pointe Si
- Une pointe (d) comporte un NTC court (environ 260 nm). Le NTC suit la forme de la pointe et dépasse son apex

- Deux pointes (e) et (f) n'ont pas de NTC à l'apex. Mais la présence des nanoparticules et de NTC est visible à la surface de la pointe.

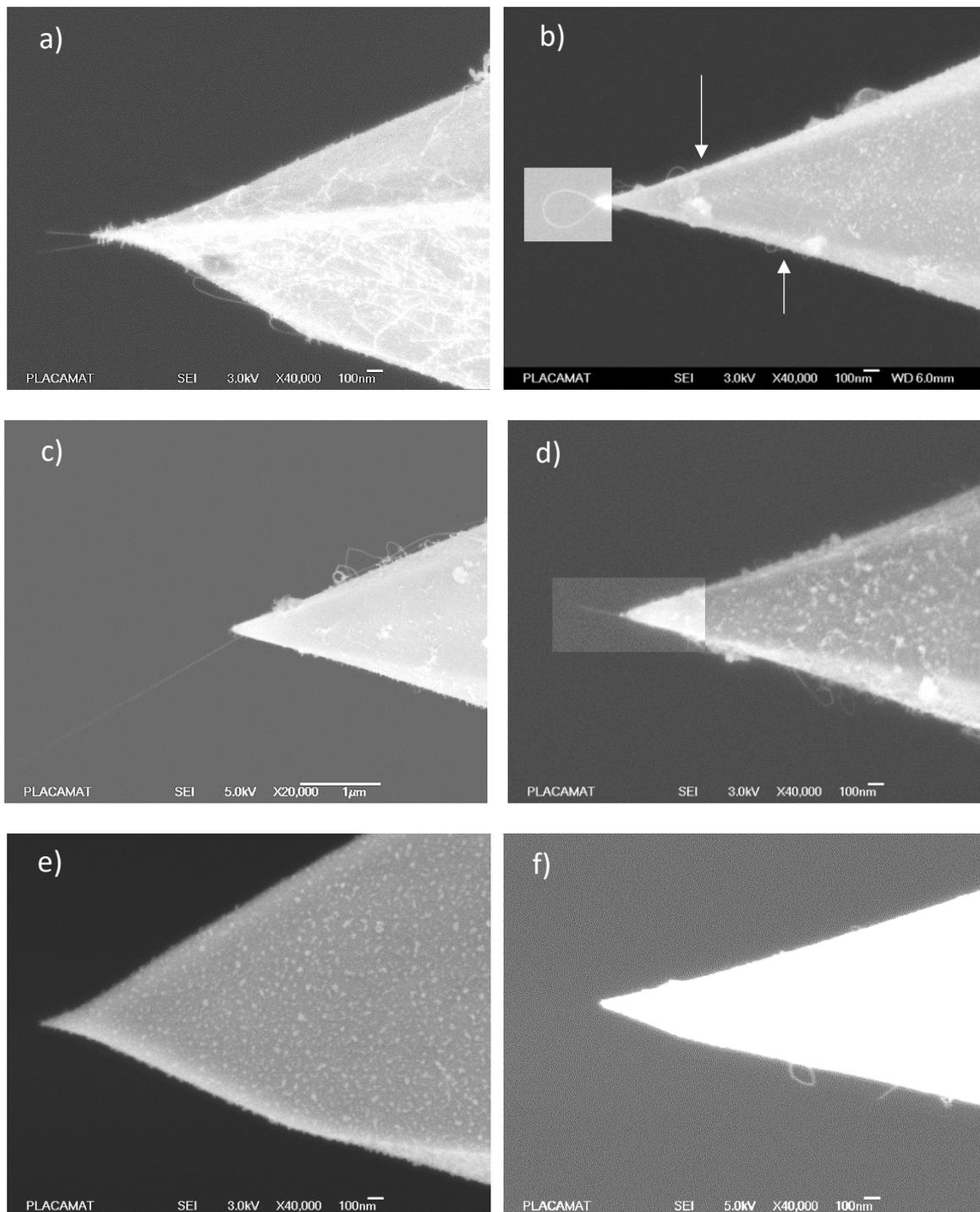


Figure 5.9 : Images MEB des pointes avec dépôt de catalyseur de  $5\text{\AA Ti} - 8\text{nm Co}$  (Croissance C28, C29, C30). Notez que sur la pointe b), on retrouve des clusters de nanoparticules sur le passage d'un NTC comme sur les wafers (cf figure 4.6, 4.7, 4.8, 4.10 de chapitre 4)

Concernant l'orientation, les NTC semblent suivre l'une des faces des pointes. Notons que nous ne montrons ici qu'une seule projection (perpendiculaire aux faces des pointes, (cf partie

3.2.1), ce qui masque l'autre moitié de la pointe et ne donne pas l'orientation dans le plan perpendiculaire.

Dans un premier temps, nous avons obtenu des sondes à NTC mono-paroi en utilisant un paramètre d'épaisseur de catalyseur de  $5\text{Å Ti} - 8\text{nm Co}$ . Cependant, la statistique d'obtention des sondes à NTC mono-paroi reste inférieure à 10%. Dans certains cas, le NTC dépasse de l'apex de la pointe en silicium, mais l'orientation du NTC par rapport à la pointe n'est pas bonne. Par la suite, nous allons conserver l'épaisseur du catalyseur de 8nm de Co et faire varier d'autres paramètres pour tenter d'améliorer ce taux.

#### 5.4.2. Variation de la pression

La densité des molécules de précurseur joue un rôle important dans la croissance de NTC. Dans cette manipulation, nous avons comparé l'état des pointes obtenues après synthèses réalisées sous pressions de 60 mbar ( $P_{60}$ ) et 80 mbar ( $P_{80}$ ) (cf. Figure 5.10). Les autres paramètres sont fixes :

Catalyseur	Dépôt de $5\text{Å Ti} - 8\text{nm Co}$ Pointes type NCL, CSC					
Paramètres	Température (°C)		Flux de gaz (sccm)		Temps (secondes)	Pression (mbar)
	T substrat	T filament	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		
Recuit	400	0	100	0	1800	60
Carburation	200	1400	100	11	1800	60
Croissance	800	1950	100	11	1800	60 et 80

Tableau 5.4 : Les paramètres dans l'étude de la variation de pression de la croissance des NTC sur les pointes Si. Deux croissances sont réalisées : la pression dans l'étape de croissance dans une croissance est de 60 mbar, et l'autre est de 80 mbar

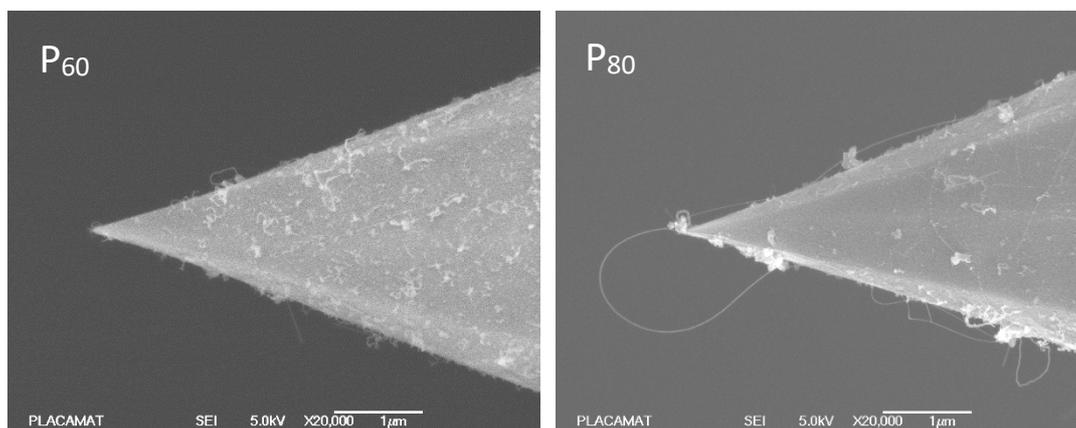


Figure 5.10 : État surface des pointes après synthèses sous des pressions de 60 mbar (gauche) et 80 mbar (droite)

Bien que les échantillons de  $P_{80}$  révèlent plus de nanotubes, le diamètre des nanotubes est légèrement plus gros que ceux de la croissance  $P_{60}$ . Ces deux conditions de pression permettent néanmoins d'obtenir une bonne cristallisation des NTC. En outre, notons que la surface des pointes  $P_{80}$  présente plus de suie de carbone amorphe.

Du fait de la qualité et de la taille des nanotubes obtenus qui semblent suffisamment proches des critères de la sonde idéale, nous décidons de sélectionner la pression **P = 60 mbar**.

### 5.4.3. Variation de la température

Les températures dans l'enceinte du réacteur HFCVD dont la température du substrat molybdène  $T_{\text{sub}}$  et la température du filament tungstène  $T_{\text{fil}}$ , jouent un rôle essentiel dans la croissance des nanotubes. La gamme de température généralement rapportée est pour  $T_{\text{fil}}$  1800°C à 2000°C et pour  $T_{\text{sub}}$  750°C à 850°C [7,8]. Néanmoins, le choix de la température n'est généralement pas argumenté. Nous allons décrire les phénomènes observés lors des variations de  $T_{\text{sub}}$  et  $T_{\text{fil}}$  dans nos manipulations.

#### 5.4.3.1. Température du filament

Lors de l'étape de croissance, la température induite par le filament contribue non seulement à casser la liaison C-H du précurseur, mais aussi à approcher la température de croissance des nanotubes. Dans le protocole de Bonnot, le filament doit être chauffé à 2000°C. Cependant, en utilisant cette température, nous avons constaté que des nanotubes croissent sur la surface plane du levier et sur le pied de la pointe en pente faible tant dis qu'aucun NTC ne croît au sommet de la pointe. L'observation de la croissance des nanotubes par MET ex-situ [9] montre que les nanoparticules transformées à partir du film mince durant le recuit restent sous forme de nano-sphères. Lorsque la pente est trop importante, nous supposons que les nanoparticules du catalyseur subissent un phénomène « d'éluviation », peut-être durant le recuit, qui ramène les nanoparticules vers le pied de la pointe. Dans cette hypothèse, à 2000°C, les nano-sphères se déplaceraient du sommet vers le pied de la pointe. Lorsque la température du substrat atteint 800°C, la croissance des nanotubes démarre. Remarquons que **la distance entre le substrat et le filament** joue aussi sur le gradient de température. Comme les puces sont posées au-dessous du filament, la température locale de la zone substrat-filament est très sensible à cette distance. Dans cette étude, nous avons fixé la distance substrat-filament à **8 mm**. Une épaisseur du catalyseur est à **5Å Ti – 8nm Co**. Trois températures du filament sont choisies durant la phase croissance : 2000°C, 1980°C et 1950°C, la température du substrat étant fixée à 800°C.

En comparant le résultat à  $T_{\text{fil}} = 1980^\circ\text{C}$  et  $1950^\circ\text{C}$  à la croissance utilisant  $T_{\text{fil}} = 2000^\circ\text{C}$  (cf Figure 5.11), nous trouvons plus de nanotubes sur le sommet de la pointe. Les nanotubes sont toujours fins et bien cristallisés comme les nanotubes des échantillons  $T_{\text{fil}} = 2000^\circ\text{C}$ . La croissance à  $T_{\text{fil}} = 1950^\circ\text{C}$  nous permet d'obtenir plus de sondes à nanotubes correspondant aux critères demandés. Nous garderons  **$T_{\text{fil}} = 1950^\circ\text{C}$**  pour les études suivantes.

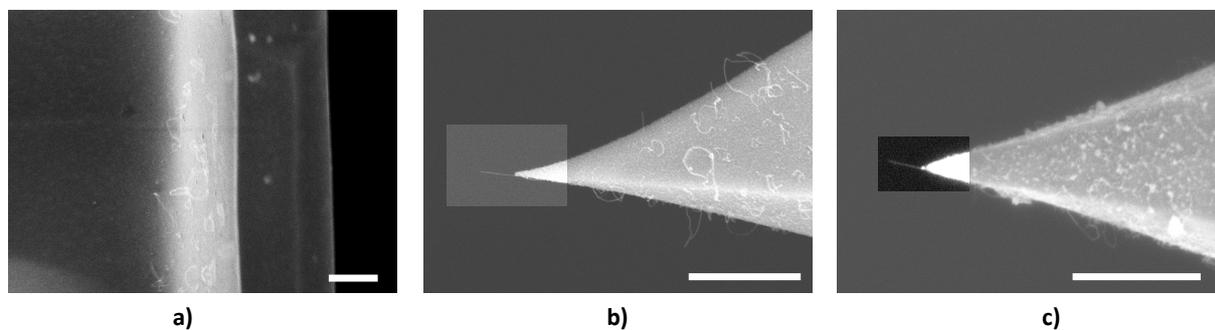


Figure 5.11 : Images MEB de trois exemples de variation de température du filament a) 2000°C (C6), b) 1980°C (C26), c) 1950°C (C30). Barres d'échelle : 1  $\mu\text{m}$

### 5.4.3.2. Température du substrat

Dès le démarrage de nos expériences, le temps total de recuit est fixé à 1800 secondes. Ce paramètre ne change pas durant notre étude. L'échauffement du substrat dans l'étape de recuit permet de transformer le film mince en nanoparticules de catalyseur. La taille des nanotubes obtenus ensuite dépend de la taille des nanoparticules formées à partir du film mince. Cependant, la formation des nanotubes ne dépend pas seulement de la température de recuit, mais aussi, de la manière de monter le substrat en température. En effet, il ne nous est pas possible de contrôler in-situ la taille des particules de catalyseur. Nous pouvons toutefois tenter de jouer sur certains paramètres pour optimiser la taille de ces particules.

Nous avons étudié l'impact de la variation de  $T_{\text{sub}}$  dans l'étape de recuit sur la croissance des NTC, le but étant de sélectionner une condition adaptée à notre réacteur au CBMN. Durant notre étude, et conformément au protocole, nous avons lors des premiers essais appliqué  $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ . Avec A-M.Bonnot, nous avons tenté de réaliser le recuit à une température plus faible ( $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$ ). Enfin, dans une troisième manipulation, nous avons essayé de démouiller lentement le film mince en montant  $T_{\text{sub}}$  en palier de  $100^\circ\text{C}$  toutes les 5 minutes dans l'étape de recuit.

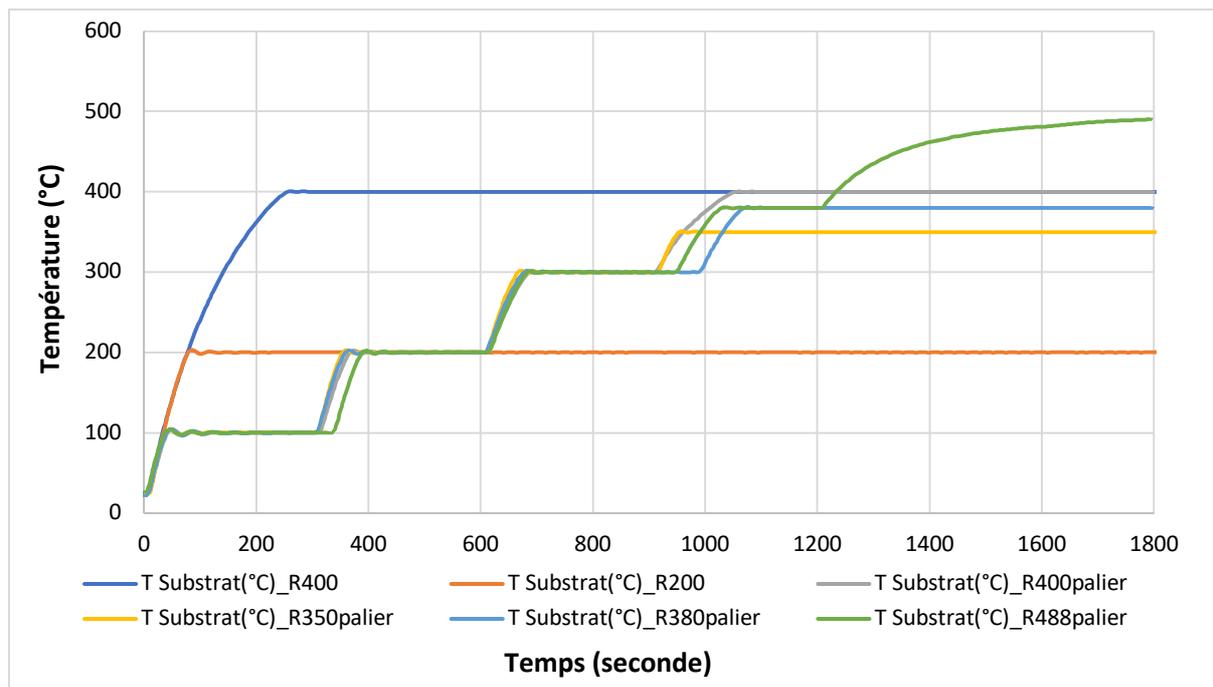
Les manipulations sont décrites comme suivant (cf. [Graphique 5.1](#)) :

Catalyseur	Dépôt de $5\text{\AA}$ Ti - 8nm Co Pointes type NCL, CSC					
Paramètres	Température ( $^\circ\text{C}$ )		Flux de gaz (sccm)		Temps (secondes)	Pression (mbar)
	T substrat	T filament	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		
<b>Recuit</b>	varié	0	100	0	1800	60
<b>Carburation</b>	200	1400	100	11	1800	60
<b>Croissance</b>	800	1950	100	11	1800	60

#### Échantillons

$T_{\text{sub}}$		Nom attribué	Synthèse
$400^\circ\text{C}$		$R_{400}$	$C10$
$200^\circ\text{C}$		$R_{200}$	$C9$
$400^\circ\text{C}$	Monter en palier de $100^\circ\text{C}$ toutes les 5 minutes	$R_{400\text{palier}}$	$C36$
$350^\circ\text{C}$	Monter en palier de $100^\circ\text{C}$ toutes les 5 minutes	$R_{350\text{palier}}$	$C37$
$380^\circ\text{C}$	Monter en palier de $100^\circ\text{C}$ toutes les 5 minutes	$R_{380\text{palier}}$	$C43$
$488^\circ\text{C}^*$	Monter en palier de $100^\circ\text{C}$ toutes les 5 minutes	$R_{488\text{palier}}$	$C50$

\* Notez que  $488^\circ\text{C}$  est la température maximale atteinte par le substrat après 1800 secondes de recuit.



Graphique 5.1 : Suivi de la température du substrat par LABVIEW, comparaison entre les manipulations

Après le recuit de 200°C, nous obtenons un mélange de nanotubes fins et gros enrobant la pointe. La Figure 5.12 montre trois pointes de cette manipulation. Les nanotubes sont gros et tordus. On suppose que la couche mince métallique ne se transforme pas totalement. Le recuit à 200°C n'est pas suffisant pour créer des petites particules à l'échelle nanométrique. Les nanotubes poussent à partir de fragments du film mince avant que les nanoparticules n'aient eu le temps de se former.

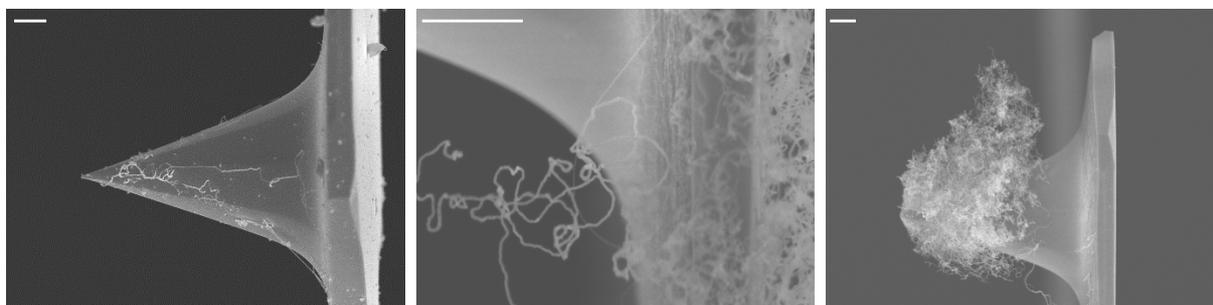


Figure 5.12 : Images MEB des échantillons d'une manipulation (synthèse C9) où l'étape de recuit a été réalisé à  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$ . La barre d'échelle représente 1  $\mu\text{m}$

Nous avons réalisé plusieurs manipulations avec une montée en température de recuit par paliers. Les températures maximales atteintes par chacune de ces manipulations sont 350°C, 380°C, 400°C et 488°C. Le recuit par palier semble dans notre cas être l'approche la plus efficace en termes de rendement des sondes à nanotubes. Toutefois les résultats (Figure 5.13) ne nous permettent pas d'observer de différence flagrante entre ces températures sur la qualité des nanotubes.

A partir de 350°C, les quatre recuits par paliers ont abouti à des NTC fins au bout de la pointe (cf Figure 5.13). Les nanoparticules et les NTC sont de petite taille et recouvrent toute la surface de la pointe. Le recuit par paliers de 100°C agit sur la cinétique de montée de température. En limitant le delta de température, il laisse le temps pour que le film mince se réorganise. Les nanoparticules de petite taille sont ensuite formées. Nous avons obtenu 2/10

sondes à NTC mono-paroi après la synthèse  $R_{350\text{palier}}$  (C37) et  $R_{400\text{palier}}$  (C36), 1/10 sonde à NTC après la synthèse  $R_{488\text{palier}}$  (C50), et 4/10 sondes à NTC après la synthèse  $R_{380\text{palier}}$  (C43). Avec le dépôt de catalyseur de  $5\text{\AA}$  Ti – 8nm Co (partie 5.4.1), le recuit à  $380^\circ\text{C}$  est sélectionné car il induit le plus grand nombre de NTC.

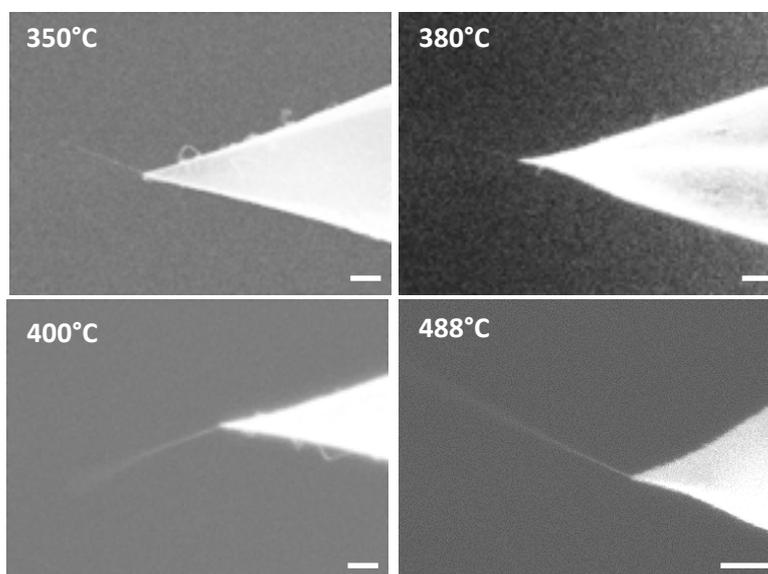


Figure 5.13 : Images MEB des échantillons recuits  $R_{350\text{palier}}$  (C37),  $R_{380\text{palier}}$  (C43),  $R_{400\text{palier}}$  (C36),  $R_{488\text{palier}}$  (C50). La barre d'échelle représente 200 nm

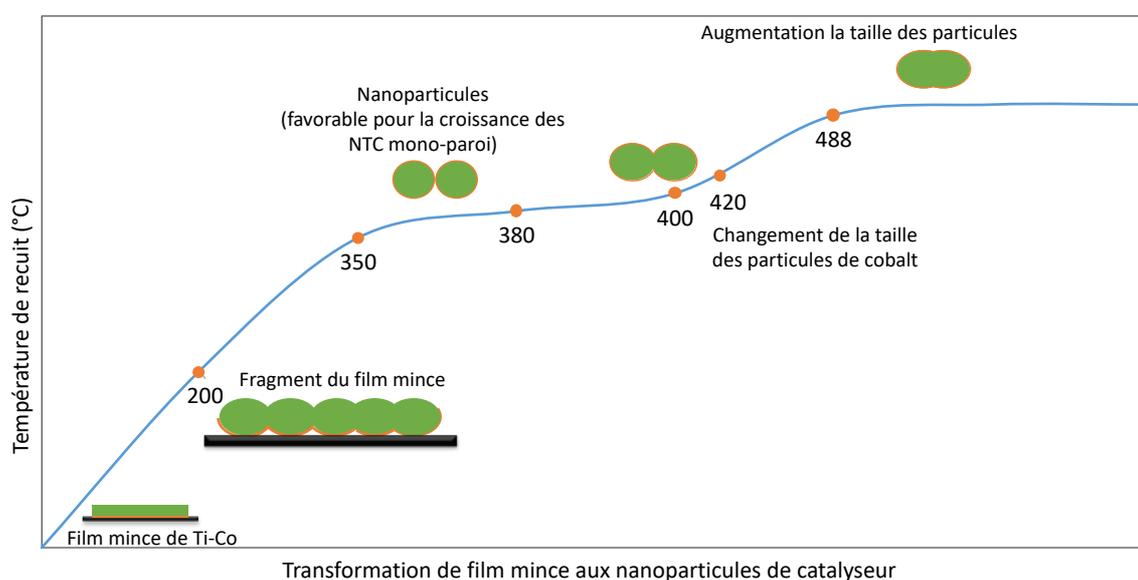


Figure 5.14 : Évolution des nanoparticules de catalyseur en fonction de la température

Durant 1800 secondes, l'état du film mince, puis des nanoparticules évolue. La température permet d'activer les nanoparticules qui peuvent alors se déplacer. Avec un temps suffisamment long et si la densité le permet, les petites particules peuvent s'agglomérer pour former de plus grandes particules. Grâce à un système de suivi optique permettant d'évaluer l'état de la surface de silicium, A-M.Bonnot a remarqué que les nanoparticules coalescent à partir de  $420^\circ\text{C}$ . Cette température est également mentionnée dans la bibliographie comme température de changement de phase du cobalt [10].

Le schéma [Figure 5.14](#) résume l'évolution des nanoparticules en fonction de la température. Au-dessous de 350°C, nous n'obtenons pas de nanotubes de petits diamètres. L'intervalle de température entre 350 et 400°C est idéal pour obtenir des nanotubes de petite taille. Avec une température supérieure à 400°C, la coalescence se déclenche, augmentant la taille des particules. Si la taille des particules est trop importante, la croissance des nanotubes n'est pas possible. Afin d'obtenir un bon rendement des sondes à nanotubes pour le réacteur HFCVD au CBMN, nous avons choisi une température du substrat dans l'étape de recuit de 380°C.

#### 5.4.4. Un protocole sans carburation de filament

En 1912, Langmuir est le premier à mettre en évidence la dissociation des molécules de dihydrogène en atome en utilisant un filament de tungstène [11] chauffé entre 1800 et 3000°C. A cette température, le filament est suffisamment chaud pour également décomposer le méthane [12]. Le flux du précurseur (méthane – dihydrogène) sur le filament engendre ainsi des espèces actives tels que des radicaux hydrogène et des atomes de carbone.

Le protocole de A-M.Bonnot contient deux étapes de chauffe du filament :

- 1200 - 1400°C : Carburation du filament
- 1900 - 2000°C : Croissance des nanotubes

Lorsque la température est supérieure à 1000°C, le substrat et le filament sont en compétition pour l'utilisation des carbones actifs. En effet, les carbones actifs peuvent réagir avec les nanoparticules de cobalt, mais également avec le filament en le carburant.

Tel que la réaction proposée dans le protocole, le but principalement de l'étape de carburation du filament est de saturer une partie de la structure du filament de tungstène en carbone de façon à maximiser, lors de l'étape de croissance, les interactions entre les carbones actifs et le catalyseur, et minimiser l'absorption du carbone par le filament. Dans l'intervalle de température 1200 – 1400°C, le filament commence à se dilater. La présence des carbones actifs est susceptible d'interagir avec le tungstène pour former des carbures. Lorsque le carbone interagit avec le filament, la résistivité électrique du filament augmente. Durant cette phase, on maintient la température constante à 1400°C jusqu'à ce que la résistivité électrique du filament atteigne un maximum et n'évolue plus. On considère alors que l'étape de carburation est terminée.

Toutefois, le méthane se décompose dès 1000°C en carbone actif. Ces atomes de carbone sont susceptibles d'interagir avec le cobalt en dessous de la température de croissance. Cela conduit à la formation d'un dépôt de carbone amorphe sur le substrat. Par ailleurs, même à la température de croissance de 1900°C, la compétition entre le filament de tungstène et le catalyseur de cobalt persiste. Par conséquent, nous avons décidé d'omettre l'étape de carburation et d'entamer directement l'étape de croissance. Après synthèse, nous avons obtenu des sondes à nanotubes mono-paroi similaires par rapport au résultat de protocole comprenant la carburation (cf [Figure 5.15](#)). L'efficacité de la fabrication ne change pas par rapport au protocole avec étape de carburation. Nous avons répété cette manipulation plusieurs fois avec succès.

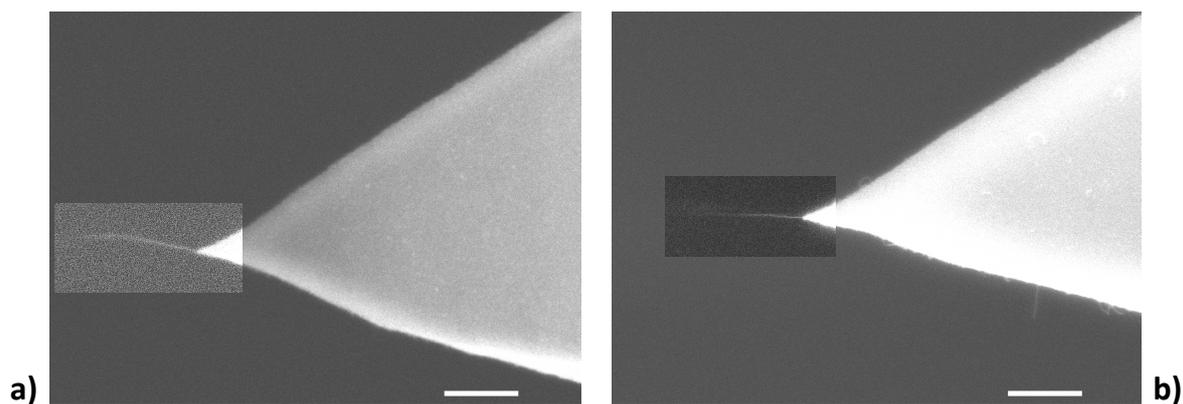


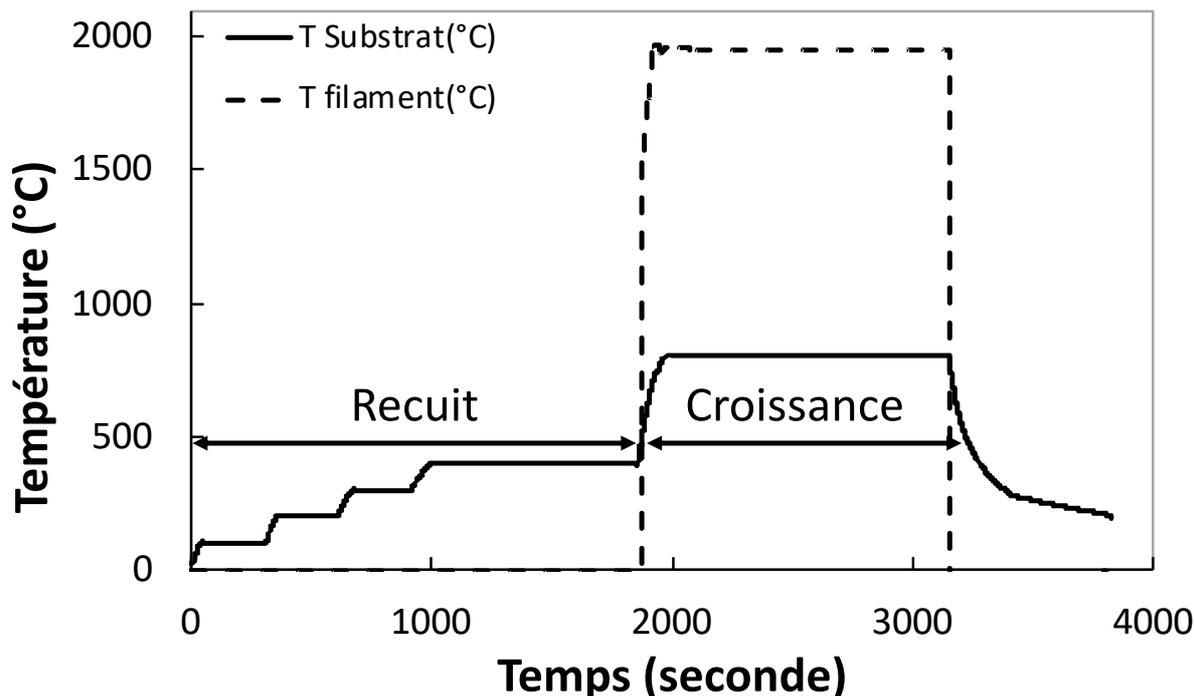
Figure 5.15 : Images MEB de l'état des sondes à NTC mono-paroi synthétisées par a) protocole avec la carburation (synthèse C28), b) protocole sans carburation (synthèse C36). La qualité de deux sondes est quasiment la même. Barres d'échelle : 400 nm

Une explication possible sur l'état du filament tungstène dans le cas du protocole sans carburation : le flux du précurseur et d'hydrogène traverse le filament. La température du filament tungstène à environ 2000°C permet de libérer des atomes d'hydrogène et de carbone. A haute température, les atomes sont très actifs. Lorsque le filament tungstène se dilate, il existe une compétition entre carbone et hydrogène atomique ainsi qu'entre le filament chaud et les nanoparticules de catalyseur. La taille des atomes d'hydrogène est plus petite que celle de carbone. Grâce à leur petite taille, les atomes d'hydrogène pénètrent plus facilement dans les pores du filament que les atomes de carbone. En même temps, les nanoparticules étant activées, des carbones libres vont participer à la croissance des nanotubes (Figure 5.16). Notons qu'une concentration de précurseur carboné trop élevée peut désactiver la surface [13]. Cet effet peut arrêter la croissance. Pour cela, dans notre étude, le rapport méthane-hydrogène est maintenu à 11-100 sccm dans toutes les manipulations.

Du fait de ces constatations, notre protocole de synthèse sans étape de carburation est résumé dans le tableau suivant (cf. Graphique 5.2) :

Paramètres	Température (°C)		Flux de gaz (sccm)		Temps (secondes)	Pression
	T substrat	T filament	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		
<b>Recuit</b>	380	0	100	0	1800	60
<b>Croissance</b>	800	1950	100	11	1200	60

Tableau 5.5 : Les paramètres dans le protocole sans l'étape de carburation



Graphique 5.2 : Suivi de la température du substrat par LABVIEW d'une synthèse de NTC sans l'étape de carburation

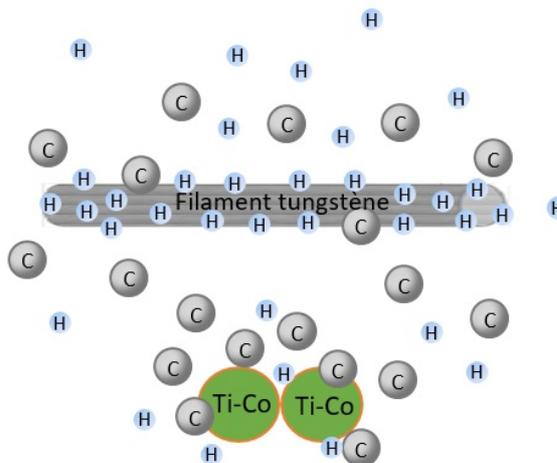


Figure 5.16 : Carburation du filament de tungstène chauffé à 1900-2000°C. Les atomes de carbone et d'hydrogène sont consommés à la fois par les nanoparticules de catalyseur et par le filament tungstène

#### 5.4.5. Observation par MET des nanotubes sur les pointes AFM

La caractérisation MEB des sondes nous permet d'observer la présence de NTC à l'extrémité de la pointe Si. Cependant, la résolution limitée du MEB ne permet pas de déterminer le nombre de parois des NTC, ni d'identifier s'il s'agit d'un seul NTC ou d'un faisceau de plusieurs NTC enchevêtrés. De ce fait, nous avons réalisé une caractérisation par MET des NTC dépassant la pointe Si. Nous avons en amont sélectionné par MEB les pointes satisfaisant les critères des sondes à nanotubes afin de les observer en MET.

L'installation de la puce AFM sur le support MET est décrite dans la partie 3.2.2. La manipulation est réalisée sous une tension de 60 kV. Cette tension a été choisie afin de minimiser l'énergie déposée dans l'échantillon par les électrons du microscope et ainsi protéger le NTC durant l'acquisition. L'échantillon est pivoté d'un angle de  $20^\circ$  afin d'observer l'extrémité de la pointe.

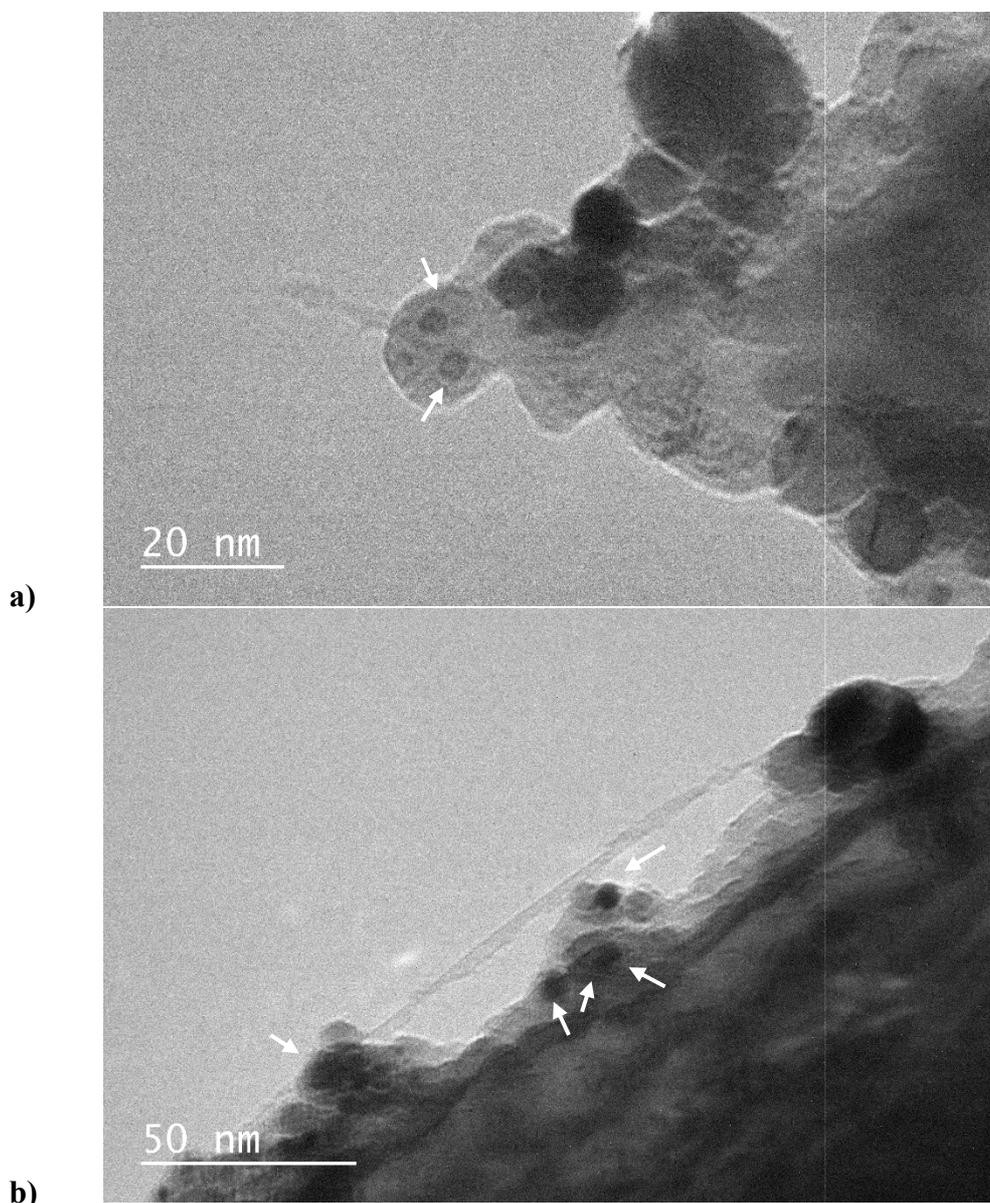


Figure 5.17 : Images MET des NTC de la surface d'une pointe Si (C43). a) le NTC dépasse de l'extrémité, b) le NTC longe la surface de la pointe. Les flèches indiquent quelques nanoparticules de catalyseur

Nous observons des NTC à la surface et sur le sommet des pointes (Figure 5.17). La Figure 5.17a montre une partie de NTC dépassant la pointe. Nous ne pouvons pas observer toute la longueur du NTC hors de l'extrémité à cause de l'angle d'observation. Le résultat montre que les NTC des figures a) et b) sont des NTC mono-paroi. Le diamètre mesuré des NTC est de 2 nm (Figure 5.17a) et 3 nm (Figure 5.17b). Nous ne sommes pas parvenus à trouver l'origine des NTC. Nous avons toutefois pu observer la présence de particules de catalyseur. La

différence entre les métaux de catalyseur et le silicium n'est pas distinguable. Le résultat MET nous permet de caractériser plus précisément notre sonde à NTC.

#### 5.4.6. Autres remarques

En parallèle des paramètres de température et de pression ainsi que de la quantité de catalyseur, de petits détails permettent d'assurer la réussite de la fabrication. Nous allons énumérer quelques exemples.

- Les étapes de préparation avant le démarrage du réacteur sont importantes (nettoyage préalable du réacteur pour éviter une contamination, installation de la pointe dans le réacteur, réglage en hauteur du filament par rapport au substrat) (cf. [Figure 5.18](#)).

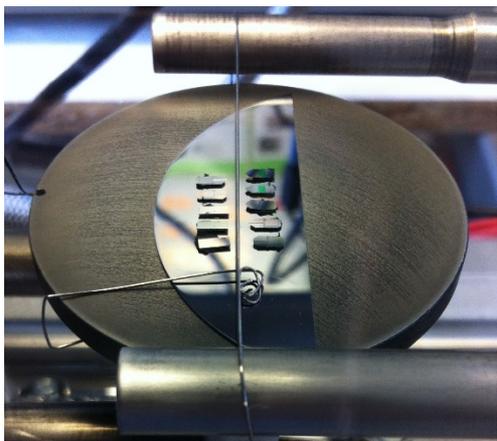


Figure 5.18 : Photo de la préparation d'une synthèse avant le démarrage du réacteur

Après le dépôt de catalyseur, les puces sont collées sur un morceau de silicium à l'aide de la laque carbonée. Ensuite, le wafer est fixé sur le substrat en molybdène grâce à une pince en tungstène. Le filament en tungstène est suspendu au-dessus du substrat. Les puces sont collées au-dessous du filament.

Il a été noté, lors de l'optimisation de la synthèse du diamant par HFCVD, que la distance entre le filament et le substrat était un paramètre important [13]. Lors de la synthèse des nanotubes, avec une distance filament-substrat de 7 mm, nous ne sommes pas parvenus à obtenir des nanotubes à la surface de la pointe. Nous avons ajusté cette distance à **8mm**. Combinée aux conditions de catalyseur et de température, nous avons obtenu des nanotubes jusqu'à l'extrémité de la pointe.

- Nous avons également étudié l'influence de la variation du rapport méthane-hydrogène sur la quantité et la qualité des nanotubes. Ce rapport évolue ainsi  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 10, 11, 15:100$ . Pour tous ces rapports, nous avons appliqué un dépôt de catalyseur de  $5\text{Å Ti} - 8\text{ nm Co}$ . Nous avons obtenu très peu de nanotubes en utilisant le rapport  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 10:100$  sccm. La synthèse C40 utilisant  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 15:100$  sccm nous donne des pointes enrobées dans de la suie de carbone ([Figure 5.19](#)).

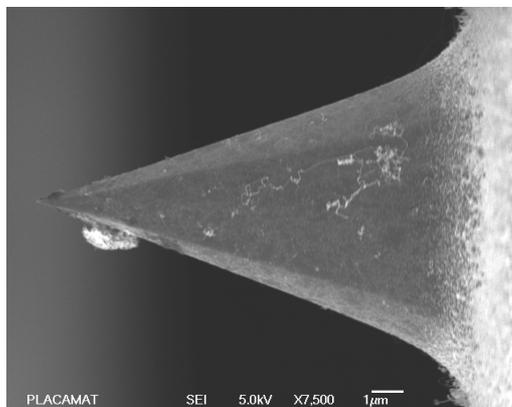


Figure 5.19 : Image MEB d'une des sondes dans l'essai utilisant  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 15:100$  sccm (C40)

La suie de carbone réduit le rendement de fabrication des sondes à nanotubes. Du fait de la quantité et la qualité des nanotubes obtenus, nous avons sélectionné le rapport  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 11:100$  sccm.

- Au cours du dépôt de catalyseur, une pièce en cuivre dans l'évaporateur s'est usée à cause de la chaleur. Cette pièce en cuivre sert à maintenir le barreau métallique dans l'évaporateur. Nous avons remplacé cette pièce (C16). Cependant, après cette maintenance de l'évaporateur, nous n'avons plus réussi à obtenir de NTC sur le substrat 2D avec un dépôt de catalyseur de 4 nm. Nous supposons que lors du dépôt, des composants de la pièce remplacée se dégagent et causent ainsi une contamination du catalyseur empêchant la synthèse des NTC. Suite à cette contamination, nous avons démonté la pièce en cuivre. La chambre de dépôt de catalyseur a été étuvée plusieurs fois. La pièce en cuivre est remplacée par une pièce en inox. Après plusieurs nettoyages effectués, nous avons pu de nouveau obtenir des NTC à partir de la croissance C20.

- Notre but est d'obtenir des NTC sur différents types de levier (cf [Tableau 5.1](#)). Cependant, certains leviers ont des morphologies particulières. Par exemple, le levier Fastscan C est très fin ( $0,3\mu\text{m}$ ). Cette épaisseur ne permet pas de réaliser un traitement thermique<sup>‡‡</sup>. La synthèse des NTC a pour effet de courber le levier ([Figure 5.20](#)). L'inclinaison du levier génère une réflexion du laser dans une direction incompatible avec les photodiodes. La manipulation AFM sera compliquée. Par contre, la géométrie particulière des pointes n'empêche pas la croissance de nos NTC.

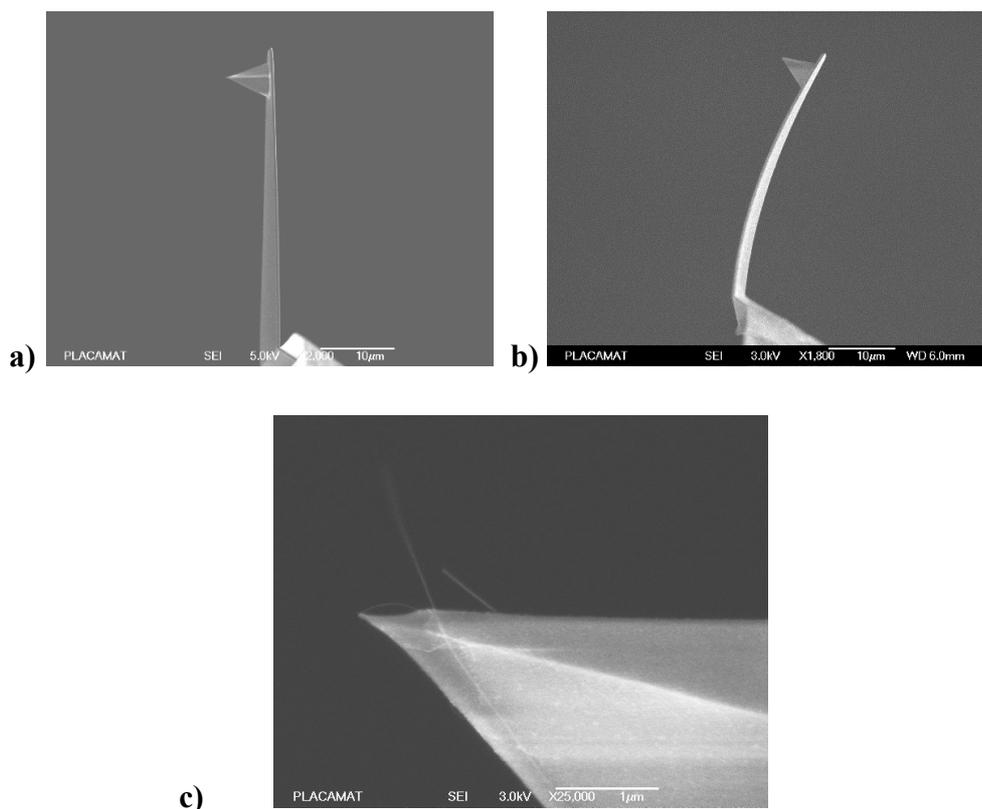


Figure 5.20 : Images MEB des pointes Fastscan C – Bruker avant (a) et après (b) la croissance des NTC. c) Les NTC croissent sur l'apex d'une pointe Fastscan C-Bruker malgré sa morphologie

<sup>‡‡</sup> Nous avons testé un protocole de croissance avec uniquement les traitements thermiques (cf. dépôts sans carbone, synthèse C34).

### 5.5. Mode opératoire final et comparaison avec les résultats d'A-M.Bonnot

Après 41 essais afin d'identifier les conditions s'adaptant à notre réacteur au CBMN, nous avons réussi à fabriquer des sondes à nanotubes de carbone par croissance directe sur des pointes commerciales. Nos sondes remplissent tous les critères essentiels des sondes AFM :

- Les nanotubes obtenus présentent un faible nombre de paroi (inférieur à 4 parois).
- Les nanotubes suivent la surface de la pointe et dépassent de l'extrémité avec une bonne orientation.
- La longueur de nos sondes à nanotubes est entre 100 nm et 1 µm.

Avec le protocole final, le rendement est stable à 34% (Figure 5.21).

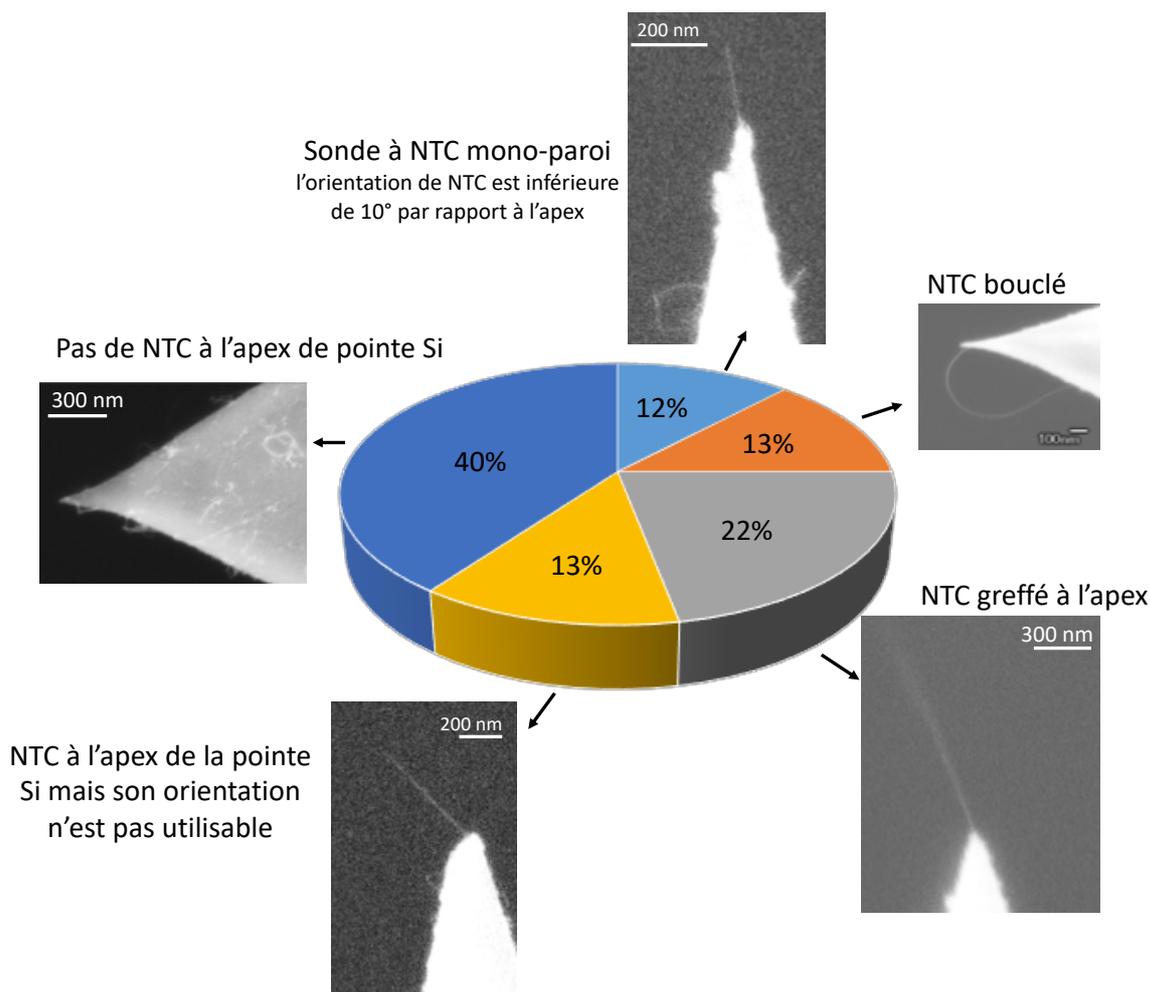


Figure 5.21 : Statistiques sur le greffage des NTC mono-paroi sur 200 pointes AFM en silicium (lorsque les paramètres de synthèse sont stabilisés)

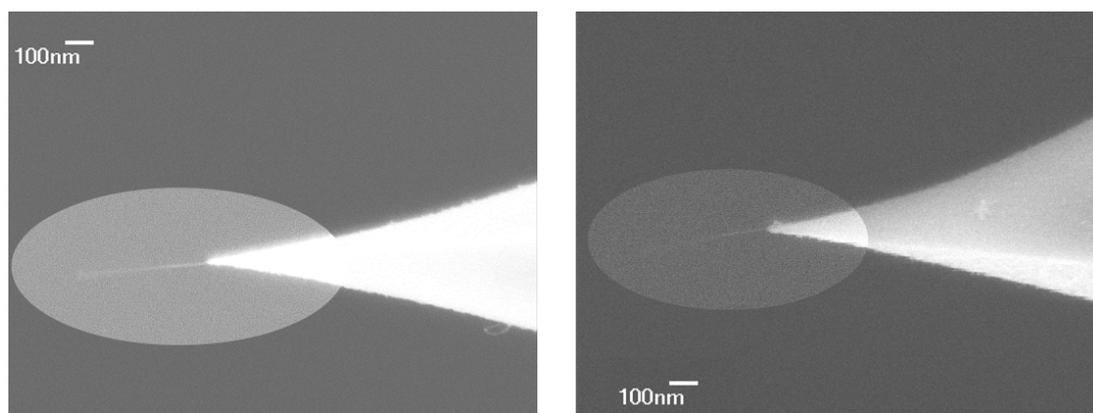


Figure 5.22 : L'une de nos sondes à nanotubes mono-paroi, vue sous deux angles ( $0^\circ$  et  $90^\circ$ ).

Le mode opératoire final que nous avons utilisé est résumé ci-dessous en comparaison avec les paramètres d'A-M. Bonnot [14].

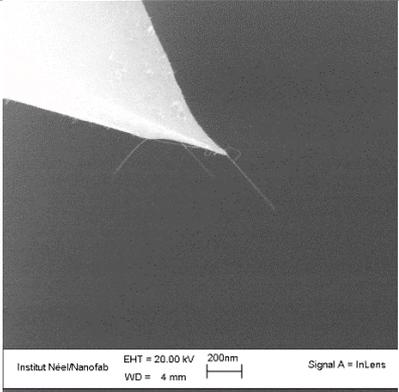
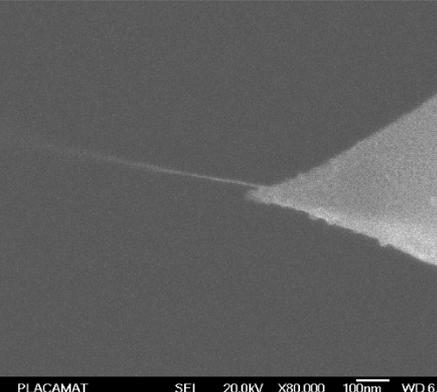
Comparaison	Protocole de A-M.Bonnot	Protocole de CBMN
Dépôt de catalyseur	1 à 2 Å Ti – 0,3 à 2 nm Co	5 Å Ti – 8 nm Co
Pression	P = 60 mbar	P = 60 mbar
Temps de recuit	1800 secondes	1800 secondes
Temps de carburation	Dépend du signal du système optique (1800 secondes environ)	Sans carburation
Temps de croissance	Estimé autour 1200 secondes	1200 secondes
Rapport $CH_4 : H_2$	11 : 100	11 : 100
Température filament	$T_{\text{filament}} = 1900 - 2050^\circ\text{C}$	$T_{\text{filament}} = 1950^\circ\text{C}$
Température substrat	$T_{\text{substrat}} = 800^\circ\text{C}$	$T_{\text{substrat}} = 800^\circ\text{C}$
Résultat		

Tableau 5.6 : Comparaison des paramètres de synthèse entre le protocole d'A-M.Bonnot [14] et celui du CBMN

Nous avons obtenu un résultat similaire aux sondes fabriquées par A-M.Bonnot. Les nanotubes sont bien cristallisés. Ils longent la surface conique/pyramidale. La qualité des sondes est comparable. Le protocole appliqué au CBMN est reproductible.

## Références

- [1] Conducting carbon cement (Leit-C), (n.d.). <http://www.agarscientific.com/conducting-carbon-cement-leit-c.html>.
- [2] J.P. Edgeworth, D.P. Burt, P.S. Dobson, J.M.R. Weaver, J. V. MacPherson, Growth and morphology control of carbon nanotubes at the apexes of pyramidal silicon tips, *Nanotechnology*. 21 (2010) 105605. doi:10.1088/0957-4484/21/10/105605.
- [3] AFM tip - NCH - Pointprobe series - NanoWorld, (n.d.). <http://www.nanoworld.com/pointprobe-tapping-mode-afm-tip-nch>.
- [4] AFM Probe HQ:CSC17/Al BS - MikroMasch, (n.d.). <https://www.spmtips.com/afm-tip-hq-csc17-al-bs>.
- [5] T. Li, A. Ayari, L. Bellon, Adhesion energy of single wall carbon nanotube loops on various substrates, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 164309. doi:10.1063/1.4919355.
- [6] A.S. Rollier, C. Bernard, S. Marsaudon, A.M. Bonnot, M. Faucher, J.P. Aime, B. Legrand, D. Collard, L. Buchailot, High yield grafting of carbon nanotube on ultra-sharp silicon nanotips: Mechanical characterization and AFM imaging, *Proc. Ieee Twent. Annu. Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. Vols 1 2.* (2007) 878–881. doi:10.1109/MEMSYS.2007.4433179.
- [7] T. Sugai, T. Okazaki, H. Yoshida, H. Shinohara, Syntheses of single- and double-wall carbon nanotubes by the HTPAD and HFCVD methods, *New J. Phys.* 6 (2004) 21–21. doi:10.1088/1367-2630/6/1/021.
- [8] J.-M. Bonard, Carbon nanostructures by Hot Filament Chemical Vapor Deposition: Growth, properties, applications, *Thin Solid Films*. 501 (2006) 8–14. doi:10.1016/j.tsf.2005.10.054.
- [9] M.-F.F.C. Fiawoo, A.M. Bonnot, H. Amara, C. Bichara, J. Thibault-Pénisson, A. Loiseau, Evidence of correlation between catalyst particles and the single-wall carbon nanotube diameter: A first step towards chirality control, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 195503. doi:10.1103/PhysRevLett.108.195503.
- [10] H. et al. Okamoto, Desk Handbook: Phase Diagram for Binary Alloys, Second Edition, 2010. [https://www.asminternational.org/home/-/journal\\_content/56/10192/57751G/PUBLICATION/](https://www.asminternational.org/home/-/journal_content/56/10192/57751G/PUBLICATION/).
- [11] I. Langmuir, The dissociation of hydrogen into atoms, *J. Am. Chem. Soc.* 34 (1912) 860–877. doi:10.1021/ja02208a003.
- [12] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3106–3112. doi:10.1007/BF01203472.
- [13] R. Haubner, B. Lux, Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art, *Diam. Relat. Mater.* 2 (1993) 1277–1294. doi:10.1016/0925-9635(93)90008-P.
- [14] A.-M. Bonnot, F. Gay, P.H. Perrier, Procédé de croissance d'un nanotube de carbone sur pointe nanométrique, 2008. <https://encrypted.google.com/patents/EP2125616A2?cl=fr> (accessed January 23, 2018).

## Chapitre 6

# Application en mode dynamique et dans l'air des sondes AFM à nanotube mono-paroi

Nous avons décrit, dans les chapitres précédents, les phases de fabrication des sondes à nanotube mono-paroi au laboratoire CBMN. Le présent chapitre est consacré à l'utilisation des sondes obtenues pour l'imagerie AFM.

Notre expérience utilise l'AFM Fastscan de Bruker® couplé avec un boîtier électronique de connexion appelé SAM Box (pour Signal Access Module) de Bruker® et un contrôleur électronique FM Nanonis® OC4 qui permet de travailler en mode de modulation de fréquence (FM) obtenu avec une électronique PLL (phase-locked loop pour boucle à verrouillage de phase). Les connexions entre le contrôleur de Bruker, la Sam box et la PLL sont rappelées dans l'[annexe 4](#). Il est important de mentionner que nous visualisons également sur l'oscilloscope trois tensions : le signal AC d'oscillation des photodiodes, et les deux signaux DC de tension proportionnelle à la fréquence de résonance et Damping.

L'échantillon de référence est un graphite HOPG<sup>§§</sup> fraîchement clivé. Les pointes/leviers sont de type PPP-NCH de Nanosensor® (fréquence de résonance entre 204 et 497 kHz) ; elles présentent des courbes de résonance conformes à la théorie.

Nous commencerons par l'utilisation d'une sonde appelée Sonde A avec laquelle nous avons enregistré 323 fichiers composés d'images et de courbes d'approche-retrait, données obtenues dans l'air, en mode dynamique FM, sur le graphite, le mica et un échantillon issu des biotechnologies, l'origami d'ADN. Travailler en mode dynamique permet de bénéficier de la plus grande sensibilité et d'une meilleure résolution, mais si l'on souhaite donner une interprétation physique, il faut éviter le milieu liquide. Nous avons choisi le mode FM car l'interprétation des signaux (l'écart à la fréquence de résonance et le signal de Damping) est directe et plus simple qu'en mode AM ou tapping.

La première étape nous donnera les conditions d'approche en AFM, après une présentation de la réponse mécanique typique des sondes à nanotube assortie d'un modèle mécanique simplifié analytique. Nous enchaînerons par l'étude de la réponse mécanique en mode FM de la sonde A qui était initialement trop longue et que nous avons raccourcie en AFM. Nous verrons que l'enregistrement des variations de l'écart à la fréquence de résonance et du signal de Damping avec le déplacement du piézo donne beaucoup d'informations sur la sonde elle-même et sur l'échantillon. Nous discuterons aussi de l'influence de l'amplitude d'oscillation. Puis nous comparerons une série de trois images successives d'origamis isolés obtenues avec une pointe Si et avec la sonde A. Nous finirons par la comparaison de la réponse mécanique de la sonde A sur le mica et sur l'origami d'ADN.

---

§§ L'échantillon de graphite pyrolytique hautement orienté HOPG est fourni par Bruker®

## 6.1. Paramètres d'approche en mode dynamique FM avec une sonde NTC

Pour toute expérience en mode FM se pose la question du choix des paramètres d'approche, à savoir l'amplitude d'oscillation, la sensibilité du signal d'asservissement, quel décalage en fréquence comme valeur de consigne.

- Consigne du décalage de fréquence

Nous verrons bientôt que la variation du décalage de fréquence avec la distance est non monotone, souvent non linéaire (ça l'est aussi pour une pointe en Si), ce qui complique le choix de ce paramètre. A priori, pour modifier le moins possible un échantillon ou la sonde, on peut être tenté de choisir une valeur de consigne négative (correspondant à une force moyenne attractive), pour se placer en une situation de non contact. Cependant, en comparaison des pointes Si, l'interaction attractive due aux forces de Van der Waals d'un nanotube mono-paroi est faible. Nous verrons qu'il n'est pas rare que la valeur du décalage minimal de fréquence d'un nanotube ne soit que de quelques Hz en négatif avec une amplitude de 10 à 100 nm (à comparer à la centaine de Hertz en négatif pour une pointe Si). Si la consigne est trop basse, l'approche ne va pas s'arrêter sur la réponse du nanotube, mais aller jusqu'à la pointe Si. De plus, piloter une approche avec une consigne de -1 à -5 Hz est très inconfortable car la fréquence de résonance du levier diminue continûment lors de l'approche, et doit donc être réajustée à intervalles réguliers et d'autant plus rapprochés que la consigne est basse et qu'on approche du contact. Cet effet hydrodynamique par nature est dû à l'amortissement du levier par pincement de la couche d'air. Il est significatif lorsque la distance entre le levier et la surface est inférieure à la largeur du levier [1]. Typiquement, la largeur du levier est de 30  $\mu\text{m}$ , pour une pointe longue de 15  $\mu\text{m}$ . Les nanotubes ne rallongent la pointe que de quelques centaines de nanomètre, ce qui fait qu'on observe dans tous les cas cette diminution de fréquence lors de l'approche jusqu'au contact. De plus, la valeur de consigne doit se distinguer du bruit du signal de fréquence pour éviter les fausses approches. Or, dans les conditions habituelles, le bruit est de l'ordre du Hz. Pour ces raisons, nous pilotons l'approche des nanotubes à des consignes de fréquence « légèrement » positives, juste un peu supérieures au bruit, typiquement entre 10 et 20 Hz.

- Consigne d'amplitude de vibration

Le choix de l'amplitude est important pour plusieurs raisons. Tout d'abord car la valeur du décalage de fréquence dépend de l'amplitude. On peut rappeler le résultat de Giessibl [2] pour des forces variant en loi de puissance ou exponentiellement avec la distance :  $\Delta f \propto \frac{f_0}{k_c A_0^2}$  ( $f_0$  : fréquence de résonance,  $k_c$  : raideur du levier,  $A_0$  : amplitude d'oscillation à la résonance). Ainsi le décalage de fréquence augmente lorsque l'amplitude diminue. Pour comprendre qualitativement cet effet, on peut comparer deux situations avec la même distance au point le plus proche et la même force, mais deux amplitudes différentes (Figure 6.1).

Avec la plus petite amplitude, les forces interviennent pendant une plus grande fraction de la période, leur moyenne sera donc plus grande, ainsi que le décalage en fréquence qui

correspond au gradient de ces forces avec la distance. A priori, on a donc intérêt à sélectionner l'amplitude la plus petite pour une pente du décalage de fréquence la plus grand, ce qui permet de contrôler plus précisément le déplacement du piézo pour l'image. Pour l'approche, cette situation (pente plus forte du signal d'asservissement) est a priori plus confortable. Cependant, ceci n'est pas toujours vrai pour les nanotubes, surtout lorsque leur longueur dépasse 500 nm. Dans ce cas, lorsqu'on approche, nous verrons qu'ils ont tendance à se « coucher » sur la surface, et à rester en contact. La pente du décalage en fréquence devient souvent quasi nulle, et on ne contrôle plus rien. Typiquement, une amplitude de 80 à 100 nm convient pour la plupart des nanotubes. Pour les nanotubes les plus longs (longueur entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ ), on peut choisir une amplitude de l'ordre de 150 à 200 nm.

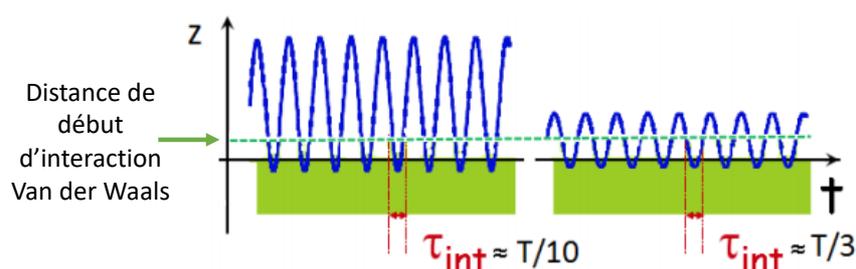


Figure 6.1 : Comparaison d'interaction pointe-surface avec des forces répulsives identiques pour deux valeurs de l'amplitude. On compare deux oscillations de la sonde (en bleu) venant toucher la surface de l'échantillon qui est représenté en vert : à gauche cas d'une grande amplitude et, à droite, une petite. La ligne verte présente la distance à partir de laquelle les forces interviennent. Pour une petite amplitude, ces forces agissent pendant une fraction de la période  $\tau_{\text{int}}$  plus grande, ce qui augmente leur contribution<sup>\*\*\*</sup>

- Sensibilité du signal d'asservissement (décalage de la fréquence de résonance du levier)  
Là encore, ce choix est important. Si la sensibilité est trop faible, le signal d'asservissement ne varie pas assez, la procédure d'approche peut ne pas détecter le nanotube et aller jusqu'à la pointe. À l'inverse, par souci de protection de la sonde, on pourrait être tenté par une très grande sensibilité. Là encore, ce n'est pas judicieux : une trop forte sensibilité va automatiquement relever le niveau de bruit (avec les possibilités de fausses approches sur des pics de bruit). De plus, une pente du signal d'asservissement très forte favorise les instabilités. Le compromis qui a le plus souvent convenu est de 100 Hz/V pour le signal d'asservissement. Compte tenu de nos choix précédents, les consignes de 10 à 20 Hz correspondent à des variations de 100 à 200 mV qui sont supérieures au niveau de bruit (environ 10 à 50 mV).

<sup>\*\*\*</sup> Avec une petite amplitude, la sonde est aussi très proche de la surface, ce qui amplifie relativement la contribution des forces attractives. C'est pour cela que le régime attractif (force moyenne négative) est obtenu pour de plus petites amplitudes.

Une fois choisies l'amplitude, la sensibilité et la consigne du signal d'asservissement, d'autres réglages et ajustements souvent particuliers sont nécessaires :

- paramètres de l'électronique PLL : la bande passante définit sa plage de verrouillage, nous utilisons « BW » = 500 Hz (pour des pointes Si, il faudrait plutôt 2 à 3 kHz). La constante de temps des gains pour l'amplitude et la phase qui sont maintenues constantes est de 512  $\mu$ s.
- acquisition des signaux : parmi les signaux transmis pour l'acquisition, nous enregistrons le signal d'erreur et le décalage de fréquence, de sensibilité 100 Hz/V comme précisé précédemment. Il nous a été utile d'enregistrer également le signal « brut » de fréquence (sans offset lié à la consigne) avec une sensibilité moindre, en cas de saturation (à 10 V correspondant à 1 kHz) lors d'incidents. Ce signal sert de contrôle.
- visualisation sur oscilloscope : Enfin, il nous a été extrêmement utile d'observer les signaux sur un oscilloscope : signal oscillant AC des photodiodes, tensions continues DC des sorties « Damping » et « Fréquence » de l'électronique Nanonis. Le contrôle le plus important est celui sur le signal des photodiodes. Il permet notamment d'éviter les situations de saturation avec déformation des oscillations (tension supérieure à 10 V, ou entrée de l'électronique PLL mal configurée). Dans ces situations, la PLL reste souvent verrouillée, on ne les détecte pas sans le contrôle. L'observation du signal des photodiodes permet aussi de mettre en évidence des situations de déverrouillage de la PLL, comme lorsque l'on est passé du nanotube à la pointe : la plage de verrouillage ou celle d'excitation sont devenues limites. Le paragraphe suivant illustre encore une autre raison de ce contrôle.

Toutes les expériences avec des sondes à NTC mono-paroi de cette thèse ont été réalisées avec l'AFM Fastscan de Bruker® piloté par le logiciel d'acquisition Nanoscope 8.15. Lors des premières expériences, nous avons constaté de façon assez courante une composante continue dans le signal des photodiodes. Cette tension pouvait dépasser la valeur pic à pic des oscillations AC. La plus grande surprise a été de constater que la valeur de la constante DC dépendait de l'étape du logiciel : par exemple, avec une amplitude de 100 mV, la composante continue était de -2 V dans le mode préparatoire « Set Up », +7 V dans le mode de positionnement « Navigate », et enfin +3V dans le mode d'approche « Engage ». Cette remarque milite pour une cause liée au logiciel. En effet, dans ce programme figure une « correction » automatisée qui teste le signal photodiode et lui ôte toute tension continue mesurée. Cela nous est effectivement arrivé parfois après un affichage de message « crash protection » qui a été activé sans que ne nous comprenions pourquoi ou, parfois, dès l'installation puis l'excitation du levier. Il existe une procédure pour effacer cette tension fantôme, elle est détaillée dans l'[annexe 4](#).

Afin d'enlever cet offset (en cas de manipulation en mode FM-AFM), nous avons suivi le protocole suivant :

- Couper l'asservissement en amplitude et en phase, LED centrale verte (cf
- [Figure 6.2](#)) de l'électronique Nanonis
- Modifier l'interrupteur d'entrée de la SAM basse tension « VERTICAL » vers le contrôleur Nanoscope de la position « INPUT » vers « OUTPUT » : on n'envoie plus le

signal extérieur de fréquence vers le contrôleur pour ne pas perturber la mesure de la composante DC, et on revient au signal des photodiodes. C'est sur ce signal qu'il faut enlever la composante continue « fantôme »

- Modifier l'interrupteur d'entrée de la SAM basse tension « DDS1 » provenant du contrôleur Nanoscope de la position « INPUT » vers « OUTPUT » ; cela coupe l'excitation extérieure de la Nanonis (et bien vérifier que le programme Nanoscope n'excite pas le piézo : 0 mV)
- Dans l'interface de logiciel Nanoscope, choisir Tools – Reset Controller
- Ré-aligner le laser et les photodiodes
- Remettre les interrupteurs « VERTICAL » et « DDS1 » en « INPUT »
- Ré-exciter le levier avec l'électronique extérieure Nanonis.

Nous venons de préciser plusieurs conditions nécessaires pour réussir une approche de la sonde vers la surface. Avant de les contrôler toutes, nous avons eu quelques cas où l'approche a été trop violente pour le nanotube. Plusieurs signes expérimentaux révèlent cette situation : après quelques secondes de balayage de la surface, le piézo doit tout à coup s'approcher davantage pour trouver la surface (1  $\mu\text{m}$  ou plus), et souvent des instabilités se produisent : l'asservissement devient délicat. Le nanotube est modifié ou se détache, il faut alors réadapter les conditions d'imagerie. Lorsque nous retrouvons des conditions stables, il est alors possible d'imager la surface.

La [Figure 6.3](#) présente un exemple d'une première image de hauteur de la surface de graphite HOPG après l'approche. Des marches sont apparentes à une différence de hauteur de 7,2 nm. Dans le coin gauche de l'image, on distingue également des objets filamenteux. Il s'agit des morceaux de NTC cassés lors de l'approche. L'ajustement de hauteur montre que le diamètre du NTC varie entre 3 et 6 nm, ce qui peut correspondre à un faisceau de deux ou trois NTC mono-paroi.

Ce résultat montre que la résistance mécanique des nanotubes (ou de leur attache sur la pointe) n'est pas infinie. En revanche, cette observation nous ouvre une voie pour mettre au point un protocole permettant de réduire la longueur du nanotube si nécessaire. C'est ce que nous exploiterons dans le prochain paragraphe, après avoir détaillé la réponse mécanique des nanotubes.

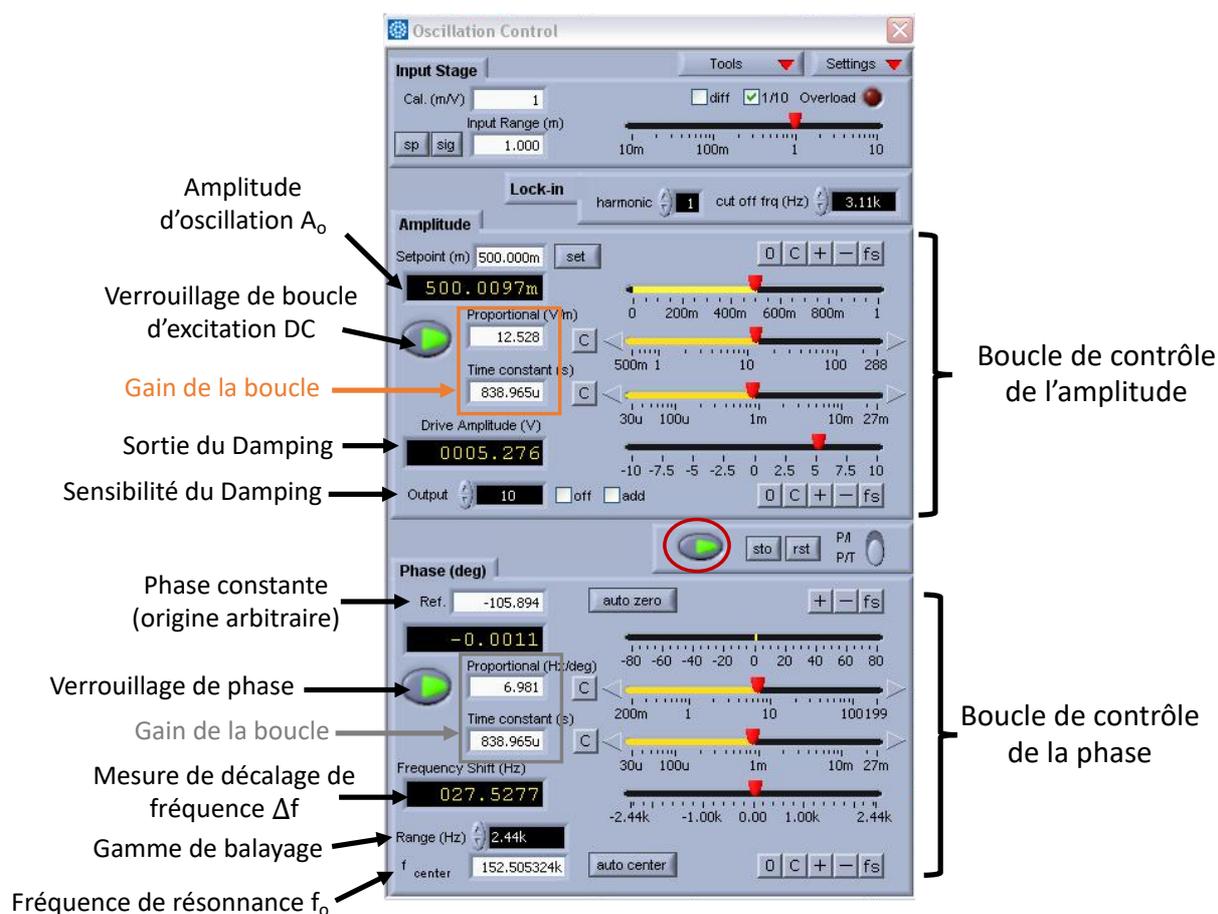


Figure 6.2 : Fenêtre du logiciel pour contrôler l'asservissement de l'électronique Nanonis. Le cercle rouge entoure le bouton central de démarrage

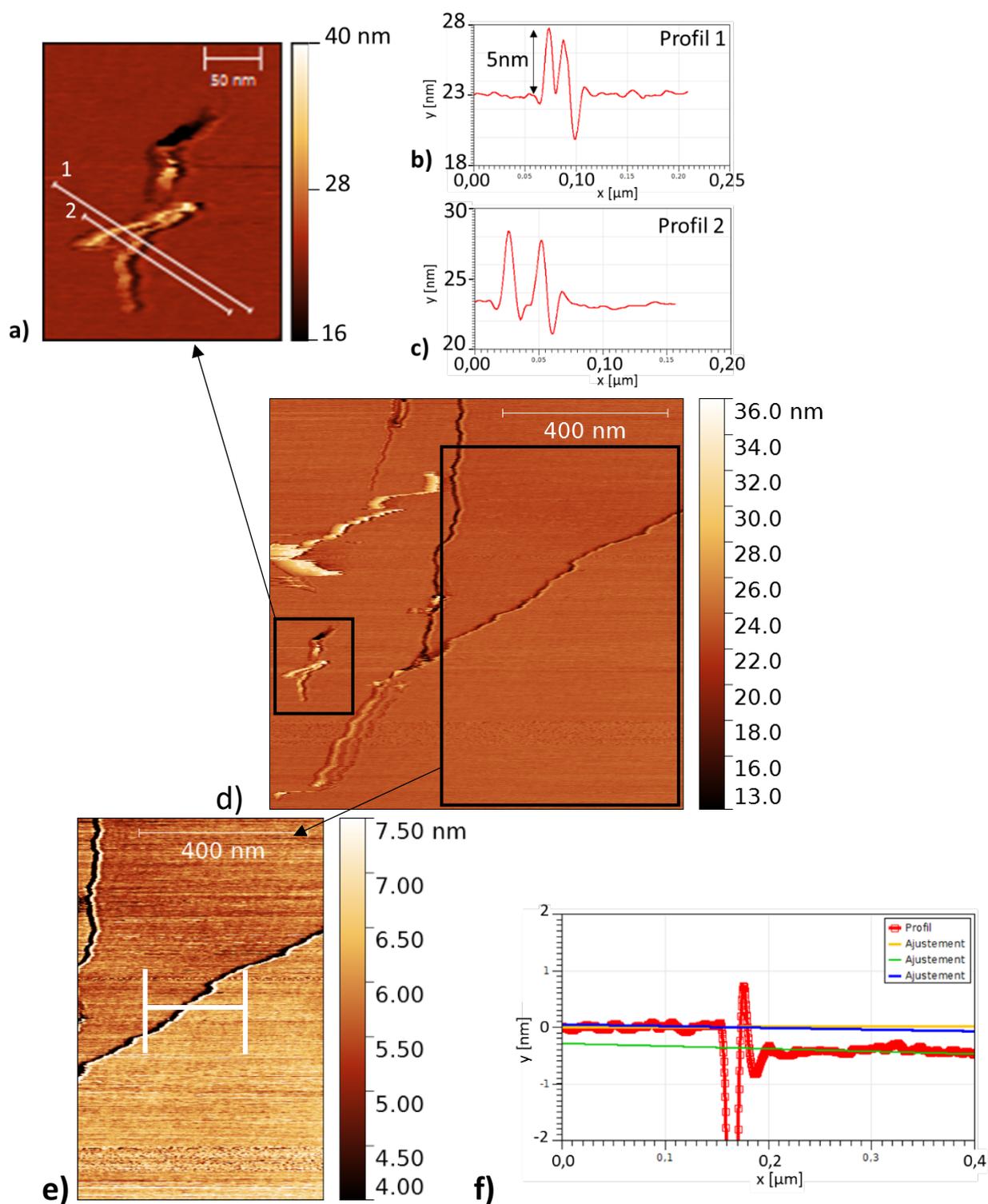


Figure 6.3 : Images de hauteur (d) et zoom (a et e) de l'échantillon HOPG obtenues par une sonde à NTC mono-paroi, en mode FM-AFM : amplitude d'oscillation 20 nm, Damping = 214 mV,  $\Delta f = 50$  Hz/V. La section est moyennée sur 10 (b et c) et 40 pixels (f)

## 6.2. Réponse mécanique des sondes à nanotube mono-paroi

### 6.2.1. Réponse mécanique typique d'un nanotube en interaction avec une surface

#### 6.2.1.1. Instrumentation et conditions expérimentales

Suite à la caractérisation structurale des sondes mono-paroi par MEB, les réponses mécaniques du nanotube interagissant avec une surface sont caractérisées en enregistrant des courbes d'approche-retrait en AFM. Cette étape est essentielle pour l'utilisateur des sondes à nanotube. En effet, le manque de compréhension de réponse mécanique des NTC mono-paroi a été un des freins à leur développement (partie 2.3.1.2) car il complique l'imagerie par AFM.

Nous avons choisi de travailler en mode dynamique pour avoir la meilleure sensibilité à l'air, et en mode FM pour interpréter directement les signaux enregistrés en fonction du déplacement du piézo :

- le décalage de la fréquence de résonance du levier dû aux forces d'interaction conservatives (rappelons qu'une force attractive décale la fréquence de résonance vers les basses fréquences, alors qu'une force répulsive augmente la fréquence)

- ainsi que le signal dit de Damping qui est une tension continue égale à la somme des signaux de sortie de la boucle de contre réaction qui maintient l'amplitude constante. Ce signal est proportionnel à l'énergie d'oscillation du levier, il est uniquement dû aux forces dissipatives.

#### 6.2.1.2. Réponse mécanique typique et interprétation

Comme nous avons vu dans la partie bibliographique, la réponse mécanique des nanotubes est généralement complexe, elle présente souvent des transitions et instabilités [3] pouvant être reliées à des défauts [4], des changements de configuration géométrique [5], à leur inclinaison par rapport à l'échantillon [3], etc. Ici, nous nous limiterons à une analyse simplifiée, basée sur les travaux de Dietzel *et al.*[6], Strus *et al.*[5], Buchoux *et al.* [7], Li *et al.* [8] et C. Bernard [9,10].

La Figure 6.4 ci-dessous présente une courbe d'approche typique d'une sonde nanotube en mode FM avec son analyse en trois domaines. Deux signaux sont enregistrés : les variations du décalage de fréquence  $\Delta f$  de résonance du levier et du signal de Damping avec la distance nanotube – surface  $D$ .

Au départ, le nanotube est encore loin de la surface ( $D > 20$  nm), le levier oscille à la fréquence de résonance, aucune force n'agit sur le NTC, le décalage en fréquence ( $\Delta f$ ) est égal à 0. C'est le régime « sans interaction » (1). Le signal de Damping est le signal d'asservissement nécessaire pour maintenir l'amplitude d'oscillation constante. Sa valeur dépend notamment des gains de la boucle d'asservissement, elle est proportionnelle à l'énergie dissipée. Loin de la surface, la valeur du signal initial dit  $Damp_0$  correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour maintenir l'oscillation du levier. Dans notre cas, ce signal est affiché à  $Damp_0 = 190$  mV.

L'extrémité du nanotube commence à interagir avec la surface lorsque la distance  $D$  est proche de l'amplitude d'oscillation  $A$ , ici 20 nm. Le nanotube est soumis à une force attractive qui diminue peu à peu la fréquence et à une dissipation qui augmente le signal de Damping. Après un déplacement de moins d'un nanomètre, le décalage de fréquence change et augmente : au cours de chaque cycle, le nanotube subit une force répulsive qui agit pendant une très petite fraction de période. Le régime de contact intermittent (2) du nanotube avec la surface commence.

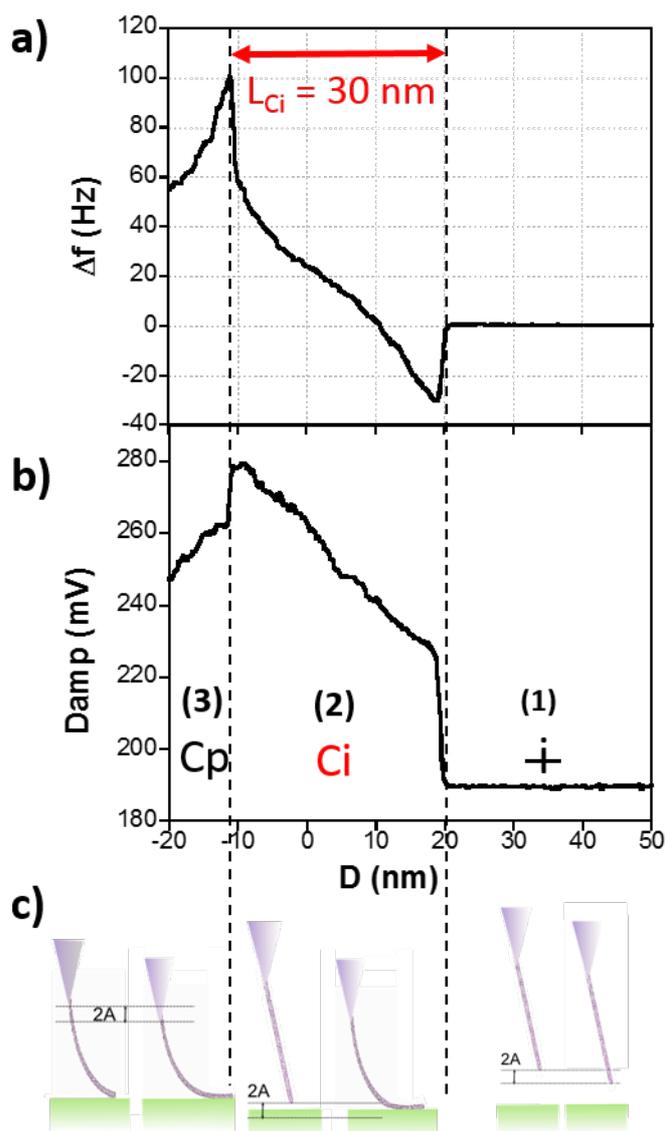


Figure 6.4 : Exemple de courbe d'approche expérimentale obtenue avec un NTC mono-paroi de longueur 200 nm à l'extrémité d'une pointe NCH (fréquence de résonance 264691 kHz, raideur nominale  $k = 42 \text{ N.m}^{-1}$ ) sur l'échantillon de HOPG fraîchement clivé avec une amplitude de 20 nm. Pour transformer le déplacement du piézo Z en distance pointe surface, on impose que  $D = A = 20$  nm au début de l'interaction. a) Variation du décalage de la fréquence de résonance avec le déplacement du piézo, b) variation du signal de Damping proportionnel à l'énergie dissipée par le NTC avec le déplacement du piézo, et c) schéma indiquant les deux positions extrêmes du NTC lors de l'oscillation. Chaque mesure est une moyenne de plusieurs cycles.

Trois domaines d'interaction sont distingués : 1/ pas d'interaction (+), 2/contact intermittent (Ci) et 3/ contact permanent (Cp)

L'amortissement est passé de 200 à 230 mV. La variation du signal de Damping due au NTC est de 30 mV soit environ 15% de l'énergie nécessaire pour faire osciller le levier. Dès que le nanotube touche la surface, de l'énergie est dissipée, notamment par l'hystérésis d'adhésion due au nanotube qui décolle à chaque cycle d'oscillation. Au fur et à mesure que le nanotube se rapproche de la surface, le temps d'interaction du nanotube augmente, la moyenne des forces répulsives augmente, la fréquence passe de -30 à +60 Hz (en  $D = -11$  nm). Le signal de Damp augmente et atteint 280 mV.

Vers  $D \approx -11$  nm, la fréquence passe de +60 à +100 Hz accompagnée d'une chute du Damping de 280 mV à 260 mV. Ces changements brutaux sont le signe de la transition du contact intermittent vers le contact permanent (région 3). Dès que le nanotube reste collé sur la surface durant tout le cycle, les forces s'exerçant sur lui changent instantanément et il n'y a plus d'énergie dissipée par hystérésis d'adhésion. Cette transition peut s'accompagner d'un changement de conformation géométrique du nanotube [3–5]. Avec une amplitude de quelques dizaines de

nanomètres, le régime permanent est une spécificité des sondes à nanotubes : avec les pointes Si, il est normalement impossible car la dissipation d'énergie est trop forte, l'amplitude n'est pas maintenue constante.

A priori, un objet oscillant ne quitte plus la surface lorsque sa distance avec la surface est égale à  $-A$ , ce qui fait une longueur de domaine de contact intermittent allant de  $+A$  à  $-A$  soit  $L_{Ci} = 2A$ . Sur les courbes de fréquence et de Damping ici (cf [Figure 6.4](#)), la longueur du domaine de contact intermittent (région 2)  $L_{Ci}$  est de 30 nm, pour une amplitude de 20 nm : le nanotube ne quitte plus la surface 10 nm avant les 40 nm =  $2A$  attendus. C'est le cas de tous les nanotubes mono ou multi parois utilisés jusqu'à présent sauf un nanotube multi-paroi hélicoïdal [11]. Cette différence de longueur  $2A - L_{Ci}$  définit un paramètre que nous avons appelé  $\Delta$ , longueur nécessaire pour décoller [9,10], incluant peut-être un pelage :

$$L_{Ci} = 2A - \Delta \quad (\text{équation 6.1 permettant de déterminer } \Delta)$$

Dans notre exemple,  $\Delta = 10$  nm. Plus le nanotube est long, ou plus il est incliné sur la surface, plus  $\Delta$  est grand. Mais  $\Delta$  dépend de la surface avec laquelle interagit le nanotube, c'est une longueur caractéristique de l'interaction d'un nanotube avec la surface. La connaissance de  $\Delta$  est très utile pour l'utilisation de sondes nanotube : si  $2A < \Delta$ , le nanotube va se coucher sur la surface dès la première approche, sans jamais décoller. Il sera alors impossible d'imager avec l'apex uniquement ; on écarte toute possibilité d'obtenir une haute résolution. Cette distance nécessaire pour décoller  $\Delta$  est incluse dans un modèle très simplifié [9,10] que nous présentons en [annexe 5](#).

### 6.2.2. Analyse de la réponse mécanique de la sonde à nanotube mono-paroi (sonde A)

La compréhension du comportement mécanique général d'un nanotube en interaction permet de tirer beaucoup d'informations de courbes d'approche variables, atypiques ou complexes. C'est ce que nous nous proposons de faire dans ce paragraphe, dans le cas d'un nanotube qui était initialement trop long (plus de 2  $\mu\text{m}$  de long), et que nous voulions raccourcir en effectuant des séries de courbes sur une surface d'HOPG. Les courbes seront numérotées par ordre croissant. Après une analyse des premières courbes, nous allons suivre l'évolution de la sonde jusqu'à l'obtention d'une sonde plus courte.

La [Figure 6.5](#) a ci-dessous présente une image MEB de la sonde initiale. À l'apex de la pointe Si, on distingue un nanotube fin de plus de 2  $\mu\text{m}$  de long et une boucle d'environ 300 nm de diamètre plus épaisse (ce peut être un fagot de plusieurs nanotubes mono-paroi).

La réponse mécanique de cette sonde est présentée ensuite ([Figure 6.5b](#)) pour le décalage de la fréquence de résonance et ([Figure 6.5c](#)) pour le Damping.

Pour le décalage de fréquence, les variations les plus fortes (surlignage vert) montrent une diminution de fréquence de -15 Hz suivie d'une augmentation jusqu'à 20 Hz suivie de ce qui pourrait être un saut de fréquence jusqu'à 30 Hz, puis une diminution de la fréquence. Cela correspond à l'évolution classique montrée précédemment avec les différents régimes d'interaction d'un nanotube.

Avant le début d'interaction de ce nanotube, on note cependant la présence de deux petits sauts de fréquence négatifs (environ -1 à -2 Hz, valeurs très faibles), accompagnés de sauts (ou augmentation rapide) de dissipation, comme lorsqu'un nanotube commence à toucher la surface.

L'interprétation de ces particularités est la présence de deux autres nanotubes qui dépassent également de la pointe et touchent la surface avant. Pour cette raison, les signaux enregistrés sont tracés en fonction du déplacement du piézo  $Z$  et non de la distance pointe-surface puisque celle-ci change pour chaque nanotube. Nous avons alors fixé  $Z = 0$  lorsque le nanotube le plus long commence à interagir.

Pour visualiser les trois réponses des trois nanotubes, nous avons surligné chaque réponse d'une couleur. Le NTC1 (bleu clair) est celui qui dépasse le plus de la pointe, et touche en  $Z = 0$ . Comme la pente d'augmentation de la fréquence est la plus faible de tous, le NTC1 est le plus souple de tous, ce qui est logique puisqu'il est a priori le plus long. Puis le NTC2 (en orange) touche la surface en  $Z = -50$  nm, nettement plus souple que le dernier, il dissipe plus d'énergie pour décoller que tous les autres. Enfin, en vert, entre  $Z = -100$  et  $-200$  nm, le NTC3 est le plus raide. On peut évaluer sa distance nécessaire pour décoller à partir de sa longueur du domaine de contact intermittent qui est de 72 nm :  $\Delta = 2A - L_{Ci} = 84$  nm.

Les distances mesurées entre les différents points de contact sont 53 nm entre le NTC1 et NTC2 et 45 nm entre le NTC2 et NTC3. A noter que ces distances ne sont que des projections verticales des distances entre les apex des NTC qui forment avec la surface un angle différent de  $90^\circ$  a priori. Ces trois NTC ne sont pas distingués sur l'image MEB, cela peut-être parce qu'ils forment un fagot ou parce qu'ils sont hors du champ de mise au point. Il nous est arrivé plusieurs fois de détecter mécaniquement un NTC que nous n'avions pas pu observer initialement en MEB. Enfin, la sonde peut avoir également évolué depuis l'image MEB initiale.

La contribution majoritaire du NTC3 est ajustée avec les expressions déduites du modèle dans l'[annexe 5](#). On y trouvera le détail des paramètres ainsi qu'une discussion sur leur valeur.

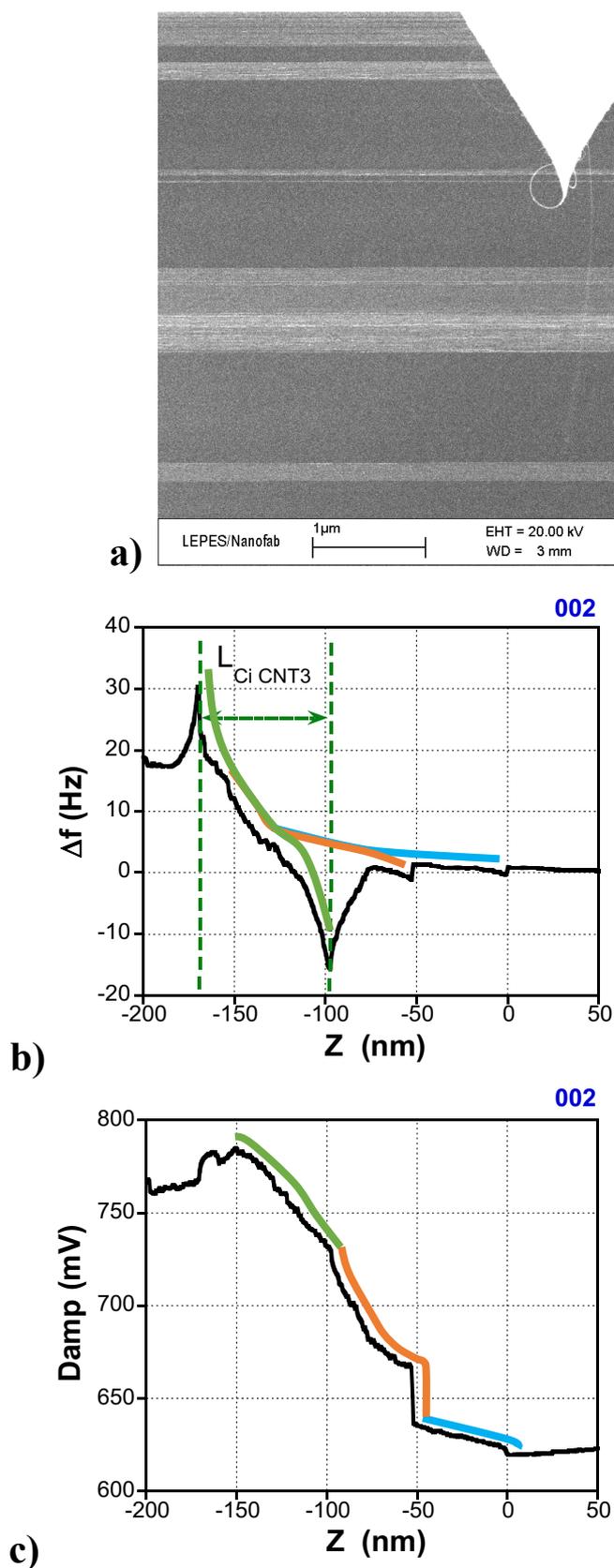


Figure 6.5 : a) Image MEB de la sonde A utilisée. L'image révèle un nanotube de 2  $\mu\text{m}$  de long, ainsi qu'une boucle à l'extrémité de la pointe en silicium. Courbes d'approche expérimentales obtenues avec ce nanotube à une amplitude de 78 nm et une sensibilité en fréquence de 100mV/Hz : Variation de la fréquence de résonance b) et du signal de Damping c) en fonction du déplacement du piézo Z. En  $Z = 0, -50$  et  $-100$  nm, trois sauts négatifs de fréquence correspondant à trois sauts de Damping (celui en  $Z = -100$  nm est faible) sont détectés, correspondant à trois nanotubes arrivant en contact avec la surface.

Les traits de trois couleurs différentes présentent la contribution de trois structures NTC1 (bleu), NTC2 (orange), NTC3 (vert)

### 6.2.3. Évolution de la sonde A

Pour raccourcir la sonde A, nous avons effectué près de 200 courbes d'approche-retrait d'affilée. Nous montrons et interprèterons ici les courbes montrant une évolution notable.

Le premier changement est enregistré avec la courbe 022, il est présenté dans la [Figure 6.6](#).

Sur les deux courbes, on retrouve la contribution du premier nanotube, NTC1 : en  $Z = 0$ , petit saut négatif de fréquence suivi d'une augmentation et petite augmentation de la dissipation. Vers  $Z = -50$  nm, la courbe 022 a perdu la signature du NTC2 en fréquence, et en Damping. Un peu avant  $Z = -100$  nm, la fréquence et le Damping signalent le début d'une interaction en contact intermittent pour le NTC3, mais avec une chute plus faible de fréquence (-3 Hz au lieu de -15 Hz). La différence la plus marquante entre les courbes 002 et 022 est le plateau de fréquence autour de -3 Hz qui suit. La constance de cette valeur implique une contribution en force constante qui n'augmente pas avec l'avancement de la sonde vers la surface alors que la dissipation augmente. Ceci pourrait être la signature d'une boucle [12] comme imagée en MEB avant utilisation : lorsque les nanotubes sont suffisamment longs, ils deviennent flexibles. Lors de mouvements du tube, comme par exemple dans une courbe d'approche-retrait, si l'extrémité libre du nanotube vient en contact avec la pointe, elle peut y être alors attirée par les forces de Van der Waals. Elle forme alors une boucle. Puis, de  $Z \approx -170$  nm à  $Z \approx -183$  nm, on retrouve une allure de réponse plus habituelle de régime de contact intermittent de nanotube avec une pente supérieure à celle du NTC3. Lorsque la boucle s'avance vers la surface, elle pourrait par exemple s'aplatir d'une certaine longueur sur la surface, mais en même temps décoller de l'autre partie de la boucle et ainsi générer un décalage en fréquence constant. Cependant, au bout d'un moment, la raideur de la boucle génère une force verticale dont la contribution augmente avec le temps, c'est le régime intermittent classique.

Pour résumer : le NTC1 semble inchangé, le NTC2 a disparu et une boucle pourrait à présent interagir avec la surface. Mais il est difficile de savoir si le NTC3 est perdu et que la boucle correspond à un nouveau NTC. La suite de courbes est semblable à celle N°022 jusqu'à la 91<sup>ème</sup>. Cela montre que la modification est stable sur près de 70 courbes.

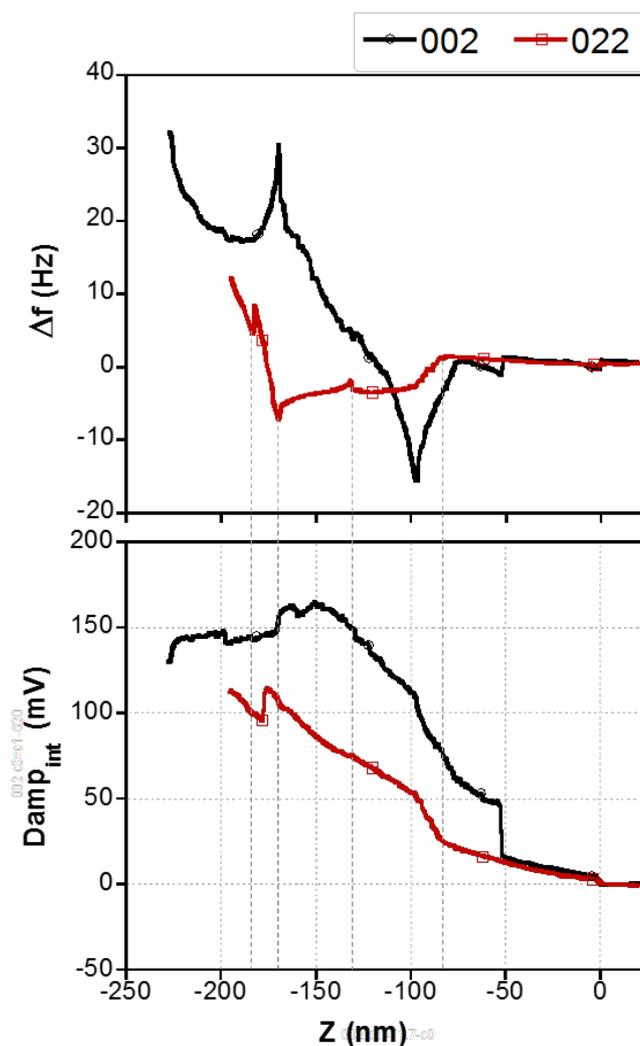


Figure 6.6 : Comparaison de la 2<sup>ème</sup> (noir) et la 22<sup>ème</sup> (rouge) courbe d'approche : variation du décalage de la fréquence de résonance (en haut) et variation correspondante du signal de Damping (en bas) en fonction du déplacement  $Z$  du piézo. Pour faciliter la comparaison, nous avons fixé  $Z = 0$  lorsque le nanotube le plus long commence à interagir. Pour le signal de Damping, nous avons ôté la valeur nécessaire pour faire osciller le levier ( $Damp_0 \approx 630$  mV<sup>†††</sup>)

<sup>†††</sup> Sur ces courbes approche-retrait enregistrées en série, les signaux de Damping présentent parfois une pente non nulle avant toute interaction. Pour les comparer, nous avons ramené cette pente à 0 sur toutes les courbes.

La Figure 6.7 montre une nouvelle évolution des réponses mécaniques jusqu'à la courbe 093.

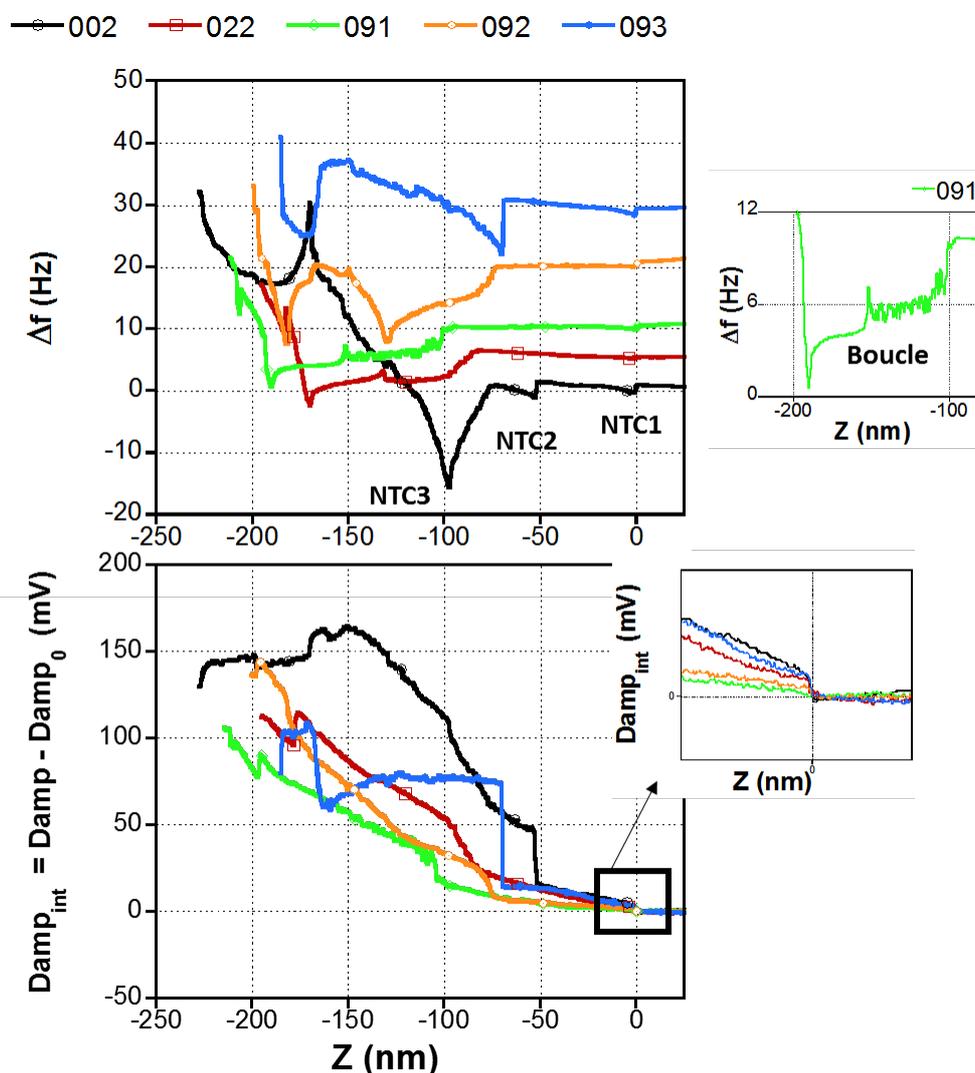


Figure 6.7 : Comparaison des courbes expérimentales 002 (noir), 022 (rouge), 091 (vert), 092 (orange) et 093 (bleu) : en haut, variation du décalage de la fréquence de résonance en fonction du déplacement  $Z$  du piézo. Comme précédemment, nous avons fixé  $Z = 0$  lorsque le nanotube le plus long commence à interagir. Par souci de lisibilité, les courbes de décalage de fréquence sont artificiellement décalées vers le haut suivant le numéro d'enregistrement. En bas, variation correspondante du signal de Damping en fonction du déplacement  $Z$  du piézo. Pour le signal de Damping, nous avons ôté la valeur nécessaire pour faire osciller le levier ( $Damp_0 \approx 630$  mV). En insert, zoom sur la boucle et le début d'interaction

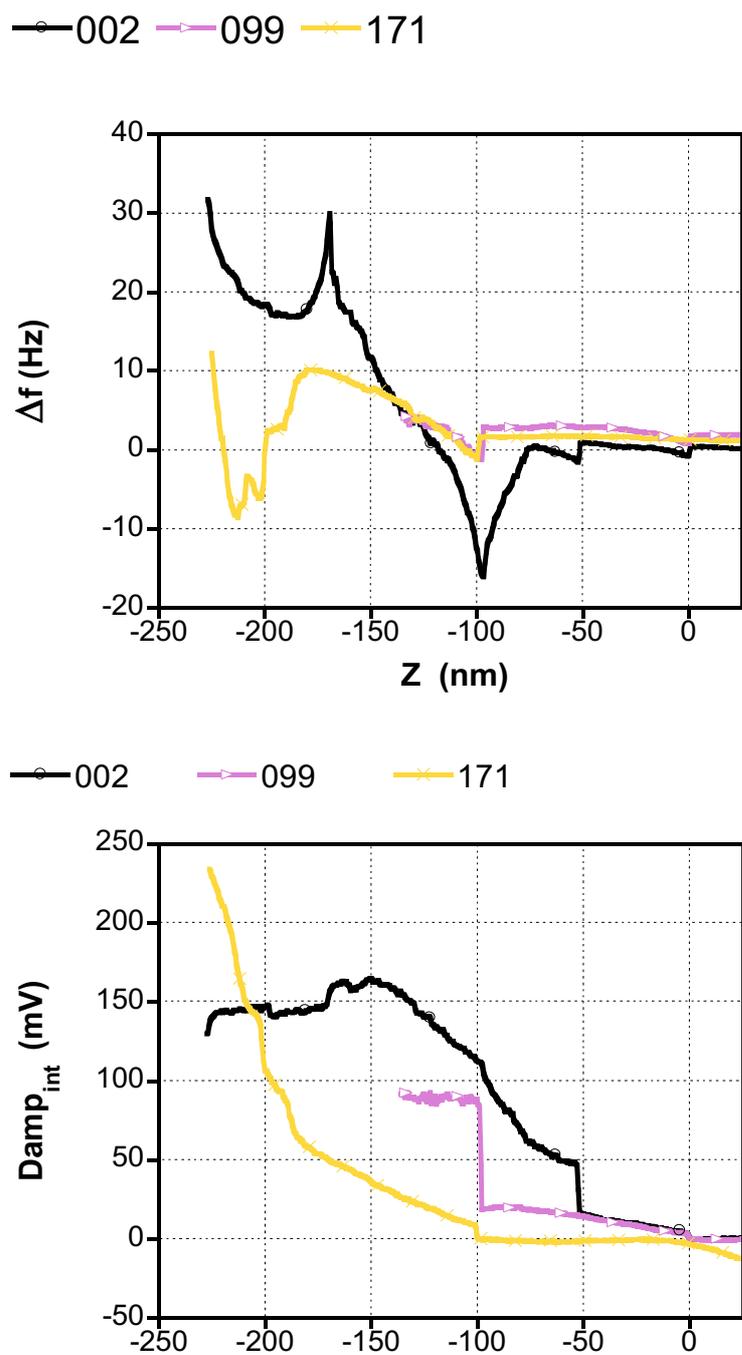


Figure 6.8 : Comparaison des résultats sur les courbes approche-retrait à une même amplitude appliquée à  $A = 78$  nm. Évolution du nanotube dans les expériences suivantes. En haut, variation de fréquence de résonance en fonction de la distance entre le NTC et la surface. En bas, variation correspondante du signal de Damping.

Entre la courbe 091 (similaire à la courbe 022) et la 093, la distance sur laquelle on avait le plateau de fréquence à -3 Hz diminue, on revient petit à petit vers une réponse de nanotube en régime intermittent classique pour le signal le plus fort. C'est comme si la boucle s'était dépliée. La pente de régime intermittent est inférieure à celle du NTC3, avec une dissipation due à l'interaction en régime intermittent plus constante que le NTC3 (~75 mV). À cette réponse s'ajoute, 70 nm avant, la réponse du NTC1. Le zoom sur le début d'interaction du signal de dissipation montre le retour vers l'interaction initiale de la courbe 002, confirmant notre hypothèse : la sonde a gardé les NTC1, perdu le NTC2. Le NTC3 a peut-être évolué vers une boucle puis son apex s'est libéré de la boucle, mais si le NTC3 n'est pas tombé, il a changé : sa raideur est moins forte notamment (ceci pourrait être dû à un changement d'orientation).

En continuant les courbes, la réponse de la sonde varie ensuite peu jusqu'à la courbe 171. La [Figure 6.8](#) compare les courbes 002, 099 et 171. À partir de la courbe 171, la sonde a perdu la petite réponse faible du NTC1

À partir de l'expérience 171, il y a un changement sur l'état de la sonde. Nous réalisons une comparaison entre des expériences 002, 099 et 171 ([Figure 6.8](#)). Il ne reste à présent plus qu'un seul nanotube, il est difficile de déterminer s'il s'agit du NTC1 ou NTC3. Vers -100 nm, avant que ce nanotube atteigne la transition vers le régime permanent, une nouvelle structure de la sonde interagit, avec un signal du aux forces attractives assez fort (-20 Hz environ) et avec une forte pente d'augmentation de dissipation (100 mV en 15 nm de déplacement) : nous supposons que c'est la pointe Si. Ceci signifie que le dernier nanotube restant a une longueur d'une centaine de nm au plus court, cas s'il est perpendiculaire à la surface.

#### 6.2.4. Réponse finale

Pour pouvoir caractériser la réponse finale de la sonde, nous devons baisser l'amplitude d'oscillation afin d'atteindre le régime de contact permanent avant que la pointe Si n'interagisse avec la surface. La [Figure 6.9](#) a) décalage de fréquence et b) Damping) ci-dessous représente la réponse mécanique finale (fréquence en haut et Damping en bas) de la sonde à une amplitude de 20 nm. On y distingue l'interaction d'un nanotube avec les différents régimes (de  $D = 20$  nm à -60 nm, c'est la réponse mécanique présentée initialement en [Figure 6.4](#)) suivie d'une interaction nettement plus forte due à la pointe Si. La distance nécessaire pour décoller qui était initialement de 84 nm est passée à 10 nm.

On trouvera dans l'[annexe 5](#) l'ajustement des réponses mécaniques initiale et finale de cette sonde, avec une discussion sur son évolution.

On peut noter que l'échelle en fréquence est passée de quelques dizaines de Hertz pour la courbe 002 (amplitude de 78 nm) à quelques centaines de Hertz pour la courbe 193 avec notre amplitude de 20 nm. C'est un effet classique du changement d'amplitude : à petite amplitude, l'extrémité du NTC est plus proche de la surface pendant tout le cycle d'oscillation, ce qui augmente le temps d'interaction et donc augmente la contribution des forces. Le décalage en fréquence est donc plus grand. Nous utiliserons cette particularité pour améliorer la qualité des images faites avec un NTC : plus la pente du signal d'asservissement est forte, meilleur sera le contrôle de la position verticale du piézo.

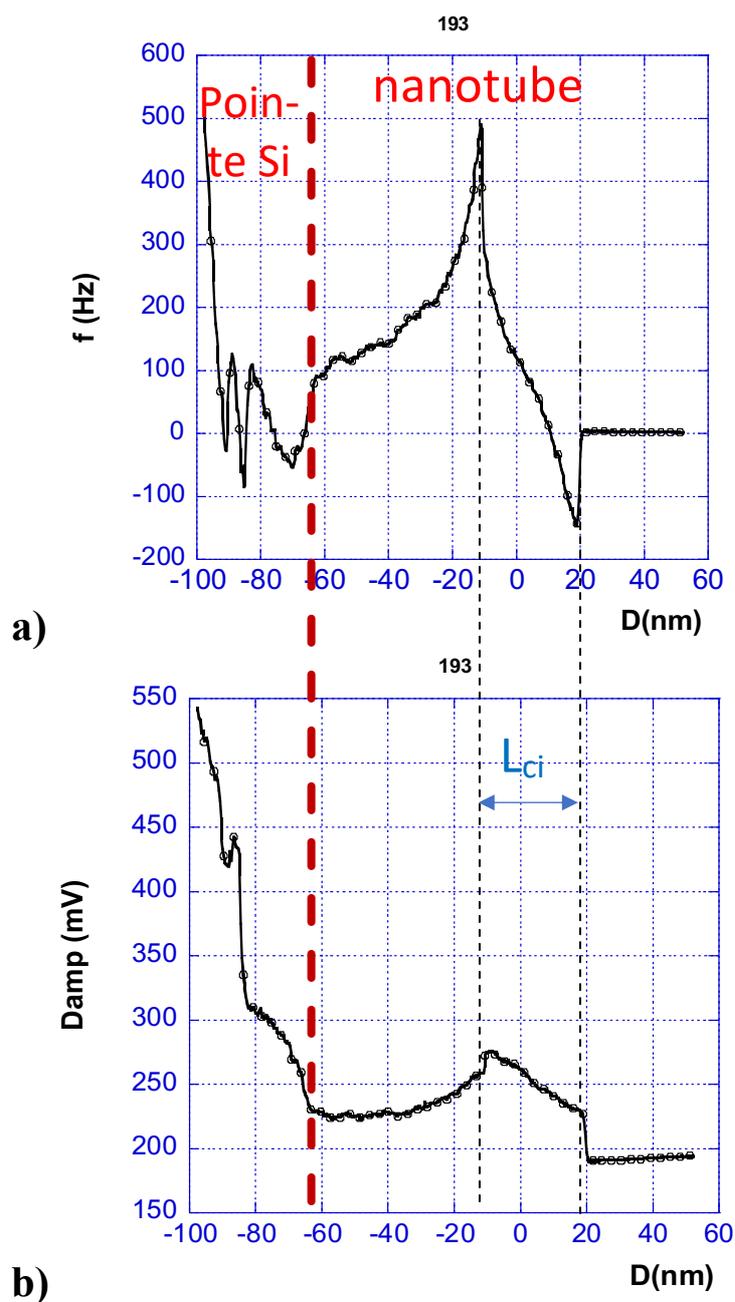


Figure 6.9 : 193<sup>ème</sup> courbe expérimentale (en noir avec un point sur dix représenté). En haut, décalage de fréquence en Hz et en bas Damping en mV. L'amplitude est de 20 nm. De  $D = 20$  à  $-60$  nm, la réponse est celle d'un nanotube ayant une longueur du domaine de Ci égale à  $L_{Ci} \sim 30$  nm. Puis, de  $D = -60$  nm à  $-100$  nm, la réponse change avec en fin de zone une très forte augmentation de fréquence et de dissipation : nous attribuons cela à la pointe Si sur laquelle est fixé le nanotube

### Conclusion :

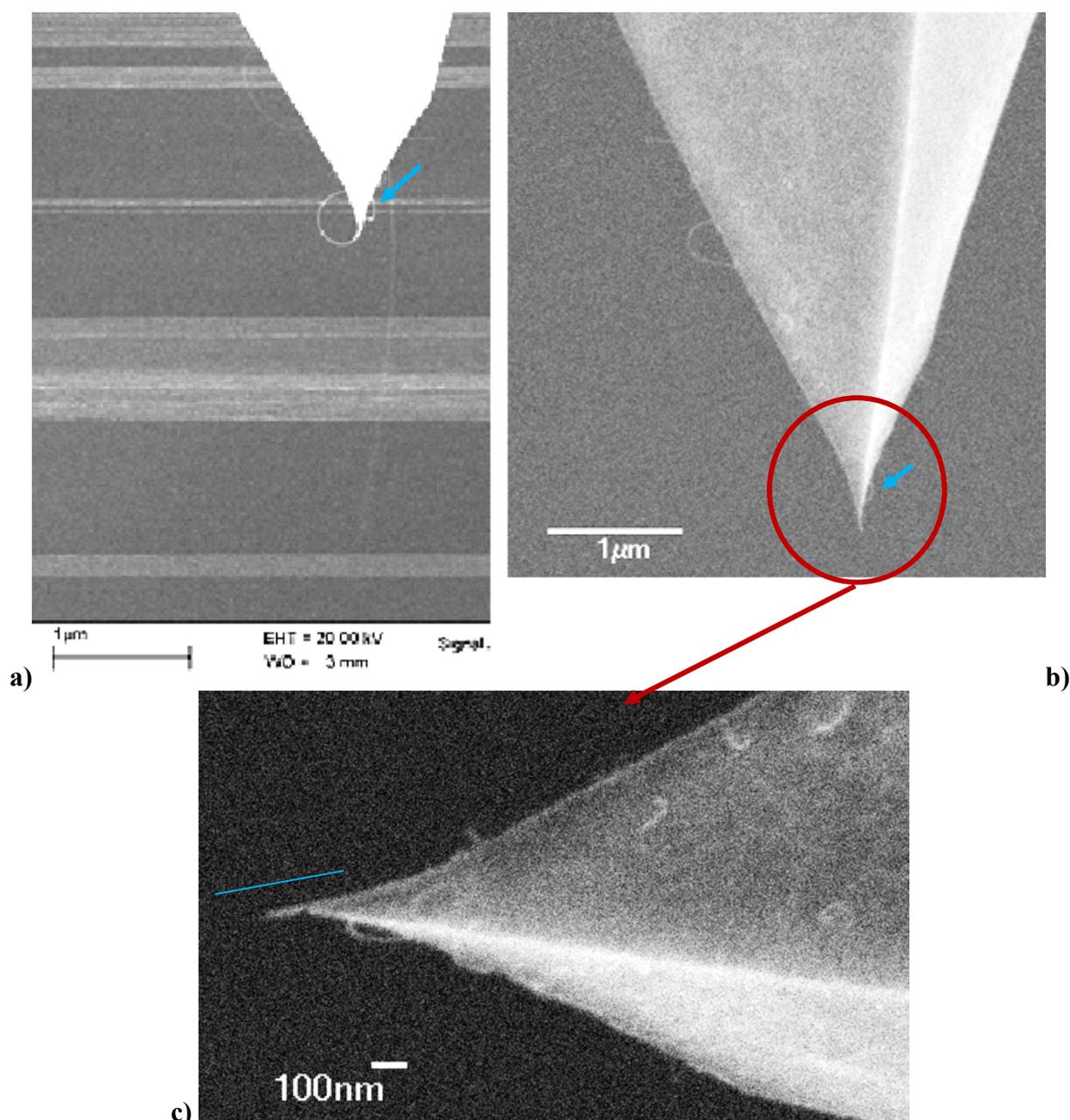


Figure 6.10 : Comparaison des images MEB de la sonde, a) avant (en sortie du réacteur), b) et c) après la série de 200 courbes. Les flèches bleues montrent une boucle qui est restée car elle ne peut pas toucher la surface. Zoom sur l'apex de la sonde après les courbes. Le NTC est raccourci. Sa longueur après plusieurs balayages est de 150 nm environ. Le trait bleu représente l'orientation du nanotube.

Après l'expérience, la sonde a été observée par MEB (Figure 6.10). La sonde a perdu la boucle et le long nanotube initialement imagés. Il reste un seul nanotube très court : 150 nm de long, ce qui est compatible avec le déplacement vertical de 100 nm entre la réponse du nanotube et celle de la pointe de la courbe 171. Cette faible longueur explique aussi la forte valeur de raideur obtenue pour un mono-paroi. Avec les  $10^\circ$  d'inclinaison des leviers dans les supports de pointes

commerciaux, le nanotube est proche de la verticale de la surface (dans l'axe de projection de l'image MEB). Enfin, la position de sortie du nanotube final en bout de pointe semble indiquer que c'est la boucle qui a été cassée et raccourcie plutôt que le nanotube très long qui a peut-être été perdu dès l'approche.

Dans ce paragraphe, nous avons suivi et interprété la réponse mécanique de la sonde à nanotube à travers l'évolution de ses courbes d'approche. Nous avons démontré que la sonde initiale était complexe, avec des différences entre les informations mécaniques et l'image MEB. Nous avons montré que la réponse mécanique interprétée comme 3 nanotubes interagissant les uns après les autres. Une fluctuation après 22 courbes pour une réponse atypique est interprétée comme une boucle plus le nanotube NTC1 le plus long avec la perte du 2<sup>ième</sup>. Après 70 courbes, cette réponse s'est stabilisée comme réponse d'un nanotube unique très court (100 à 150 nm de long) idéal pour imager. C'est l'objet du prochain paragraphe.

### 6.3. Imagerie d'origamis dans l'air en mode dynamique

#### 6.3.1. Principe de l'expérience et conditions expérimentales

La sonde à nanotube issue de la série précédente de courbes d'approche-retrait est courte donc raide, ce qui limite la déflexion de l'extrémité du nanotube. Cette propriété est a priori plutôt favorable pour rendre compte fidèlement de la topographie de surface. Pour l'exploiter pleinement, nous avons choisi de réaliser l'expérience dans l'air et en mode dynamique FM. Le mode FM permet d'améliorer la résolution via le facteur de qualité de l'oscillateur formé par la pointe, et le levier et de séparer les contributions de forces conservatives dans le signal de fréquence et les contributions dissipatives dans le signal de Damping. Nous avons choisi comme échantillon modèle un nano-objet issu des biotechnologies : un origami d'ADN. Cette technique basée sur le « pliage » d'un monobrin d'ADN (dont toutes les paires de base sont connues) par l'ajout d'oligomères complémentaires soigneusement calculés permet l'obtention de structures totalement contrôlées.

Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire brièvement la préparation de l'échantillon origami ADN, qui est la raison de notre choix de cet échantillon. Ensuite, nous décrirons nos expériences d'imagerie des origamis ADN dans l'air.

La préparation d'origamis ADN a été décrite pour la première fois en 2006 [13]. Dans notre manipulation, les origamis ADN se présentent sous forme rectangulaire. L'échantillon est préparé par J. Elezgaray au laboratoire CBMN.

#### Quelques informations sur les origamis

Pour synthétiser des origamis d'ADN, il faut les matières premières suivantes :

- Un Tampon TAE (Tris base – Acétate – EDTA) : Le tampon TAE est une solution utilisée en électrophorèse des acides nucléiques. Il est préparé à partir de trois ingrédients principaux : trishydroxyméthylaminométhane, acide acétique glacial et l'acide éthylène diamine tétra-acétique. Une petite quantité de magnésium acétate tétrahydrate (119 mg pour 50 ml de solution TAE) est dissoute dans la solution de base.
- Des monobrins d'ADN de virus phage  $\lambda$  (Sigma Aldrich) dont le séquençage est connu. Il fournit l'architecture centrale, la colonne vertébrale du futur origami. (Figure 6.11a)

- Des oligomères d'ADN appelés « agrafes » bases spécifiques complémentaires des séquences de l'ADN viral, le forçant éventuellement à se plier, à se rapprocher d'autres parties par appariement Watson/Crick. Les 26 nucléotides composant ici les agrafes sont soigneusement déterminés selon la forme recherchée. Le positionnement calculé des agrafes va permettre de structurer l'ADN viral de façon à obtenir un objet bidimensionnel de plusieurs dizaines de nanomètre.

En mélangeant en milieu aqueux ces ingrédients et en leur donnant suffisamment d'énergie via la température, on arrive statistiquement à l'objet. La dimension caractéristique pour chaque origami est à l'ordre de 70 nm de large, 90 nm de long et 2 nm d'épaisseur, soit un rapport d'aspect  $\lambda = \frac{\text{longueur}}{\text{largeur}} \approx 1,30$ . Les endroits où les agrafes connectent les brins d'ADN entre eux sont nommés « crossover » en anglais. La résolution spatiale de l'origami ADN est d'environ 6 nm. Cette valeur correspond à la distance entre deux « crossover » sur deux lignes côte à côte (cf Figure 6.11c). Ces caractéristiques spatiales confèrent aux origamis un rôle de modèle, bien adapté pour évaluer nos sondes à nanotube mono-paroi.

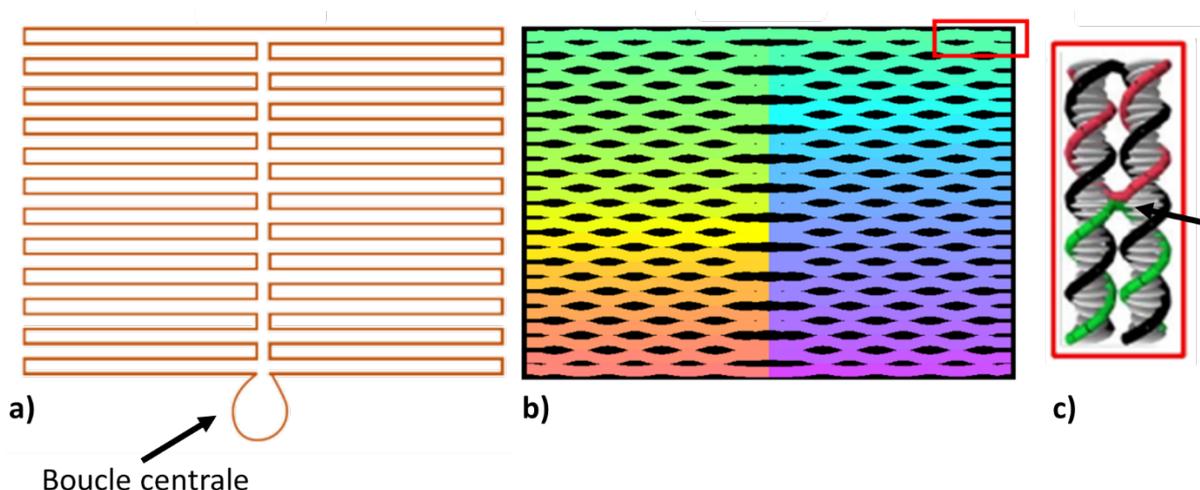


Figure 6.11 : a) Pliage de monobrin ADN pour former la structure de base. La boucle centrale résiduelle est due au fait que l'on utilise de l'ADN cyclique ; elle est constituée de quelques séquences sans brin complémentaire. b) Schéma de la structure finale de l'origami ADN imagé par AFM : c'est l'alternance des crossovers et des creux entre les brins qui sont détectées. c) Zoom sur une partie de l'origami ADN : le monobrin en noir est plié par deux agrafes en rouge et vert, l'endroit où deux agrafes se croisent (marqué par la flèche) est un « crossover »

### Conditions expérimentales

Dans les expériences d'imagerie des origamis dans l'air, nous avons choisi les pointes de type NCL et NCH de Nanosensors®. 3 µl de solution tampon d'origami ADN à 0,05 µM est déposé sur une surface de mica fraîchement clivé. Grâce aux propriétés hydrophiles du mica, la goutte de solution s'étale sur le mica. Ensuite, l'échantillon est rincé trois fois avec la solution de tampon TAE, puis on absorbe le liquide. Les origamis ADN sont fixés sur la surface de mica et prêts à être imagés.

### 6.3.2. Série de trois images consécutives avec une pointe Si

Pour nous fournir un élément de comparaison, nous commençons par imager les origamis avec des sondes Si commerciales neuves en mode AM (tapping) dans l'air. La [Figure 6.12](#) ci-dessous présente une série d'images consécutives d'un origami « double » formé de deux origamis qui se sont appariés sur les petites côtés par les monobrins latéraux qui sont restés sans séquence complémentaire.

La forme rectangulaire des origamis est nettement repérable. Nous avons fait des sections perpendiculaires et parallèles à l'origami en moyennant sur 50 pixels : la hauteur ajustée moyenne est de 2,5 nm au minimum. La valeur est obtenue par l'ajustement de la section de largeur de l'origami. Sur la première image ([Figure 6.12a](#)), la longueur d'un origami est de  $\frac{197}{2} = 98,5 \text{ nm}$ . Le rapport d'aspect  $\lambda = \frac{\text{longueur}}{\text{largeur}} = \frac{98,5}{55,4}$  est de  $\approx 1,78$  soit un écart de 38%. Cette méthode de section moyennée puis ajustée a été appliquée à toutes nos images d'origamis. Nous les retrouverons à chaque image et un tableau de l'ensemble de tous nos résultats est donné en [annexe 6](#). Les légers renflements sur les grands côtés de chaque origami (pointés par deux flèches bleues) pourraient être dus à la boucle de monobrin centrale marquée dans la [Figure 6.11](#) précédente. Dans l'image de phase associée, l'origami n'est discernable que grâce à un contraste sur ses bords, les valeurs de phase sur l'origami sont proches de celles sur le mica.

Cependant, malgré la finesse a priori de la pointe neuve, pour la première image, nous n'avons pas réussi à visualiser des détails structurels de l'origami que ce soit pour l'image de hauteur ou celle de phase. De plus, sur les images suivantes, on voit que l'origami a été modifié : l'extrémité supérieure a été décalée. Le contraste de phase est moins piqué.

La [Figure 6.13](#) ci-dessous présente la comparaison de sections faites au même endroit sur 25 pixels sur le bas de l'origami imagé par la pointe Si. (La moyenne sur un petit nombre de pixels a été choisie pour d'une part les particularités non représentatives que l'on risque de rencontrer sur 1 pixel, et, d'autre part, d'éviter les effets de bords lorsqu'on moyenne sur un grand nombre de pixels.)

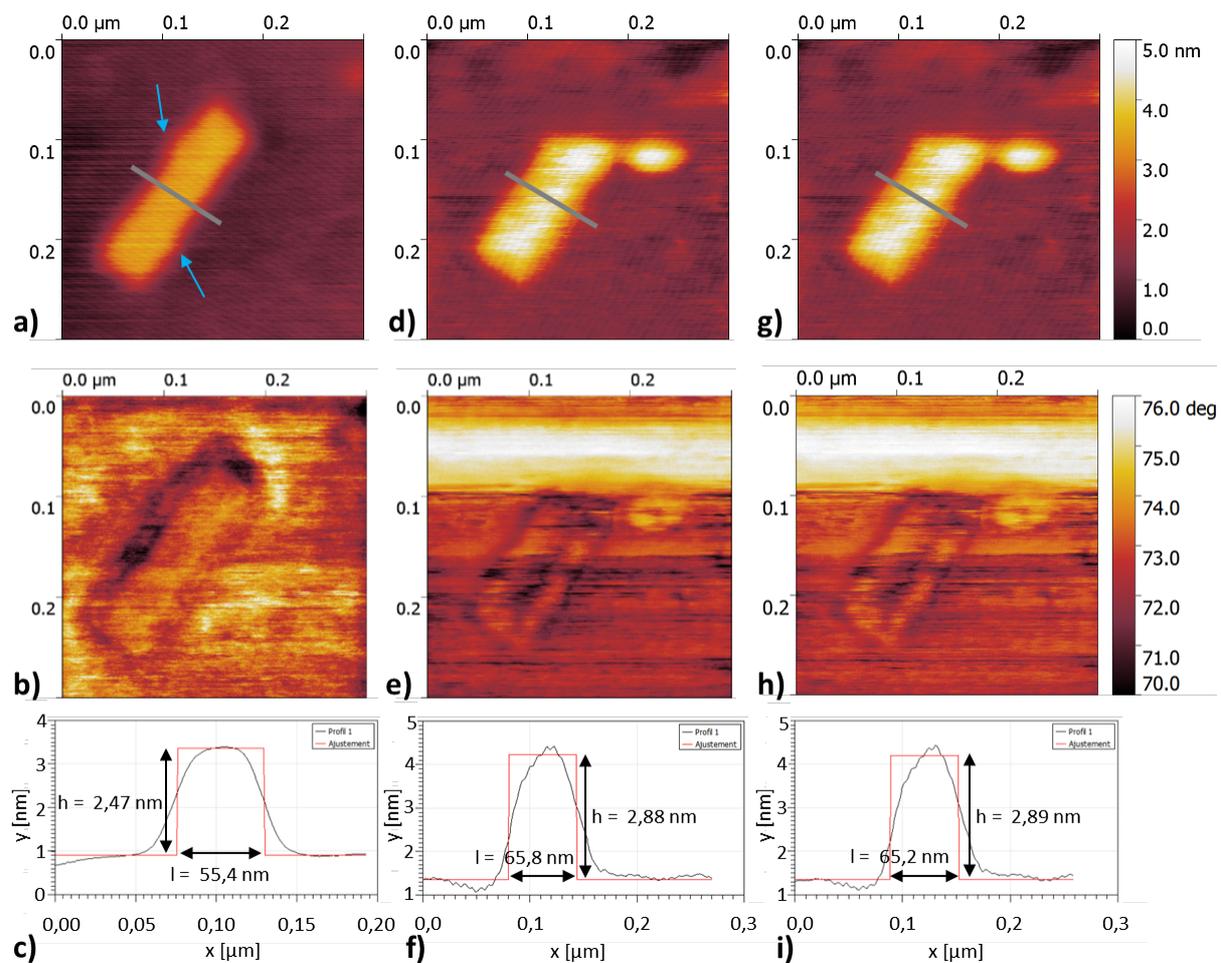


Figure 6.12 : Série d'images AFM consécutives en mode AM de hauteur (haut) de phase (milieu) et sections (bas, moyennées sur 50 pixels, la section est effectuée sur le trait gris) d'un origami double obtenues avec une pointe en silicium de type NCH de Nanosensors® ( $f_0 = 302272 \text{ Hz}$ ,  $A_{\text{libre}} = 63 \text{ nm}$ ,  $A_{\text{consigne}} = 47 \text{ nm}$ , raideur du levier  $\approx 42 \text{ N/m}$ ,  $Q = 526$ ). Les sections sont ajustées avec une marche de hauteur  $h$  et de largeur  $l$ . Données de première image (a,b,c), deuxième image (d,e,f) et troisième image (g,h,i)

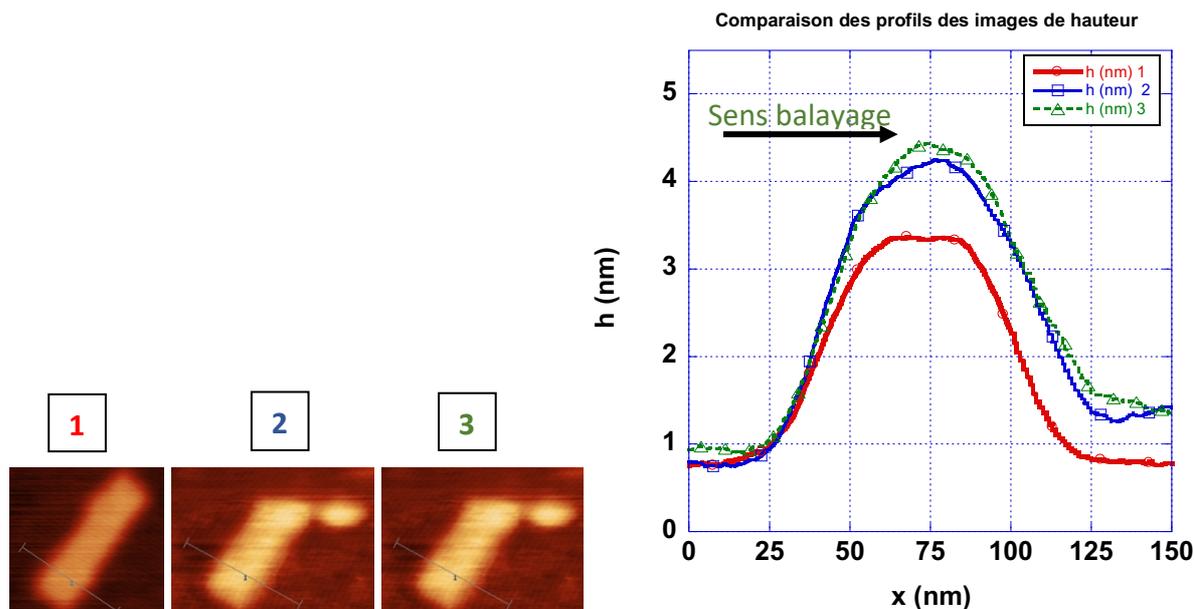


Figure 6.13 : comparaison des sections sur 25 pixels du bas de l'origami imagé par la pointe Si sur les 3 images consécutives. Rappel des images de hauteur (à gauche) avec l'emplacement de la section. A droite comparaison des sections sur les images 1, 2 et 3

Après le premier passage, la hauteur de l'origami a augmenté (de 2,5 à 2,9 nm), les sections latérales sont plus larges (de 55 à 65 nm). La ligne de base semble également plus haute (environ 0,5 nm supplémentaires) à droite de l'origami : comme cette zone a été balayée de gauche sur la droite, c'est comme si la pointe déposait des amas, en plus d'avoir déplacé le haut du double origami.

La forme d'origami et la pointe ont été modifiées dès la 2<sup>ème</sup> balayage.

### 6.3.3. Série de trois images consécutives avec la sonde A

Nous reprenons maintenant la sonde A à nanotube mono-paroi raccourcie précédente. L'amplitude choisie est de 20 nm, une valeur assez basse, et ce pour plusieurs raisons :

- pour éviter d'avoir la réponse de la sonde Si qui est à 100 nm de l'extrémité environ
- pour augmenter la pente du signal d'asservissement, le décalage en fréquence  $\Delta f$  en fonction du déplacement et ainsi améliorer la résolution verticale de l'image.

Nous avons pu obtenir cela aussi car la distance nécessaire pour décoller finalement est d'environ 10 nm (cf partie 6.2.1.2) : avec 20 nm d'amplitude, le NTC peut interagir en régime de contact intermittent sur suffisamment de distance (11 nm a priori).

La Figure 6.14 suivante présente les images obtenues sur deux origamis proches. Les formes des deux origamis sont plus précises que celles obtenues avec la pointe Si précédente. Des sections moyennées dans les deux directions (perpendiculaire et parallèle à l'origami) sont ajustées pour déterminer les dimensions. Le rapport longueur sur largeur est de  $100/65 \approx 1,5$ . La hauteur des origamis déduite des sections moyennées dans les deux directions (perpendiculaire et parallèle à l'origami) est de  $(2,5 \pm 0,1)$  nm. L'histogramme des hauteurs montre bien deux pics : le majoritaire pour le mica et le minoritaire pour les origamis, leur maximum est séparé de 2,6 nm.

Nous attribuons le renflement au centre d'un des grands côtés (flèches bleues) à la boucle non appariée de la Figure 6.12 ci-dessus.

L'image du signal d'erreur permet de juger de la qualité de l'asservissement. La distribution des valeurs du signal d'erreur et la section moyennée parallèle au grand côté montrent que la majeure partie de l'image est bien enregistrée avec une fréquence de  $(0 \pm 5)$  Hz, avec des pics lors des changements de hauteur sur les bords de l'origamis à  $\pm 20$  Hz selon le sens de variation de la hauteur. Ces pics sont typiques comme conséquence du temps de réaction fini de la boucle d'asservissement : le balayage est trop rapide pour maintenir la fréquence constante lors des variations de hauteur. La vitesse de balayage était de 300 nm/s.

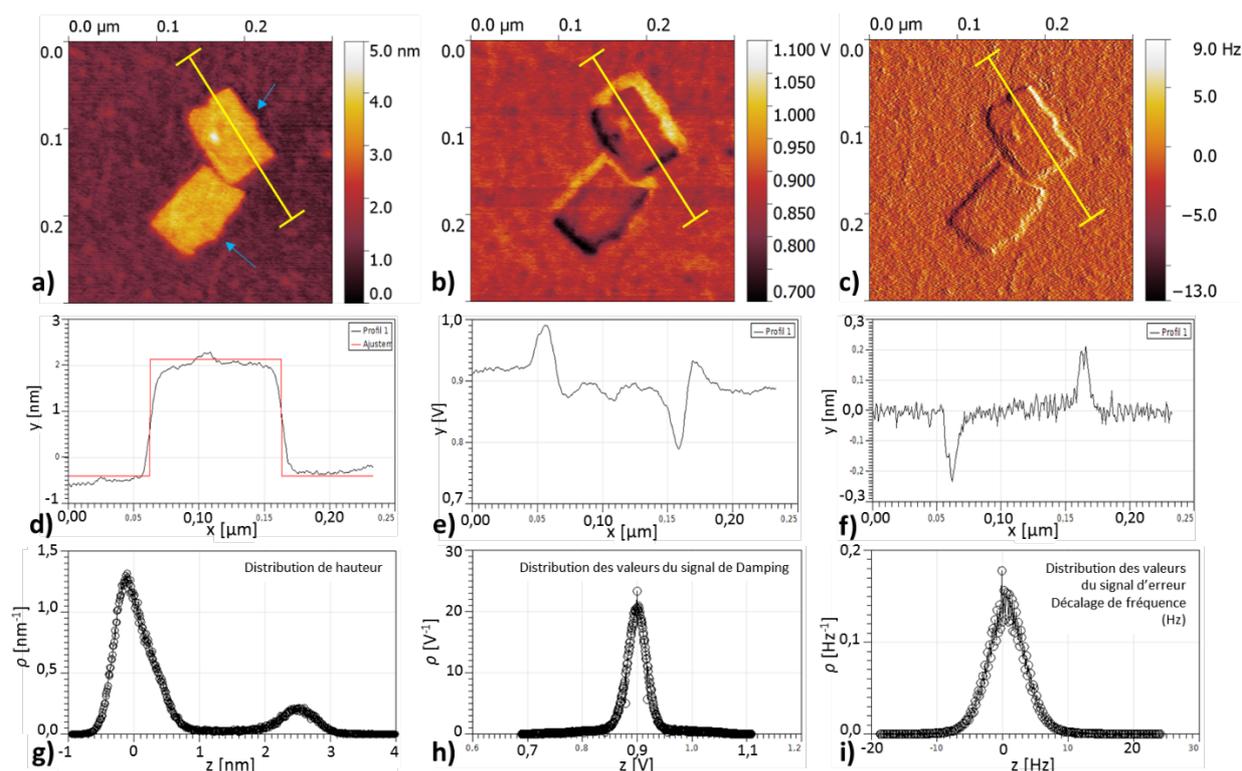


Figure 6.14 : Images AFM en mode FM de deux origamis voisins obtenues avec la sonde A à nanotube raccourcie ( $f_0 = 264910$  Hz,  $Q = 426$ ,  $A_0 = 20$  nm, consigne de fréquence : 0 Hz). Image de hauteur (haut, a) de Damping (milieu, b) et signal d'erreur (décalage de fréquence, c) à droite et en petit ; exemple de section moyennée sur 50 pixels (trait jaune) sur l'image de hauteur (d), de Damping e) et de fréquence f) ; puis distribution des hauteurs (g) ou des valeurs de Damping (h) ou des valeurs du signal d'erreur (i)

Dans l'image correspondante de Damping, les valeurs, initialement autour de 90mV ont été multipliées par 10 pour améliorer leur numérisation (« output » Nanonis passé de 10 à 1) : le niveau moyen est à 0,9V à comparer au Damping sans interaction : 0,73V, soit 23% de plus. En refaisant le même type d'application numérique que dans le paragraphe précédent (paragraphe 6.2.3), cela revient à une énergie pour osciller de 552 eV, et une énergie d'interaction sur l'origami (et sur le mica) de 129 eV, des valeurs assez proches de celles déduites des courbes sur le graphite (531 et 103 eV pour la même amplitude, cf Annexe 5). La section comme l'histogramme à un pic révèlent que la valeur du signal de Damping sur les origamis est proche de celle sur le mica : 0,90 V. Les deux origamis ne sont discernables que grâce à des contrastes sur leurs bords uniquement :

Damping à 0,8 V ou 1 V, soit  $\pm 0,1$  V. C'est un résultat que nous avons observé dans la majorité de nos expériences d'imagerie d'origami avec de sondes à nanotube.

Nous avons cherché l'origine de contraste de dissipation sur les bords. La première hypothèse serait une origine liée à un mauvais asservissement : le signal sur un bord varie trop rapidement pour la boucle de contre réaction. Cependant la variation est faible et surtout, il suffit de comparer avec la même section sur le signal d'erreur (f) le décalage de fréquence) pour voir que le contraste en Damping e) varie à l'opposée, ce qui élimine cette cause. Il est frappant de noter que ces deux contrastes se répartissent en « L » sur les bords : on a un petit et un long côté plus clairs et plus sombres.

Nous avons balayé à nouveau cet origami pour comparer avec le résultat obtenu avec la pointe Si. Pour la dernière image, nous avons agrandi la zone étudiée : [Figure 6.15](#) ci-dessous.

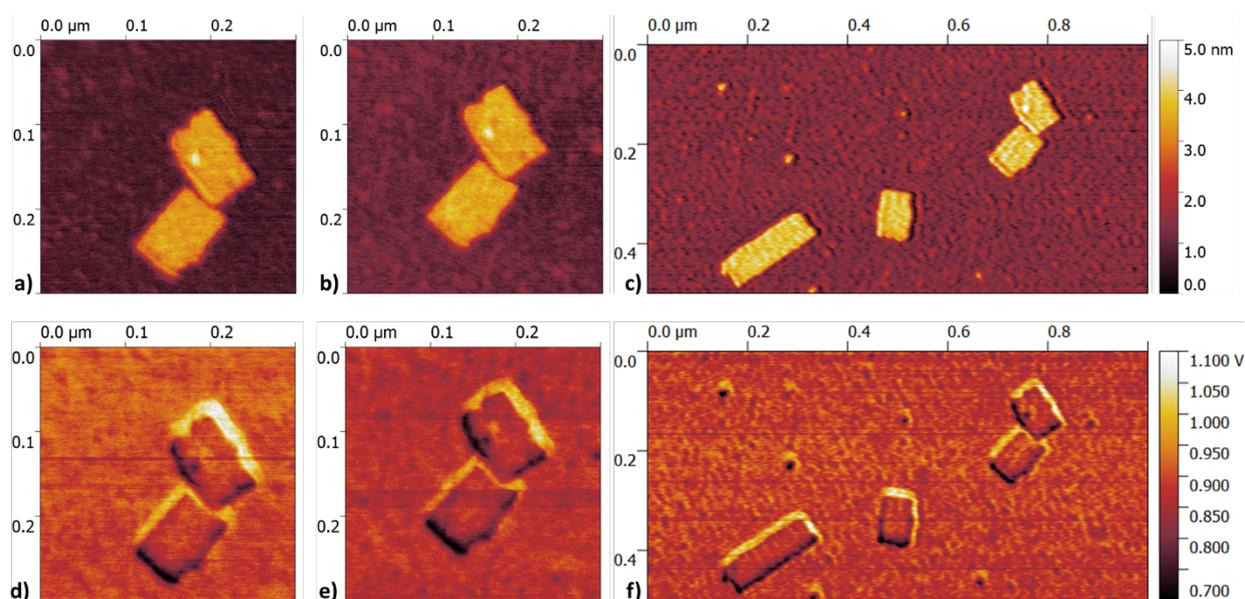


Figure 6.15 : 1<sup>ière</sup> (gauche, 300 nm x 300 nm), 2<sup>ième</sup> (milieu, 300 nm x 300 nm) et troisième (droite, 1000 nm x 500 nm) images en mode FM de la paire d'origamis : a), b) et c) images de hauteur et d), e) et f) images de Damping correspondant. Amplitude 20 nm toujours, consignes de fréquence : 0 Hz pour (a) et (c), -15 Hz pour (b) et (d).

Pour comparer les images plus précisément, nous avons refait une coupe en longueur sur 20 pixels de l'image sur la surélévation (qui sert comme point de repère). Le résultat est présenté dans la [Figure 6.16](#) ci-dessous.

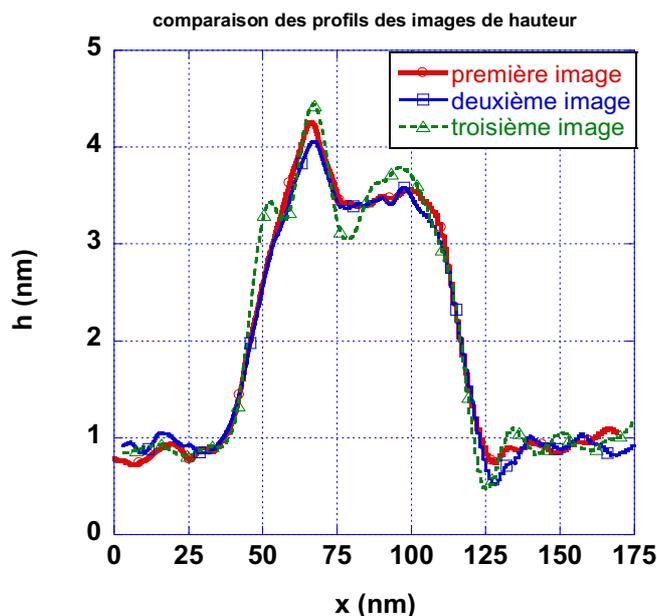


Figure 6.16 : comparaison des sections d'origami des trois images obtenues avec le nanotube. La section est en longueur, sur 20 pixels et centrée sur la surélévation. En rouge (symboles ronds), section sur la première image, en bleu (carrés) sur la deuxième et en vert (triangles) sur la troisième image. 1 point sur 10 est représenté.

Aucun changement n'est notable entre les première et deuxième images. Les petits changements sur la troisième section s'expliquent par un effet de moyennage dû à la grande taille de la troisième image. Ainsi, contrairement à la pointe Si précédente (cf Figure 6.13), aucun signe de modification n'est observé sur les images de la paire d'origami.

#### 6.3.4. Images à différentes amplitudes d'un origami isolé avec la sonde A

La Figure 6.15 du paragraphe précédent présente un origami central isolé. Il est idéal pour tester les conditions d'imagerie, c'est l'objet de ce paragraphe. En particulier, nous avons voulu continuer à diminuer l'amplitude d'oscillation pour augmenter la résolution de l'image, suivant notre idée d'augmenter la pente du signal d'asservissement (la fréquence).

La Figure 6.18 ci-dessous présente les images de cet origami pour sept valeurs différentes d'amplitudes. Pour nous assurer que l'origami n'ait pas changé, nous répétons l'enregistrement d'image à une amplitude donnée, nous avons aussi testé plusieurs consignes de fréquence selon les cas. Les valeurs de consigne des décalages de fréquence sont toutes négatives, afin de moins abîmer les origamis a priori. Rappelons que pour cela, nous faisons l'approche avec une valeur légèrement positive puis nous diminuons progressivement la consigne vers des valeurs négatives, ce qui implique que le nanotube est encore en contact intermittent, mais avec plus de forces attractives que répulsives en moyenne.

Noter que ceci est différent de la démarche usuelle en FM pour travailler en régime attractif : on multiplie le signal de fréquence par  $-1$ , puis on asservit directement sur une consigne « positive », ce qui permet d'être a priori en régime attractif sans toucher la surface. Ceci est représenté dans la Figure 6.17 ci-dessous.

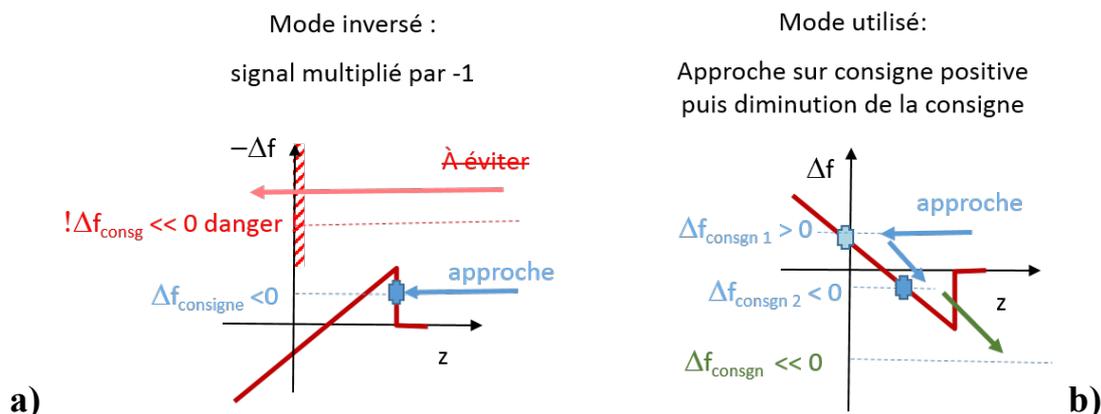


Figure 6.17 : Deux traitements du signal d'asservissement pour balayer en mode FM avec un décalage de fréquence négatif comme consigne : a) à gauche en mode FM classique dit inversé : on multiplie le signal par -1 et on asservit sur une consigne positive correspondant à un décalage de fréquence  $\Delta f$  négatif. b) à droite en mode FM sans inverser le signal pour les NTC : après l'approche sur une consigne légèrement positive, la consigne de fréquence est baissée progressivement. Les flèches indiquent le sens de mouvement de la sonde soit vers la surface c'est à dire vers la gauche et les  $z$  petits, soit s'éloignant de la surface c'est à dire vers la droite et les grands  $z$ .

Le mode inversé n'est pas conseillé avec une sonde nanotube : la valeur de consigne se situe sur un saut de fréquence, donc l'image ne peut être stable, d'autre part cela peut conduire à la destruction de la pointe. En effet, si la valeur de consigne est trop négative (ou si localement le saut devient trop faible pendant le balayage à cause d'un changement d'interaction), le piézo va continuer à approcher la surface sans limite (cas en rouge, avec le texte barré). La figure b) à droite représente l'asservissement sans inverser le signal que nous utilisons. Pour l'approche, on donne une consigne faiblement positive, ce qui permet d'imager même si le saut de fréquence initial est de l'ordre du Hertz, puis on baisse progressivement la consigne : la sonde recule. Contrairement au cas précédent, si notre consigne est trop négative, le piézo s'éloigne de la surface.

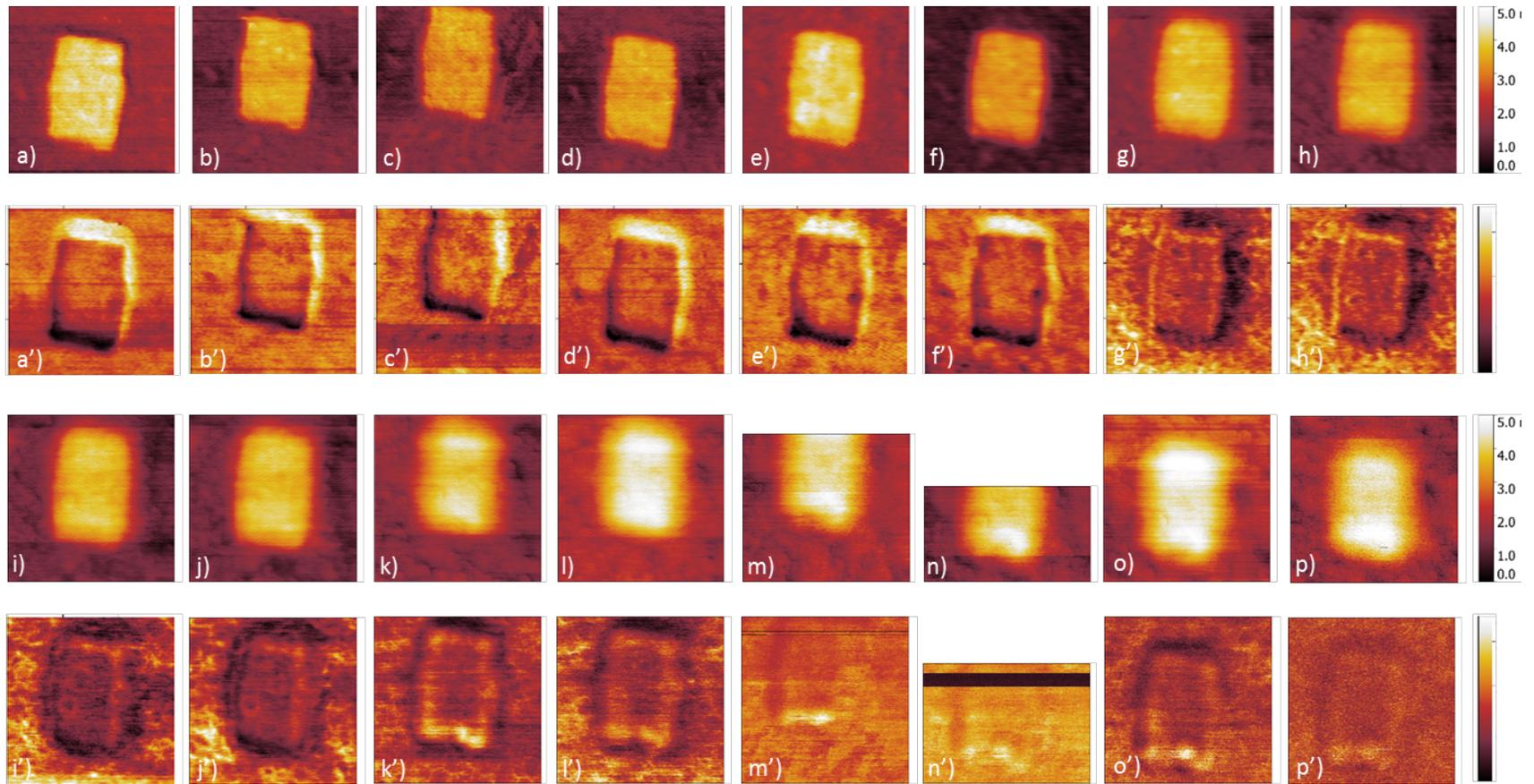


Figure 6.18 : Images AFM 150 nm x 150 nm de hauteur (a-p) et du signal de Damping (a'-p') de l'origami ADN imagées par la sonde A.

L'échelle des images de hauteur de 0 à 5 nm, sauf l'image p, de 3 à 8 nm.

L'échelle du signal de Damping (en volt) : 0,5 à 1,1 V (a'-p'), 0,40 à 0,65 V (g'-j'), 0,055 à 0,090 V (k',l'), 0,03 à 0,21 (m',n'), 0,09 à 0,17 (o'), 0,02 à 0,10 (p'). L'amplitude d'oscillation (en nm)  $A = 20$  nm (a), 12 nm (b-d), 8 nm (e,f), 4 nm (g-j), 1 nm (k,l), 0,2 nm (m-o), 0,1 nm (p).

La consigne de fréquence (en Hz) est -15 Hz (a,e) ; -2 Hz (b) ; -7 Hz (c) ; -20 Hz (d,p) ; -100 Hz (f,g,l) ; -400 Hz (h-j) ; 15 Hz (k) ; 20 Hz (m) ; -50 Hz (n) ; -70 Hz (o)

Les images à 20 et 12 nm d'amplitude (Figure 6.18 a à d) sont assez semblables à celles précédemment obtenues sur le double origami, avec une bonne définition, que ce soit pour la hauteur ou le Damping. L'ajustement de hauteur sur l'origami ADN donne 2,4 nm.

Ensuite, à partir d'une amplitude de 8 nm (Figure 6.18 de e à i), la qualité de l'asservissement en hauteur se perd au fur et à mesure que l'on baisse l'amplitude. En effet, même si la pente du signal d'asservissement augmente en diminuant l'amplitude d'oscillation, la sonde reste aussi plus longtemps proche de l'origami, ce qui augmente la force moyenne exercée par le NTC sur l'origami.

La perte de résolution est encore plus marquée pour une amplitude de 4 nm (Figure 6.18 g-j) et les amplitudes inférieures (Figure 6.18 k-p). Dans ces cas, ce n'est pas étonnant puisque la distance nécessaire pour décoller (9 nm) est supérieure à  $2A$  : dès que le nanotube s'approche suffisamment de la surface, il ne recule plus assez dans son cycle d'oscillation pour décoller. On passe dans un régime quasi statique et on perd l'amélioration de résolution due au mode dynamique. L'ajustement de hauteur des images à faible amplitude ( $< 4$  nm) donne une valeur légèrement plus grande : 2,6 à 2,7 nm.

Un autre avantage de baisser l'amplitude d'oscillation est de baisser nettement le niveau seuil de l'énergie mesurable (elle varie en  $A^2$ ) : par exemple de 20 à 1 nm,  $E_0$  l'énergie nécessaire pour faire vibrer le levier passe de 552 eV à 1,4 eV. Cependant, nous ne notons pas d'amélioration de résolution dans les images de Damping lorsqu'on baisse l'amplitude des Figure 6.18 a') à l'). Ceci doit être lié à la perte de contrôle de la position verticale du piézo vue dans les images de hauteur ainsi qu'au changement de régime d'interaction qui devient permanent et perd sa sensibilité.

Ce qui est unique, c'est d'arriver à imager avec une amplitude de 1 nm sans modification apparente malgré le fait d'être tout le temps en interaction, et donc avec des forces attractives et répulsives globalement plus fortes, même si leur moyenne reste identique. Cela peut se vérifier avec la valeur du signal de Damping moyen qui effectivement augmente signal Damping moyen diminue quand on diminue l'amplitude. Sauf le cas de l'image o), la valeur augmente à cause une faible amplitude et une très faible consigne de décalage en fréquence pour la plus petite amplitude.

La dernière Figure 6.19 ci-dessous qui agrandit la zone montre que l'on ne détecte pas de modification de l'origami (central) après ces 16 images, dont deux à une amplitude record de 1 nm, dans un régime qui ne pourrait être atteint par une pointe Si. A la droite de cet origami isolé, on retrouve les deux origamis voisins imagés trois fois du paragraphe précédent. Ils vont encore être utilisés dans le prochain paragraphe.

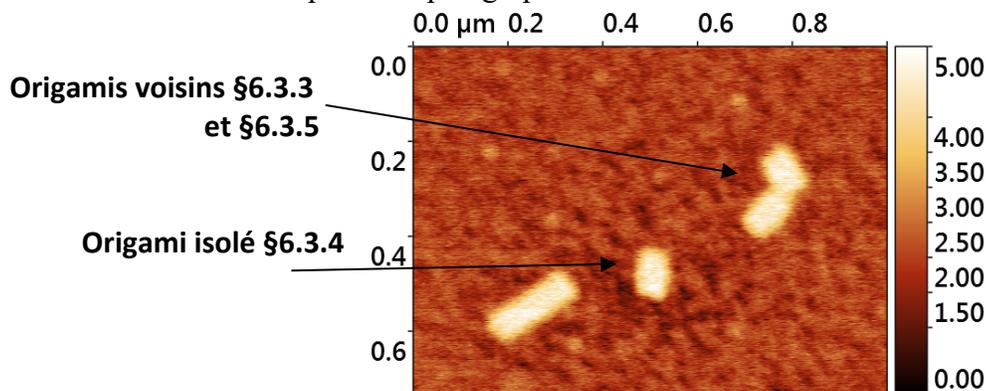


Figure 6.19 : Image FM de hauteur de 700 nm x 1 µm centrée sur l'origami imagé 16 fois obtenue avec le nanotube. On y reconnaît les deux origamis voisins imagés précédemment.

### Conclusion :

L'imagerie d'origami à l'air en mode dynamique avec la sonde nanotube nous a permis d'imager un même origami plusieurs fois sans rien modifier apparemment et avec détection de plus de détails.

Nous avons aussi étudié l'influence du choix d'amplitude sur la qualité des images. Si baisser l'amplitude apporte une meilleure résolution verticale et en Damping a priori, nous avons vu qu'il existe un optimum car le comportement du nanotube change lorsque l'amplitude est inférieure à la demi-distance pour décoller  $\Delta/2$ .

Cet exemple illustre bien l'apport de la compréhension de la réponse mécanique des sondes à nanotube à la compréhension des images. Il renforce notamment l'intérêt de la quantification de la distance nécessaire pour décoller : ce paramètre du modèle analytique très simplifié qui est imposé par la position d'une transition expérimental est confirmé par nos résultats d'imagerie. C'est le paramètre le plus solide et l'apport essentiel du modèle qui explique la transition du régime intermittent à permanent que nous avons maintes fois observé expérimentalement.

Enfin, nous avons démontré la possibilité d'imager sans déformation avec une amplitude de 0,1 nm, ce qui n'est pas possible avec une pointe Si et qui abaisse le seuil d'énergie mesurable à un peu plus d'un électron-volt.

Nous n'avons toutefois pas obtenu la résolution moléculaire de Paul Rothmund *et al.*[13], mais cela n'est pas surprenant car le séchage de l'ADN le dénature. L'objet du chapitre 7 sera d'imager les origamis dans une solution tampon.

Tout au cours de cette expérience, nous avons également évalué les dimensions caractéristiques des origamis (cf [annexe 5](#)), notamment leur hauteur. Pour valider ces hauteurs, il est important de comparer la réponse mécanique du nanotube sur le mica et sur l'origami. En effet si l'interaction du nanotube est différente sur les deux, une composante mécanique peut se rajouter à la topographie dans le signal de hauteur. C'est tout l'objet du chapitre suivant.

#### 6.3.5. Réponse mécanique de la sonde A à nanotube raccourci sur l'origami et le mica

Dans cette expérience, nous souhaitons comparer l'interaction de la sonde A à NTC raccourci sur le mica et sur l'origami d'ADN. En plus de la motivation donnée par l'interprétation du contraste en hauteur, nous cherchons également à comprendre pourquoi le contraste de dissipation sur l'origami est similaire à celui sur le mica.

Pour cela, il suffit d'enregistrer une courbe d'approche-retrait sur le mica et une sur l'ADN. Nous avons choisi une amplitude intermédiaire de 31 nm : inférieure à 50 nm pour ne pas faire intervenir la pointe Si sur toute la course du piézo et supérieure à la distance nécessaire pour décoller  $\Delta = 9$  nm. Les deux origamis voisins sont bien identifiés, nous avons choisi deux positions précisées dans la [Figure 6.20](#) ci-dessous : une sur l'origami et une sur le mica. Malheureusement, le gain de l'asservissement est passé à 0 et la sonde a traversé la surface. Un bord de l'origami du haut a été abimé. Par contre, la réponse mécanique de la sonde a été retrouvée identique.

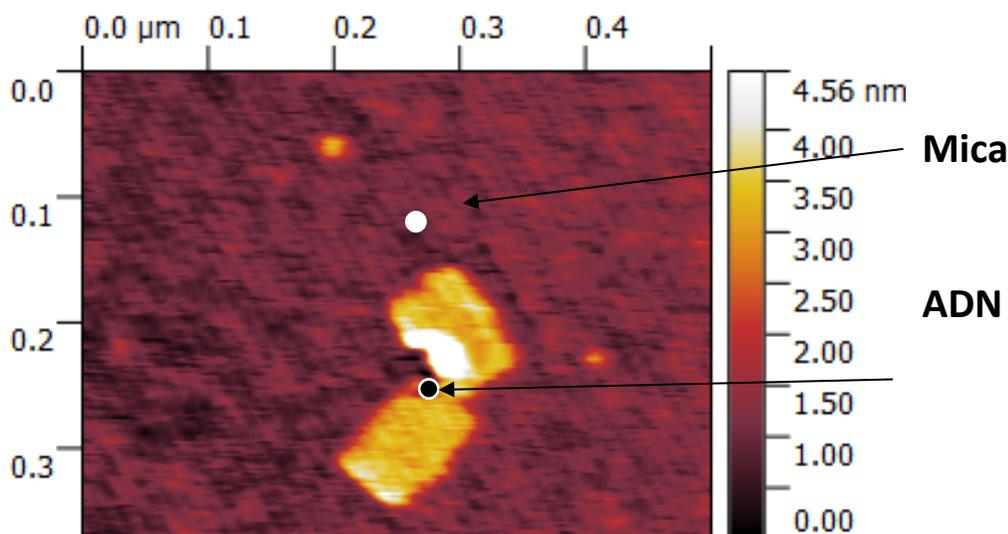


Figure 6.20 : Image de hauteur en mode FM des deux origamis voisins après le crash de la pointe. Nous y avons noté la position choisie des deux courbes d'approche-retrait. Les deux points montrent deux positions de départ des courbes d'approche-retrait sur le mica et sur l'origami

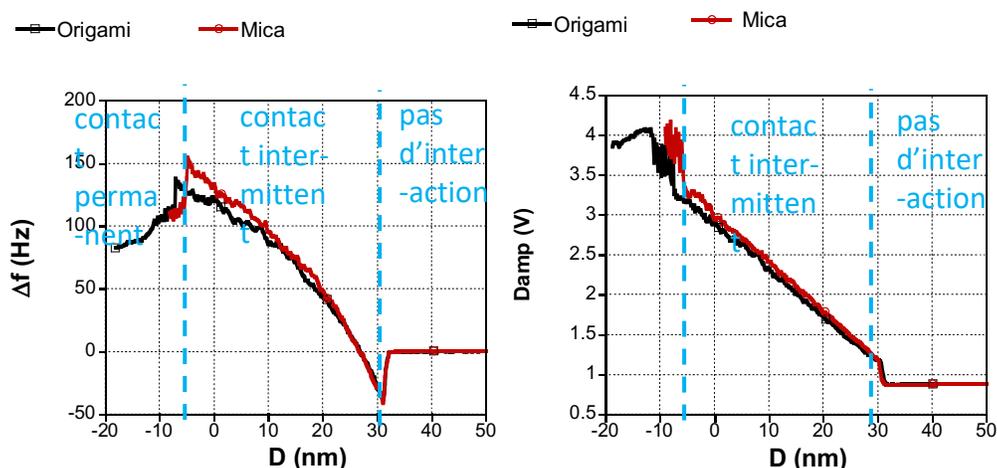


Figure 6.21 : Données expérimentales : Comparaison des résultats sur les courbes approche-retrait réalisées par une sonde NTC, levier type NCH. Les signaux sont obtenus sur l'origami et sur le mica avec l'amplitude d'oscillation  $A = 31$  nm. A gauche, décalage de fréquence de résonance en fonction du déplacement du piézo. A droite, variation correspondante du signal de Damping. Les transitions entre les régimes sur le mica sont marquées en bleu clair

Les deux courbes d'approche-retrait (sur mica en rouge, symbole rond et sur l'origami en noir, symbole carré) sont présentées superposées dans la Figure 6.21 ci-dessus. On y retrouve les différents régimes : pas d'interaction, contact intermittent puis permanent. Avec la position de la transition régime intermittent à permanent, nous pouvons évaluer  $\Delta : 2A - \Delta \approx 37$  ou  $38$  nm pour le mica ou l'ADN, soit  $\Delta \approx 23$  ou  $22$  nm respectivement. La différence entre les deux courbes est minimale. Se pose alors la question de la dérive du piézo : les courbes ont-elles été enregistrées sur les positions voulues ? Une distance plus grande entre les deux ponts amplifierait l'écart éventuel s'il y a une dérive.

Nous proposons une stratégie expérimentale totalement différente qui nous permettrait éventuellement d'éliminer cette question. Nous décidons de réaliser une série d'une trentaine de

courbes d'approche-retrait sur une ligne verticale de 150 nm qui traverse les origamis. Les courbes sont espacées les unes des autres de 5 nm et elles sont numérotées de 049 à 078.

Après cela, nous avons décidé de faire une analyse à l'aveugle des courbes d'allers. Nous superposons les courbes par paquets de 10 et cherchons si l'on peut définir deux populations de courbes que nous séparons. On refait de même pour les deux séries de 10 courbes suivantes. On a déterminé à chaque fois deux familles dans chaque paquet, on compare alors les deux familles. Le détail de toutes ces courbes est présenté dans l'annexe 7.

La Figure 6.22 suivante montre le résultat du tri des courbes selon la valeur du décalage en fréquence (a) à la transition entre contact intermittent et permanent ; autour de 250 Hz pour les couleurs chaudes et entre 100 et 150 Hz pour les couleurs froides. Pour le signal de Damping, il n'y a pas de différence entre les deux populations.

Le classement de ces courbes est le suivant :

- famille 1 (couleurs froides) de 049 à 052 et de 066 à 078 avec une faible variabilité
- famille 2 (couleurs chaudes) de 054 à 060 avec une plus grande dispersion de la réponse mécanique.

La plus grande différence entre les deux types de réponse du nanotube se situe à la fin du régime intermittent. Le décalage en fréquence plus faible sur la famille 1 (couleurs froides) reflète que le nanotube glisse plus que dans la famille 2 (couleurs chaudes). Intéressons-nous à la transition entre contact intermittent et permanent : dans la famille 1, le signal présente le plus souvent un saut positif de fréquence. Sa valeur est faible ( $\sim 25$  Hz). Par contre, dans la famille 2, soit il n'y a pas de saut, soit la fréquence diminue. Nous avons essayé d'ajuster ces courbes, mais les ajustements ne sont pas satisfaisants (résultats non représentés). Le modèle n'est pas adapté à un nanotube raide (et donc court), on ne peut obtenir la courbure concave vers le bas du décalage de fréquence en fin de régime intermittent

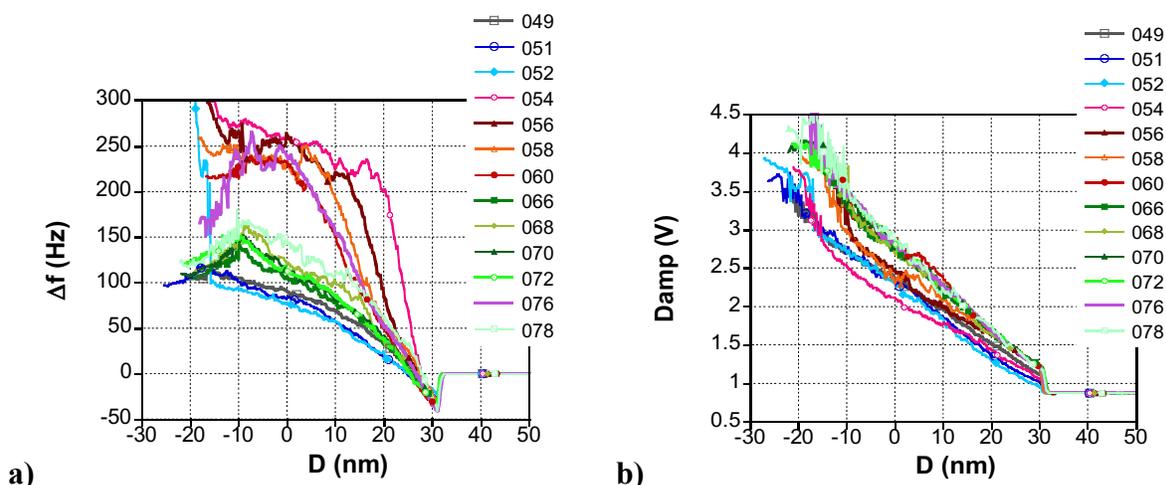


Figure 6.22 : Données expérimentales : Superposition des courbes de décalage de fréquence (gauche, a) et Damping (droite, b) enregistrées sur le mica et l'origami. Les couleurs chaudes et froides séparent les 2 types de réponse identifiées. Les réponses en couleurs chaudes sont plus variables

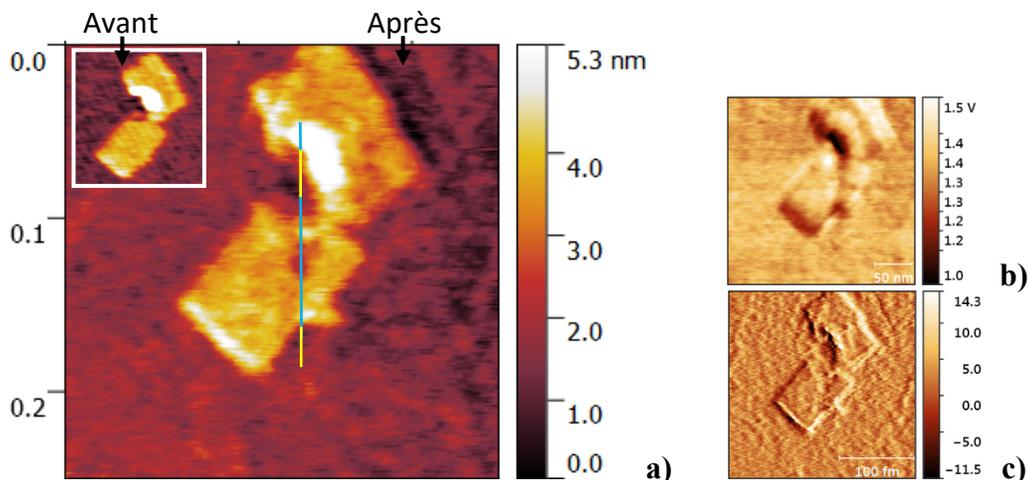


Figure 6.23 : Images FM des origamis voisins avant (insert dans a) et après les séries de courbes d'approche-retrait (Amplitude 31 nm, consigne 0 Hz). a) hauteur : La droite verticale marque la ligne sur laquelle les courbes ont été enregistrées. La couleur bleue correspond aux réponses de la famille 1 (couleurs froides) : origami et la couleur jaune correspond aux réponses de la famille 2 : mica. b) Damping et c) signal d'erreur : décalage en fréquence

Une fois les deux types de réponse confirmés sur toutes les courbes, il n'y a plus qu'à repérer l'endroit où elles sont censées avoir été enregistrées et comparer avec les images avant et après la série de courbes pour voir si cela a sens (Figure 6.23).

La correspondance entre l'image de hauteur et la réponse mécanique est claire : les couleurs froides/chaudes donnent la réponse de la sonde nanotube sur l'origami/le mica respectivement. Le nanotube glisse donc plus sur l'ADN que sur le mica.

Étant données les valeurs maximales du décalage en fréquence ( $< 150$  Hz) de la première expérience en deux points uniques (Figure 6.21), il semble fort probable que ces courbes aient été enregistrées sur l'origami toutes les deux.

En comparant les Figure 6.20 et Figure 6.23, la ligne sur laquelle les courbes ont été faites est endommagée : l'origami du bas est creusé et il y a même un trou dans le mica. Cela explique peut-être la plus grande variabilité des courbes sur le mica (couleurs chaudes de la Figure 6.22). Ainsi, à la différence de l'imagerie, enregistrer des courbes d'approche-retrait s'étendant jusqu'au régime de contact permanent abîme l'échantillon analysé.

D'un autre côté, cela montre aussi la robustesse des sondes à nanotube : malgré les fortes interactions et modifications de l'origami et du mica, les réponses mécaniques avant et après la série de 30 courbes sont peu différentes.

Enfin, nous allons pouvoir répondre à la question initiale : il y a-t-il une part de contraste mécanique dans les images en hauteur ? Les images ont été enregistrées à des consigne négatives ou nulles, comme pour l'image ci-dessus (Figure 6.23). Nous avons repris les courbes d'approche retrait en agrandissant autour de 0 Hz (et l'équivalent en Damping) dans la Figure 6.24 ci-dessous.

Sur les courbes de fréquence, autour de la valeur de consigne de 0 Hz, il n'y a que très peu de différence entre les courbes enregistrées sur le mica et celles de l'origami. En conséquence pour une même topographie, la hauteur du piézo enregistrée dans l'image de hauteur sera la même. Il

n'y a donc pas de composante de la réponse mécanique du nanotube dans le contraste des images en hauteur : ce sont des images de topographie.

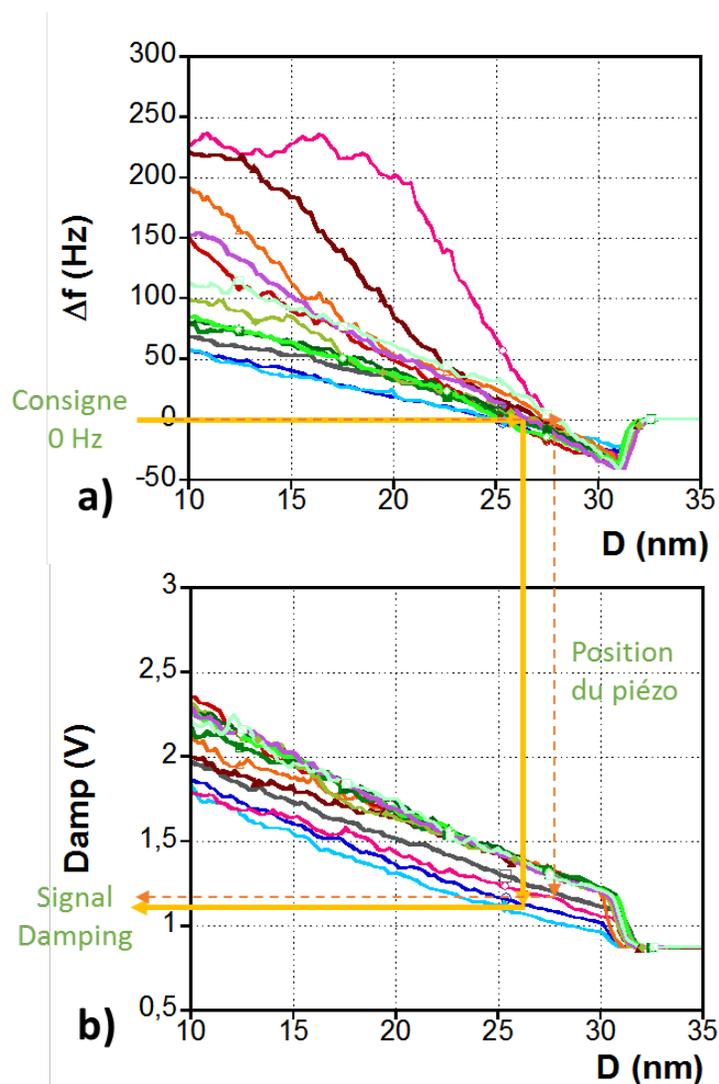


Figure 6.24 : Agrandissements sur les courbes d'approche retrait de la Figure 6.22 sur mica (couleurs chaudes) et sur l'ADN (couleurs froides) : Décalage en fréquence et signal de Damping en fonction de la distance. Les flèches bleues mettent en avant le processus d'asservissement à 0 Hz

Ces courbes expliquent également le manque de contraste en dissipation entre le mica et l'ADN. En effet, la consigne de maintenir le décalage de fréquence à 0 Hz - flèche orange horizontale dans a) impose une position du piézo à 27 nm environ, ce qui donne un signal de Damping (b) entre 1,1 et 1,5 V que ce soit pour le mica ou l'origami. Il n'y a aucune différence de contraste discernable parmi le bruit. Nous traçons la consigne de décalage de fréquence sur deux courbes (flèche pleine et flèche tirée). La valeur du signal de Damping varie en fonction de chaque courbe. Une petite différence de valeur est observée entre deux signaux de Damping. À noter, l'échelle de valeurs de l'image de Damping FM précédente (Figure 6.23b) est justement entre 1 et 1,5 V, ce qui est bien compatible. L'image du signal de fréquence (Figure 6.23c) montre qu'il est

bien majoritairement autour de 0 avec des maxima et minima autour de  $\pm 10$  Hz : globalement l'asservissement est correct et ne rajoute pas tant d'erreur.

En conclusion, pour distinguer la réponse mécanique du nanotube interagissant avec le mica et l'origami, nous avons invalidé l'expérience simple en deux points. Pour améliorer la statistique et vérifier l'emplacement du piézo, nous avons choisi de prendre une série de 30 courbes tous les 5 nm sur 150 nm de longueur, et de comparer les images avant et après les courbes. Nous avons ensuite analysé les courbes en fréquence en déterminant deux populations, puis confronté l'emplacement des deux populations avec les images. Cette méthode est bien plus longue mais elle présente l'avantage d'une meilleure statistique et le résultat nous semble convaincant.

En résultat, les données expérimentales sont compatibles avec notre analyse en deux populations. La différence entre les deux est la pente du décalage en fréquence dans la fin du régime de contact intermittent qui est plus faible sur l'ADN que sur le mica. Cette différence est due à d'autres conditions aux limites : le nanotube glisse davantage sur les origamis.

Comme la différenciation se fait pour des grandes valeurs de fréquence ( $> 50$  Hz), elle n'intervient pas dans le contraste des images de hauteur pour lesquelles la consigne maximale est de 0 Hz. Le contraste de l'image de hauteur est donc entièrement dû à la topographie. Ce résultat est important, il signifie que les mesures de cette expérience nous donnent une base des paramètres pour l'imagerie de l'origami ADN en milieu liquide.

#### Conclusion du chapitre 6 :

Durant ma thèse, les sondes à mono-paroi ont subi en moyenne un grand nombre des courbes (200 à 300 courbes d'approche-retrait) et d'images (50 images). La première étude du comportement mécanique d'une sonde à NTC mono-paroi est réalisée sur l'échantillon de graphite HOPG. Nous avons observé la complexité initiale de la sonde A étudiée avec trois détections de NTC. Puis nous avons suivi indirectement les changements parfois métastables de la sonde à travers l'évolution des courbes d'approche. Nous avons caractérisé le raccourcissement du nanotube principal avec l'évolution des paramètres du modèle et les images MEB.

Cette sonde A idéalement courte est utilisée pour imager dans l'air des objets modèles issus des biotechnologies : les origamis d'ADN. Nous démontrons une longue durée d'utilisation de la sonde A (50 images et 70 courbes d'approche-retrait) par rapport à une pointe Si commerciale (4 images et 4 courbes d'approche-retrait). Ensuite, nous avons étudié l'influence de l'amplitude d'oscillation pour montrer qu'il existe une amplitude optimale pour une meilleure résolution. Nous avons notamment obtenu une image à une amplitude de moins d'1 nm sans modifier l'origami. Enfin, nous avons établi un protocole « à l'aveugle » pour comparer la réponse du nanotube sur le mica et sur les origamis. Pendant tout ce chapitre, la compréhension de la réponse mécanique, les paramètres d'ajustement des courbes se sont révélés extrêmement utiles.

Enfin, nous avons différencié l'interaction du NTC avec le mica et l'origami : le NTC glisse plus sur les origamis que sur le mica, ce qui résulte en une pente moins forte de signal de fréquence sur les origamis. Cette différence n'est détectable qu'après une distance d'interaction de 10 nm environ.

Le prochain chapitre sera consacré à l'imagerie dans l'eau.

## Références

- [1] C.P. Green, J.E. Sader, Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids near a solid surface with applications to the atomic force microscope, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1–12. doi:10.1063/1.2136418.
- [2] F.J. Giessibl, Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 56 (1997) 16010–16015. doi:10.1103/PhysRevB.56.16010.
- [3] S.D. Solares, Y. Matsuda, W.A. Goddard, Influence of the carbon nanotube probe tilt angle on the effective probe stiffness and image quality in tapping-mode atomic force microscopy, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 16658–16664. doi:10.1021/jp052758g.
- [4] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2511–2514. doi:10.1103/PhysRevLett.76.2511.
- [5] M.C. Strus, L. Zalamea, A. Raman, R.B. Pipes, C. V. Nguyen, E.A. Stach, Peeling force spectroscopy: Exposing the adhesive nanomechanics of one-dimensional nanostructures, *Nano Lett.* 8 (2008) 544–550. doi:10.1021/nl0728118.
- [6] D. Dietzel, M. Faucher, A. Iaia, J.P. Aimé, S. Marsaudon, A.M. Bonnot, V. Bouchiat, G. Couturier, Analysis of mechanical properties of single wall carbon nanotubes fixed at a tip apex by atomic force microscopy, in: *Nanotechnology*, IOP Publishing, 2005: pp. S73–S78. doi:10.1088/0957-4484/16/3/014.
- [7] J. Buchoux, J.P. Aimé, R. Boisgard, C. V Nguyen, L. Buchailot, S. Marsaudon, Investigation of the carbon nanotube AFM tip contacts: Free sliding versus pinned contact, *Nanotechnology.* 20 (2009) 475701. doi:10.1088/0957-4484/20/47/475701.
- [8] T. Li, A. Ayari, L. Bellon, Adhesion energy of single wall carbon nanotube loops on various substrates, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 164309. doi:10.1063/1.4919355.
- [9] C. Bernard, Propriétés métécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules, Université Bordeaux, 2007. <https://www.theses.fr/120589745>.
- [10] C. Bernard, S. Marsaudon, R. Boisgard, J.P. Aimé, Competition of elastic and adhesive properties of carbon nanotubes anchored to atomic force microscopy tips, *Nanotechnology.* 19 (2008) 035709. doi:10.1088/0957-4484/19/03/035709.
- [11] D. Dietzel, S. Marsaudon, J.P. Aimé, C. V. Nguyen, G. Couturier, Mechanical properties of a carbon nanotube fixed at a tip apex: A frequency-modulated atomic force microscopy study, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 035445. doi:10.1103/PhysRevB.72.035445.
- [12] S. Marsaudon, C. Bernard, D. Dietzel, C. V. Nguyen, A.B.J. Aimé, R. Boisgard, Carbon Nanotubes as SPM Tips : Mechanical Properties of Nanotube Tips and Imaging, *Carbon Nanotub.* (n.d.) 137–181. doi:10.1007/978-3-540-74080-3\_4.
- [13] P.W.K. Rothmund, Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns, *Nature.* 440 (2006) 297–302. doi:10.1038/nature04586.

## Chapitre 7

# Imagerie d'origamis d'ADN en milieu liquide

### 7.1. Mode Peak Force, leviers et mouillage

#### Mode AFM Peak Force

Dans les paragraphes précédents, nous avons analysé les images et les courbes d'approche d'origamis d'ADN obtenus dans l'air en mode dynamique FM avec des sondes à NTC. Malgré la meilleure résolution supposée de ce mode, nous n'avons pas pu révéler de détails structurels de la surface des origamis, notamment les creux entre les brins d'ADN mis en évidence dans les images de P. Rothmund [1]. Une des raisons à cela peut être l'étape de séchage qui dénature l'échantillon.

Dans ce chapitre, nous optons pour l'étude en milieu aqueux, nécessaire pour préserver la structure initiale d'échantillons biologiques. La présence d'eau écarte l'utilisation de modes dynamiques AM ou FM précédents avec vibrations du levier autour de sa fréquence de résonance. En effet, d'une part la viscosité de l'eau est 50 fois supérieure à celle de l'air, ce qui fait chuter le facteur de qualité  $Q$  de 500 à 1-2 typiquement. On perd alors le gain de résolution des modes dynamiques AM et FM. D'autre part, cette baisse de facteur de qualité augmente la bande passante du levier et ne sélectionne plus aussi bien la vibration du levier parmi celles des différentes structures mécaniques rattachées au support de pointe. Avec l'excitation acoustique, les courbes de résonance comprennent plusieurs pics parasites comme représenté dans la Figure 7.1 ci-dessous [2]. Il n'est plus possible d'utiliser de théorie de l'oscillateur harmonique, la base de notre compréhension de ces expériences. Nous ne pouvons plus interpréter ces résultats. D'un autre côté, nous devons également éviter les expériences en mode contact qui déforment les objets biologiques par cisaillement, malgré la diminution des forces d'adhésion écrantées dans l'eau.

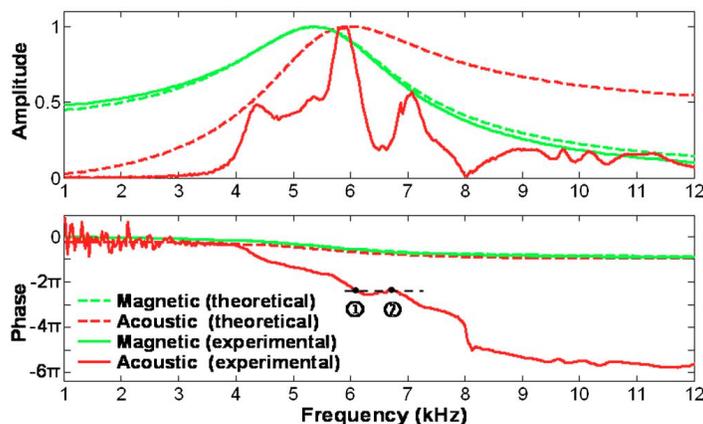


Figure 7.1 : Comparaison des courbes de résonance de levier AFM enregistrées en milieu liquide avec une excitation acoustique, magnétique, et courbes théoriques. D'après l'article de Xu et Raman [2], plusieurs pics artificiels dus à la cellule liquide apparaissent dans la courbe acoustique qui diffère de la courbe théorique

Un mode de travail alternatif a été proposé par Bruker® afin de résoudre tous les inconvénients des modes contact et dynamique en milieu liquide. Le mode Peak-force® est un mode hybride avec

un asservissement sur la déflexion du levier (donc la force) comme en mode de contact, mais avec la pointe qui monte et descend entre chaque point de mesure comme en mode dynamique. Cela évite le cisaillement du mode contact. On excite sinusoïdalement le levier, mais avec une fréquence bien plus faible qu'en mode AM ou FM, de l'ordre de quelques kHz, et on enregistre la hauteur de la céramique piézo nécessaire pour atteindre la force de consigne choisie. Un des avantages de ce mode est également de mesurer directement une force (et non plus un gradient de force) et de s'affranchir de la théorie avec réponses non linéaires du levier oscillant près de sa fréquence de résonance.

### **Leviers pour Peak Force en milieu liquide**

Les faibles raideurs des leviers nécessaires pour augmenter la sensibilité des mesures en contact et peak-force associées aux dimensions usuelles des leviers (longueurs de 100  $\mu\text{m}$  – 400  $\mu\text{m}$  typiquement) conduisent à des fréquences de résonance en milieu liquide du même ordre de grandeur que la fréquence d'excitation en mode Peak Force : quelques kHz. Or on cherche à éviter d'exciter la résonance des leviers. De plus, ces grands leviers qui vibrent pincent la lame de fluide coincée entre le levier et la surface, ce qui exerce de grandes forces hydrodynamiques sur les échantillons biologiques [3,4]. Les fabricants et distributeurs de puces AFM proposent de petits leviers en nitrure de silicium ( $L \approx 30$  à  $40\mu\text{m}$ ) fins (parfois élargis juste en bout pour la réflexion du faisceau laser) avec des pointes fines mais hautes permettant de minimiser ces forces hydrodynamiques tout en conservant des raideurs assez faibles (typiquement inférieures à 1 nN/nm) et des fréquences de résonance bien supérieures à la dizaine de kHz. Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques des systèmes levier-pointe adaptés au mode peak force disponibles sur le marché. Les images MEB correspondantes sont regroupées dans la [Figure 7.2](#).

Levier	Fréquence de résonance (air) (kHz)	k (N/m)	Longueur ( $\mu\text{m}$ )	Largeur ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Matière	Note
Scanasyst fluid Bruker	150	0,7	70	10	0,6	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Revêtement Au & Ti/Au sur deux faces de levier
Peak force Hirs-F-B Bruker	100	0,12	36	16	0,25	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Revêtement d'or au dos du levier
qp-HBC Nanosensor	60	0,5	115	2x25	1	Si	Sans revêtement

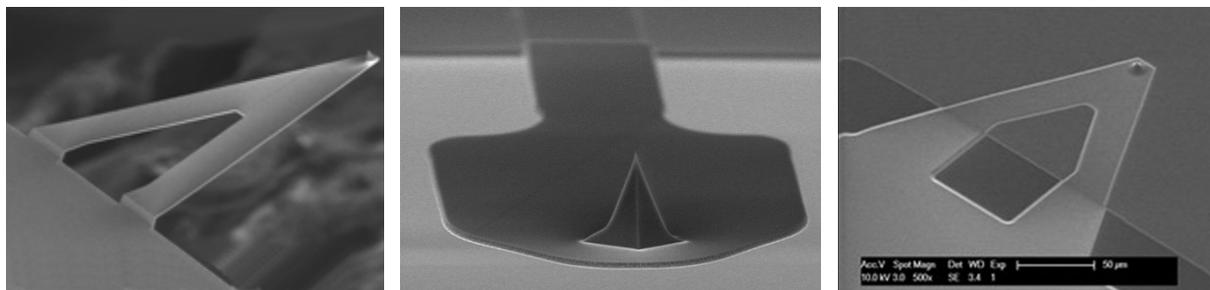


Figure 7.2 : Images de fabricants : trois type de leviers Scanasyst Fluid Bruker [5] (gauche), Peak force Hirs-F-B Bruker [6] (milieu) et qp-HBC Nanosensor (droite) [7]

Ces petits leviers en nitrure de silicium avec leur dépôt d'or (pour augmenter le signal des photodiodes) sont moins stables, ils ne supportent pas les traitements thermiques qui semblent amplifier leurs contraintes internes (cf Figure 5.17). Bien que les NTC poussent sur ce type de levier, nous ne pouvons pas l'utiliser pour imager.

A défaut de ces leviers particulièrement adaptés, nous nous sommes reportés sur des leviers modérément raides (de 1 à 10 nN/nm) ayant au minimum un rapport 2 avec la fréquence d'excitation du peak-force (entre 1 à 2 kHz).

### **Mouillage des sondes carbonées**

Une autre question essentielle concerne le mouillage de la puce avec nanotube lors de l'approche. Cela comprend le mouillage d'un objet hydrophobe comme le nanotube (situation représentée dans la Figure 7.3a), mais pas uniquement. En effet, le procédé de croissance de nanotube a déposé du carbone sur toute la puce, puisque le dépôt de catalyseur couvre le silicium : c'est l'ensemble puce-levier-pointe Si qui est devenue hydrophobe.

Afin de faciliter le mouillage de la puce avec le liquide, nous avons pré-déposé une goutte d'eau sur le support de sonde avant l'approche (Figure 7.3b). Ainsi, quand la sonde commence à approcher la surface, c'est la solution sur la puce qui entre en premier en contact avec la goutte d'eau. Cette étape annonce la proximité du ménisque.

La caméra optique nous permet d'observer la procédure de mouillage de la sonde. Souvent des bulles d'air se forment autour du levier, il apparaît alors sombre à la caméra (cf Figure 7.4a). Dans ce cas, il est impossible de régler le faisceau laser sur le levier, il faut sortir la sonde du liquide et recommencer le trempage. Cependant, nous verrons que chaque sortie du ménisque entraîne un risque de perdre le NTC à l'extrémité de la pointe. En effet, la racine du NTC est liée à la pointe en silicium à priori par des forces de Van der Waals. Lors de la sortie du ménisque, les forces hydrodynamiques appliquées sur le NTC sont trop fortes, soit le NTC tombe, soit il se replie sur la surface de la pointe Si. Après 14 essais non réussis d'approche avec une sonde nanotube, nous avons cherché une solution pour diminuer l'hydrophobicité de nos sondes.

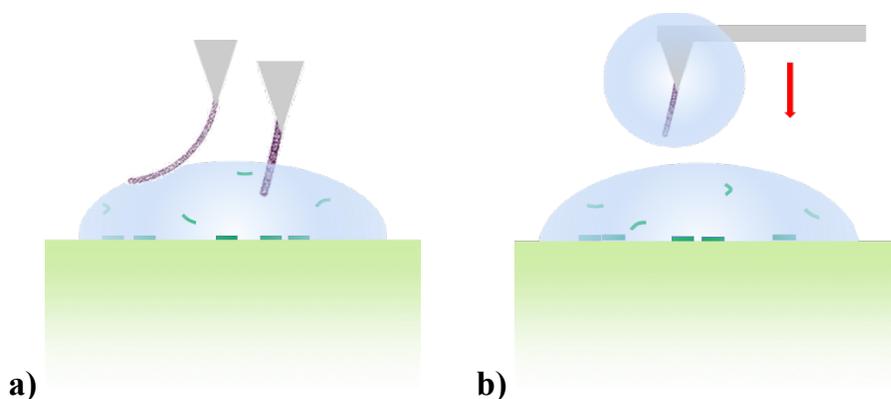


Figure 7.3 : Schémas (pas à l'échelle) des approches en milieu liquide : a) deux situations opposées : un nanotube court (à droite) qui peut percer le ménisque d'eau sur l'échantillon et un nanotube long (à gauche) pour lequel l'énergie nécessaire pour traverser est supérieure à l'énergie élastique de fléchissement : le nanotube se courbe et ne traverse pas la goutte ; b) pré-mouillage de la puce avec une goutte avant l'approche. Il n'y a plus le problème pour traverser le ménisque au niveau du nanotube. La pointe et le levier sont en gris, les nanotubes en violet et l'échantillon en vert : vert-clair pour le mica et rectangles en vert foncé pour les origamis. Quelques-uns se déposent sur le mica et certains sont encore en solution

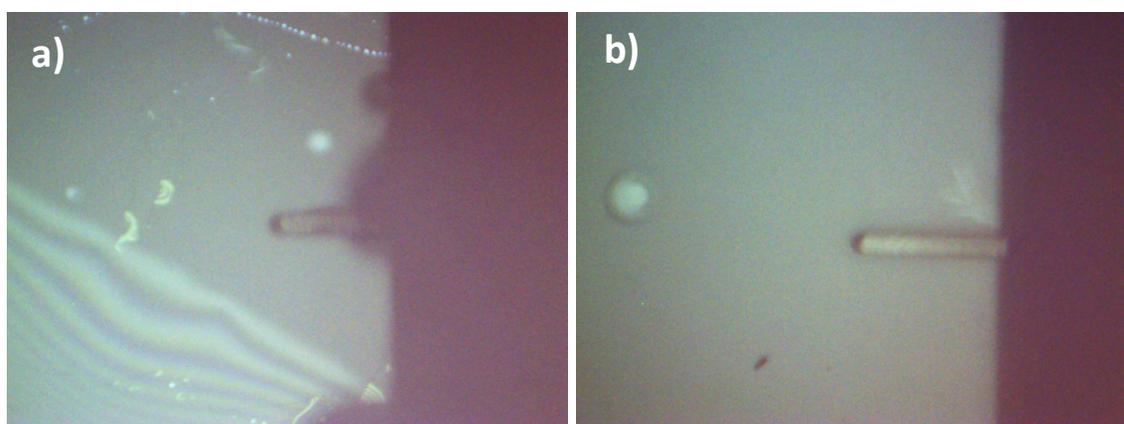


Figure 7.4 : Images de l'approche en milieu liquide enregistrées avec la caméra optique a) des bulles d'air sous forme de taches noires sont observées quand la sonde n'est pas mouillée par le liquide, le levier apparaît sombre. Il n'est pas possible de régler le faisceau laser. b) cas où le mouillage de la sonde est réussi.

Pour modifier le mouillage de sondes à NTC, un traitement avant utilisation de la sonde a été proposé par Stevens *et al.* [8]. L'éthylène diamine (éthane-1,2-diamine) (formule développée rappelée dans la Figure 7.5a), un composé hydrophile, a été choisi pour le traitement. Grâce aux deux fonctions amine de part et d'autre de ce composé, la molécule s'adsorbe par la liaison C-C, les amines sont orientées « vers la solution » et s'ionisent dans l'eau pour apporter le caractère hydrophile à l'ensemble. Pour réaliser le traitement, les sondes à NTC sont placées dans un récipient saturé de vapeur d'éthylène diamine pendant cinq minutes, selon la procédure de dépôt en phase vapeur illustrée dans la Figure 7.5. Nous avons appliqué le traitement par l'éthylène diamine aux sondes nanotubes mono-paroi. Après le traitement par l'éthylène diamine, le contraste optique sur les surfaces des leviers change, comme montré dans la Figure 7.5b en haut. Lorsque les puces sont mouillées, le contraste sur les leviers se modifie petit à petit (en quelques dizaines de minutes) pour retourner à la surface homogène (Figure 7.5b bas). La surface de la sonde NTC

est mouillée dès la première approche dans la surface liquide. Nous verrons que cette étape nous a permis de faciliter l'approche de sondes à NTC dans le milieu liquide.

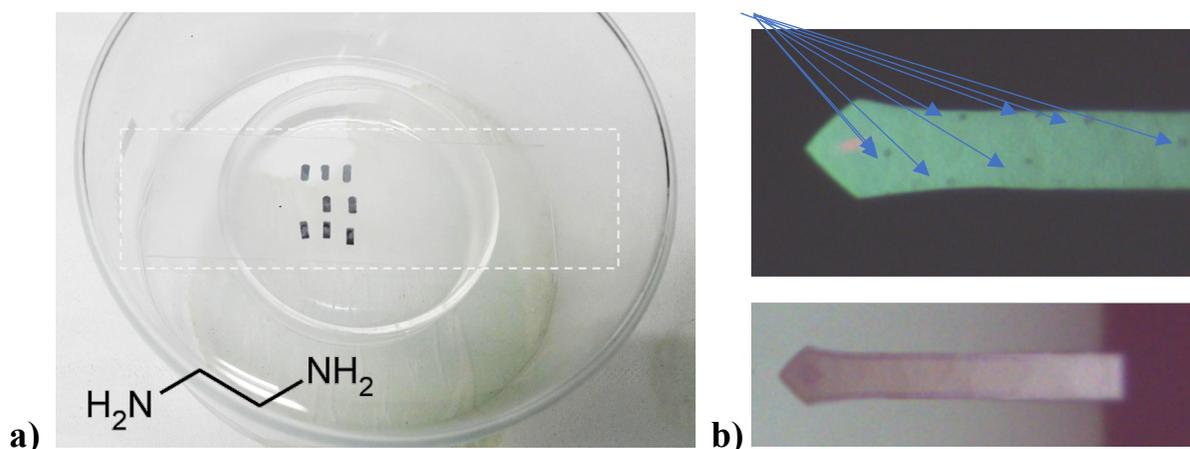


Figure 7.5 : a) Traitement des sondes à NTC mono-paroi par l'éthylène diamine (formule notée en bas à gauche) pendant 5 minutes. La solution d'éthylène diamine est posée dans une boîte de Petri. Les sondes à NTC sont placées sur une lame en verre (rectangle souligné de pointillés). Une cloche couvre tout le système pour garder la vapeur de l'éthylène diamine. La manipulation est effectuée sous hotte. b) (haut) Aperçu du levier traité dans l'air : il est recouvert (probablement d'éthylène diamine) sauf en quelques petites zones (flèches) ; (bas) Aperçu du même levier dans l'eau : après une période où l'on note le mouvement de particules, le levier reprend son aspect habituel

## 7.2. Résultat de l'imagerie de l'origami ADN dans l'eau par des sondes à NTC mono-paroi

### Origamis d'ADN avec marques

Afin de tester la sensibilité et la résolution de nos sondes, Juan Elezgaray nous a spécifiquement préparé une solution d'origamis en omettant les agrafes selon une ligne parallèle au petit côté des origamis comme représenté [Figure 7.6](#). La préparation de l'échantillon d'origami d'ADN est similaire à celle du chapitre précédent dans l'étape de séchage : dépôt de 3  $\mu\text{l}$  de solution aqueuse d'origamis ADN à une concentration de 0,05  $\mu\text{M}$  sur une surface de mica fraîchement clivée. 20  $\mu\text{l}$  de tampon TAE sont tout de suite rajoutés à la goutte sur la surface. La solution est bien étalée sur la surface de mica avec la pipette. Des origamis se déposent sur la surface.

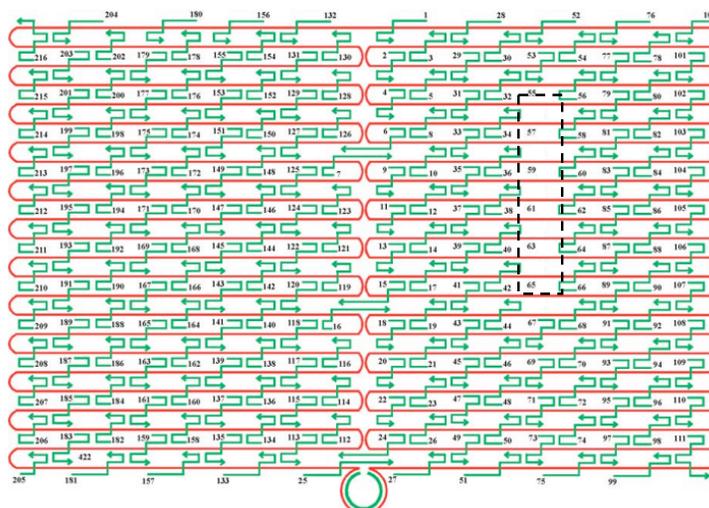


Figure 7.6 : Schéma de l'origami utilisé durant cette thèse. Un rectangle (trait noir discontinu) montre une zone où le monobrin d'ADN n'est pas complété par les agrafes. Le résultat est un origami d'ADN avec un trou (schéma adapté de [9])

### Sonde sans traitement

Pour l'approche de la sonde à nanotube, il est important de décocher l'option Scanasyst qui n'est pas adaptée aux conditions d'utilisation d'un nanotube (en général, l'utilisation de cette option ne détecte pas le nanotube et va directement sur la pointe Si). Nous choisissons une consigne de force assez basse (de l'ordre de 200 pN). Cependant, le logiciel fait son propre calcul et augmente systématiquement la consigne (supérieure au nN) pour l'approche. Il ne la ramène à notre valeur qu'une fois la surface trouvée.

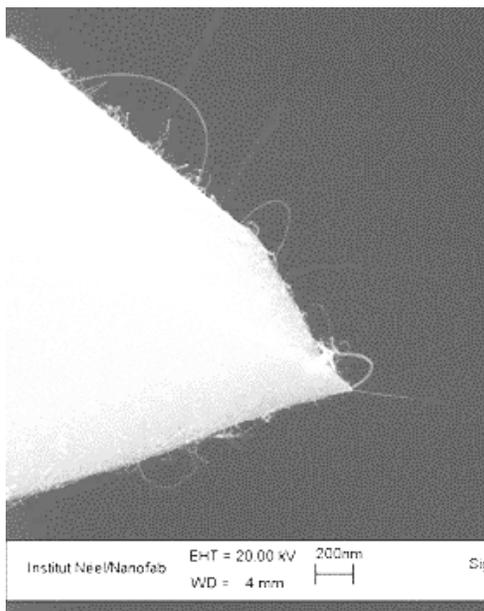


Figure 7.7 : Image MEB de la sonde B. Le levier est de type contact de chez Nanosensors, (fréquence de résonance 23926 Hz à l'air et 6328 Hz dans l'eau, raideur 0.07 N/m). La longueur du nanotube est de 400 nm environ

Nous commençons par une comparaison nanotube/pointe rendue possible par une sonde non traitée, la sonde B présentée dans la [Figure 7.7](#).

La [Figure 7.8a](#) présente des images typiques obtenues avec des sondes non traitées<sup>†††</sup>. Les grandes images (2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ ) révèlent bien les origamis isolés ou doubles, avec de petites marques latérales probablement liées au manque d'agrafe. La hauteur des objets est de 2,4 nm<sup>§§§</sup>. Lorsque l'on zoome, on ne décèle cependant plus de détail, ni de sous structure. La géométrie rectangulaire ainsi que les dimensions de forme de l'origami sont déformées. L'hypothèse la plus probable serait liée à un temps d'interaction entre la sonde et l'origami trop long, ce qui déformerait l'origami. Ce type de résultat a été répété plusieurs fois (14 manipulations).

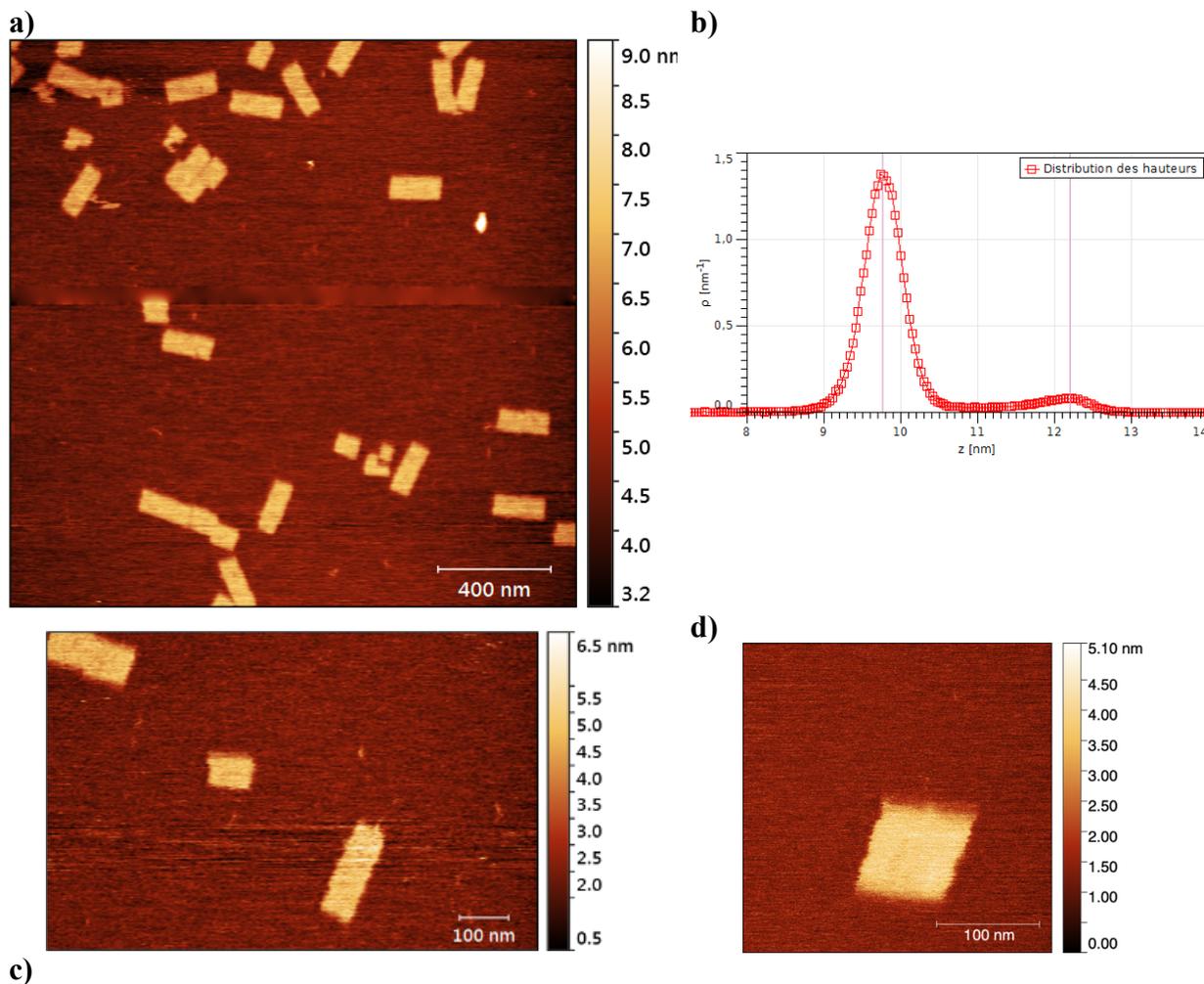


Figure 7.8 : Images de hauteur en mode Peak force dans l'eau (consignes de 400 pN pour a) 210 pN pour c) et 220 pN pour d) avec une sonde à nanotube sans traitement préalable pour mouillage. b) Histogramme de hauteur de l'image a). La hauteur des origamis est 2,4 nm. Dans l'image a) quelques sauts de lignes ont été remplacés par la hauteur moyenne. Avec le zoom (c), les angles et les dimensions de l'origami ne correspondent plus à celles attendues

<sup>†††</sup> Ce résultat est observé durant 14 manipulations avec des sondes non traitées.

<sup>§§§</sup> Les valeurs de toutes les manipulations d'imagerie des origamis d'ADN dans l'eau sont résumées dans l'[annexe 6](#)

Les paragraphes suivants présentent les résultats de trois expériences (sur 14 au total) faites avec des sondes traitées par l'éthylène diamine.

### 7.2.1. Images d'origamis d'ADN par la sonde C traitée

Nous commençons avec la sonde à NTC présentée ci-dessus ([Figure 7.9](#)), soit un nanotube d'environ 200 nm de long sur une pointe pyramidale qui est au bout d'un levier (de longueur moyenne : 300  $\mu\text{m}$ ) d'une puce CSC de MikroMasch® (cette puce comprend trois leviers). Afin d'éviter toute interférence, les deux autres leviers sans nanotube sont cassés sous binoculaire avant utilisation. La fréquence de résonance  $f_{oL}$  de cette sonde mesurée dans l'eau est égale 4404 Hz. Le facteur de qualité est  $Q = 1,9$ .

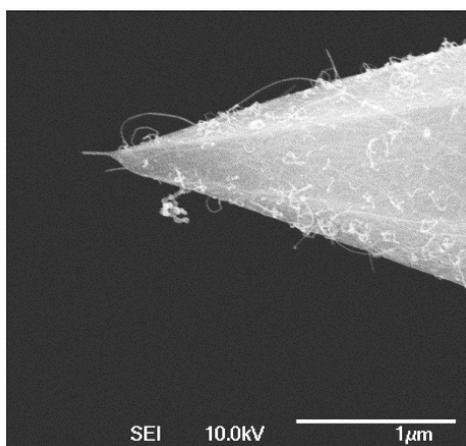


Figure 7.9 : Image MEB de la sonde C avant l'expérience et avant traitement par éthylène diamine. Un nanotube (ou fagot de nanotubes collés) d'environ 200 nm de long dépasse de l'apex

Nous avons commencé l'étude en mode peak-force avec une fréquence de 2 kHz. Dans l'image de 5  $\mu\text{m}$  x 2,5  $\mu\text{m}$  présentée ci-dessous ([Figure 7.10a](#)), les structures rectangulaires des origamis sont bien discernables. Les origamis sont souvent accolés par deux par leur petit côté, comme décrit plus haut (paragraphe 6.3.1). Leurs dimensions typiques sont de 65 nm x 90 nm ou 65 nm x 180 nm et 2,1 nm de hauteur (cf histogramme [Figure 7.10b](#)). Sur chaque image AFM obtenue, nous réalisons systématiquement la mesure des dimensions physiques des origamis d'ADN rectangulaire. Dès lors, le résultat nous donne une statistique de ces paramètres. Un tableau de hauteur, longueur et largeur des origamis d'ADN rectangulaires issus de toutes les manipulations sera montré après. Notons que dans ce tableau, certaines manipulations ne sont pas présentées dans ce manuscrit (cf [Annexe 6](#)).

La [Figure 7.10c](#)) présente une sélection d'une image de 300 nm x 300 nm, centrée sur deux origamis. Peu de détails sont discernables et un morceau d'origami semble manquer.

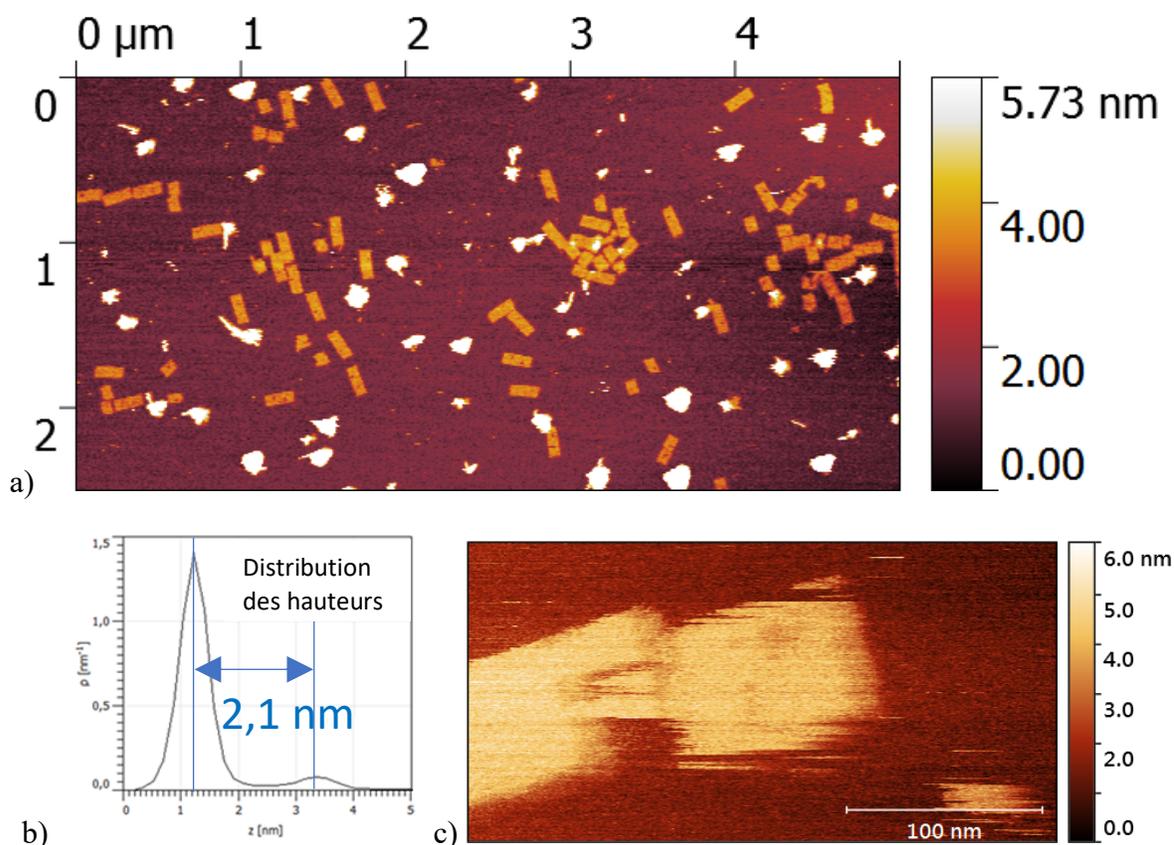


Figure 7.10 : a) Image  $5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$  de hauteur de dépôts d'origamis d'ADN sur mica en mode Peak-force à 2 kHz, consigne 170 pN. b) Distribution de hauteur de l'image a) : la différence de hauteur entre le mica et les origamis est de 2,1 nm. c) Zoom sur une association d'origamis, consigne 70 pN. Aucune sous structure n'est observée.

Pour s'éloigner de la fréquence de résonance du levier, nous avons ensuite baissé la fréquence du mode Peak force à 1 kHz. La [Figure 7.11a](#) ci-dessous présente le résultat de zoom sur d'autres origamis accolés. Cette fois-ci, quelques détails apparaissent avec une légère sous structure. Pour vérifier cela, la transformée de Fourier de l'image est calculée et représentée en [Figure 7.11b](#). Cette transformée n'est pas isotrope, elle présente notamment une paire de taches très piquées (entourées en blanc) provenant de rangées périodiques. Nous les sélectionnons avec le centre intense pour filtrer notre image d). Un début de structuration apparaît avec surtout des rangées diagonales (direction marquée en blanc).

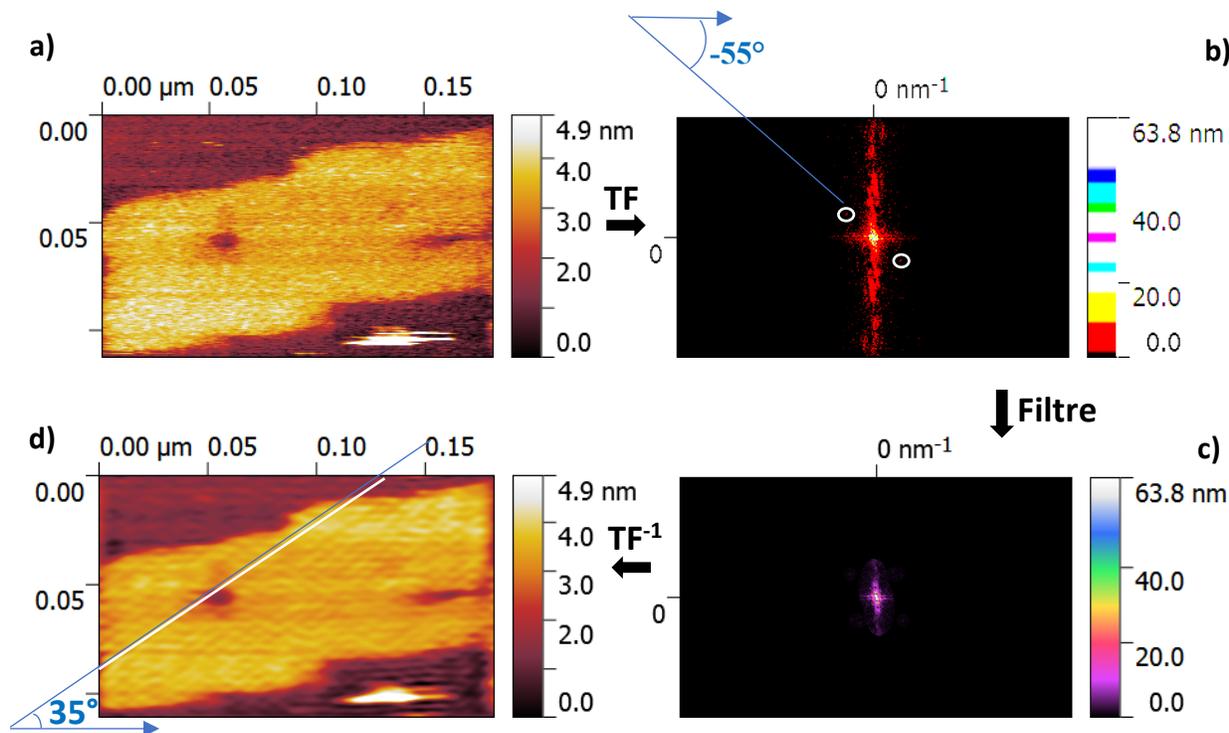


Figure 7.11 : (Les flèches montrent le sens des images consécutives) Image hauteur (consigne 68 pN) avec un peu plus de détails ; b) transformée 2D de Fourier de l'image rognée. Noter la paire de pics entourées dans une direction à  $55^\circ$  par rapport à l'horizontale. c) sélection des fréquences pour filtrer l'image bruitée par transformée de Fourier inverse, d) image filtrée. La paire de pics entourées en blanc (direction à  $-55^\circ$  par rapport à l'horizontale) dans la transformée de Fourier b) provient des rangées (dans la direction à  $-55 + 90 = 35^\circ$  marquée en blanc dans l'image filtrée d)

La transformée de Fourier est l'espace réciproque, on peut en tirer des angles et des périodes : l'angle de la direction reliant la paire de pics est  $-55^\circ$ . La paire de pics provient donc de rangées perpendiculaires dans l'espace réel, soit à  $+35^\circ$ . Dans notre cas, l'origami fait un angle d'environ  $6^\circ$  par rapport à l'horizontale, ce qui donne un angle d'environ  $29^\circ$  entre les rangées périodiques et l'axe long de l'origami.

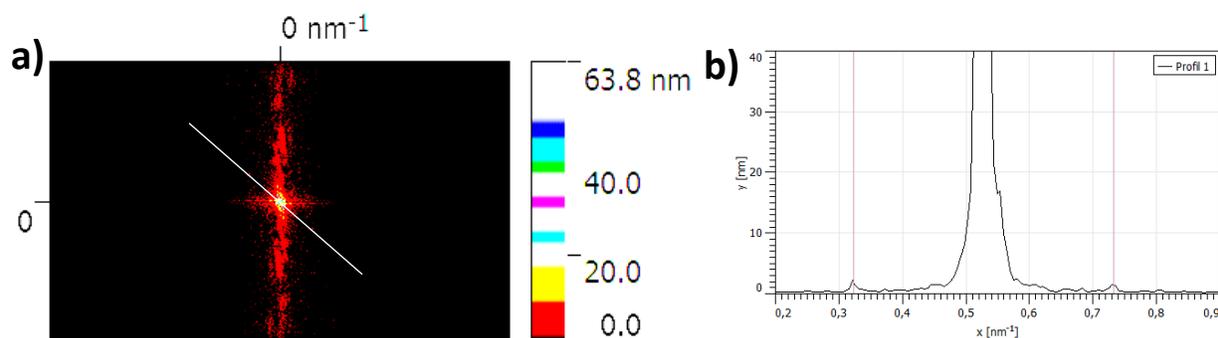


Figure 7.12 : a) Transformée de Fourier de l'image d'origami de la Figure 7.11 avec la section dans la direction de la paire de pics. b) Profil de fréquence extrait à partir de la FFT de l'image (a). A partir de la distance entre deux taches, nous calculons la périodicité entre les rangées observées dans l'origami de la Figure 7.11

En faisant une section sur la ligne comportant les deux pics (Figure 7.12 ci-dessus), on peut évaluer la fréquence spatiale correspondante. Entre les deux taches, on a  $0,4 \text{ nm}^{-1}$ , soit  $2 \times 1/D$ ,  $D$  étant la périodicité dans le réseau réel soit une période spatiale de 5 nm environ.

En conclusion, avec cette sonde C traitée, nous avons dégagé une sous structure dans un origami, dans une direction à  $30^\circ$  du grand axe correspondant à une période de 5 nm, (cf Figure 7.13a). Ce qui revient à 5,8 nm pour la période le long du grand axe à comparer avec 6 nm donnés par Rothemund [1], soit une erreur de 4%. Cependant cette structure n'est pas très marquée, et elle n'est pas symétrique / à cet axe long, ce qui ne correspond pas à la théorie (cf Figure 7.13b).

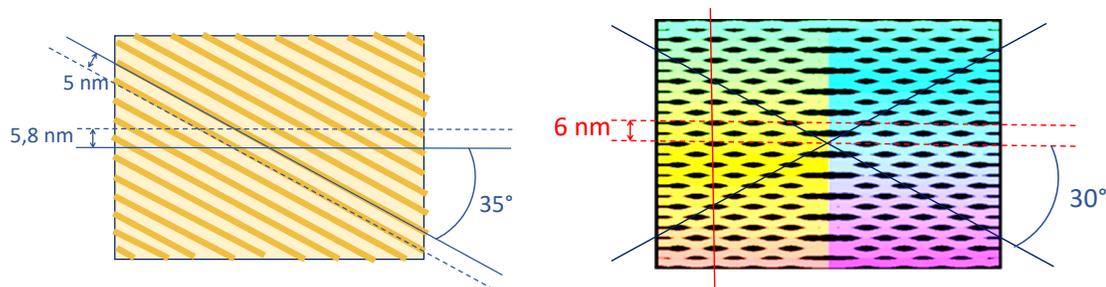


Figure 7.13 : Comparaison de la structure révélée par la Figure 7.11a obtenue avec la sonde C et la structure définie par Rothemund [1] indiquant les creux entre les agrafes qui sont révélés en AFM

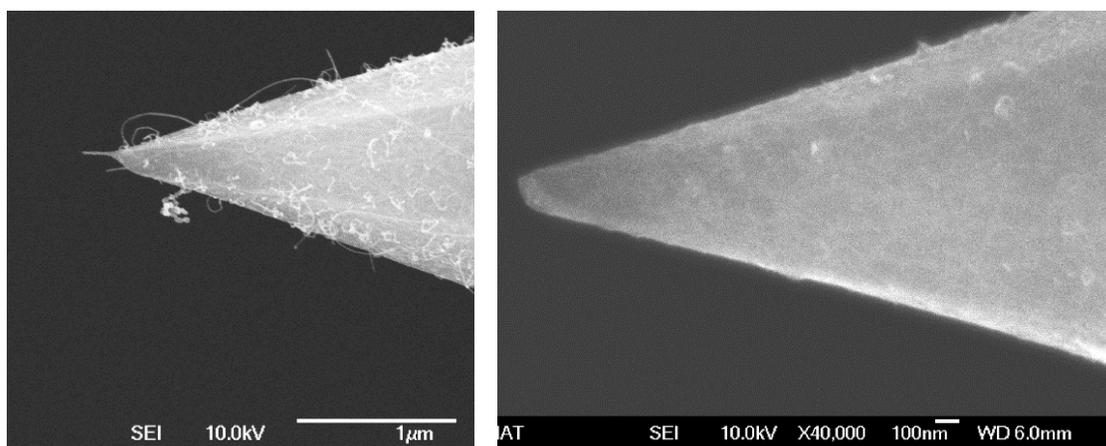


Figure 7.14 : Image MEB de la sonde C avant (gauche) et après (droite) l'expérience

Après chaque manipulation, nous réalisons une observation MEB pour contrôler l'état de la sonde après l'expérience. La Figure 7.14 montre que la sonde n'a plus un seul nanotube dépassant de la pointe et que même l'apex de la pointe est usé. Depuis l'apex jusqu'à une hauteur de 200 à 300nm, la surface de la pointe perd tout contraste lié à la croissance carbonée. Le changement de contraste de la surface de la pointe à son apex peut être dû à un dépôt. Nous ne trouvons aucun NTC dépassant de l'apex. Comme l'apex est usé (aplati), le NTC ne pouvait pas être conservé. Après 7 images et 15 courbes d'approche-retrait, la sonde à NTC n'est plus utilisable.

### 7.2.2. Images d'origamis d'ADN par la sonde D

Le levier de la sonde D est de type contact de Nanosensor® avec une fréquence de résonance  $f_0$  en milieu liquide de 8031 Hz et un facteur de qualité  $Q = 2,4$ . Le traitement par éthylène diamine a été appliqué avant la manipulation. L'image MEB de cette sonde (Figure 7.15 ci-dessous) révèle une sonde à première vue peu adaptée pour la haute résolution avec un diamètre plus grand que celui d'un seul nanotube mono paroi, très probablement dû à un fagot de nanotubes, de 800 nm de long et qui fait un angle de  $29^\circ$  avec l'arête de la pointe dans cette projection. Une particule est collée très près de l'extrémité. Cependant l'agrandissement de l'image laisse espérer un apex plus fin.

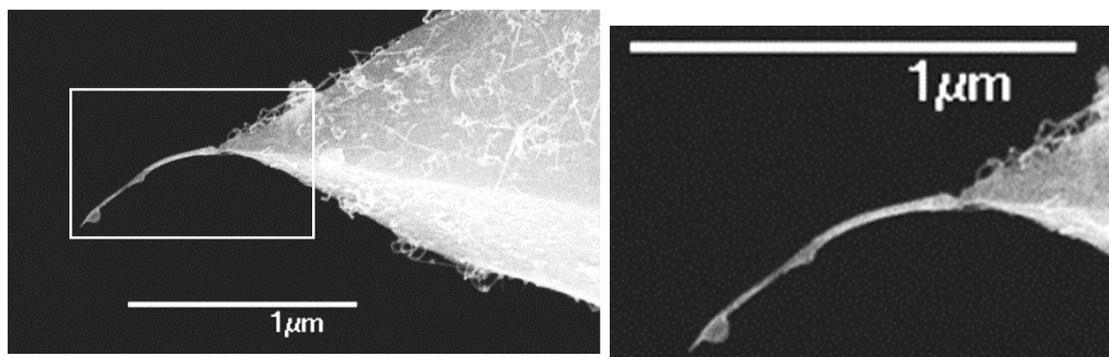


Figure 7.15 : Image MEB de la sonde D avant l'expérience et agrandissement sur la sonde

Sur une zone de 500 nm x 250 nm (image de la Figure 7.16), nous trouvons trois objets dont un origami double (apparié), un isolé, et un origami avec une forme atypique dans une zone avec quelques instabilités. La consigne d'acquisition est de 280 pN avec une fréquence de 1 kHz. Ces trois objets présentent des défauts creux pouvant provenir d'une absence d'agrafes. Plus particulièrement l'origami double correspond aux défauts volontairement créés avec deux lignes asymétriques. Sur les origamis appariés, les creux dus aux agrafes manquantes sont toujours d'un côté différent l'un de l'autre, une particularité liée à l'appariement « tête bêche » des deux côtés Figure 7.16d. La profondeur de ces creux (Figure 7.16c) est évaluée à 0,8 nm. De plus, on distingue également la ligne de séparation entre les deux origamis (flèche).

La distribution de hauteur nous donne l'épaisseur de l'objet égale à 1,9 nm. Cependant, l'image AFM montre la présence d'une deuxième sonde (contraste plus faible décalé sur la gauche) qui interagit avec l'échantillon. Pour cela, la valeur de distribution de hauteur est moins précise.

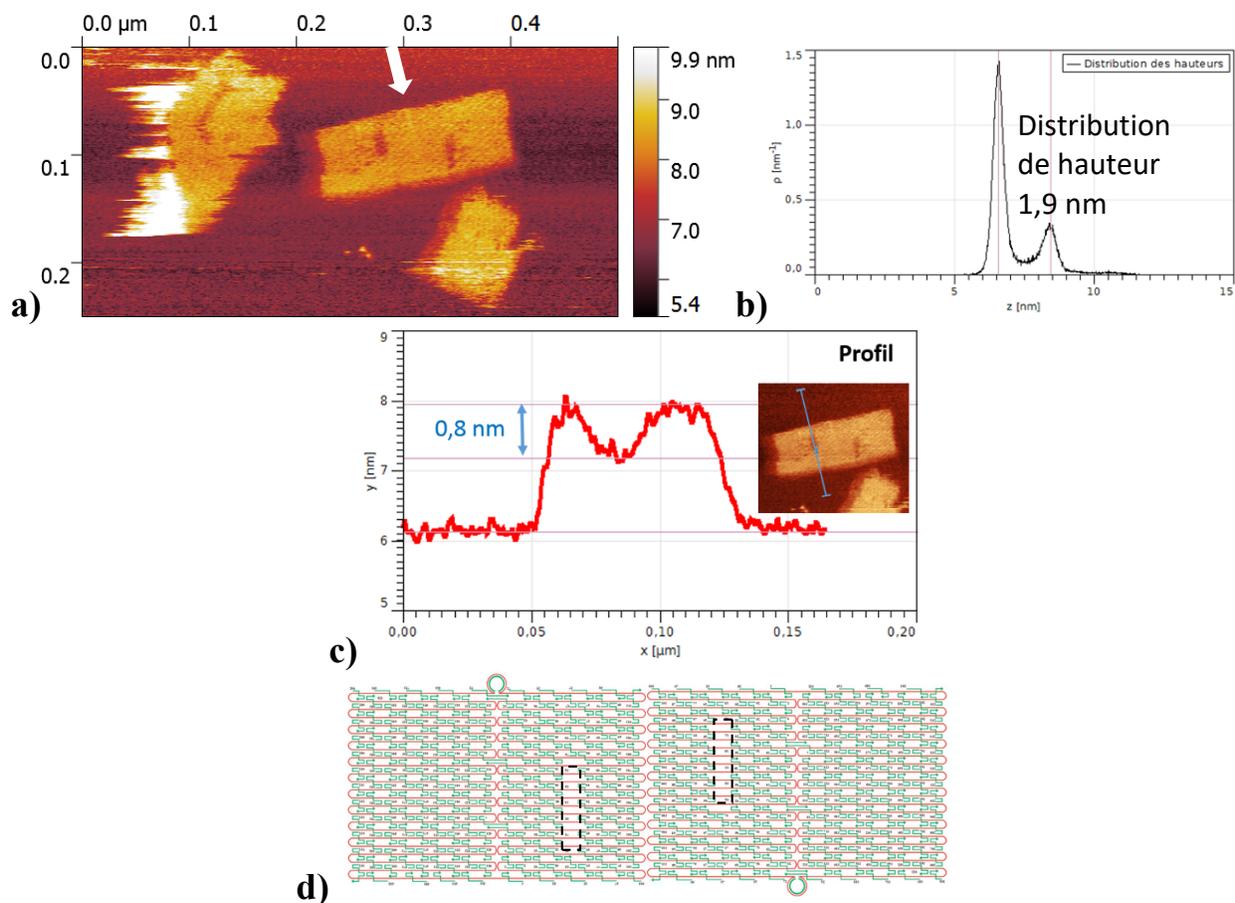


Figure 7.16 : a) Image de hauteur en mode Peak Force (280 pN, 1 kHz, 100 nm) obtenue avec la sonde D montrant la structure moléculaire de l'origami b) distribution de hauteur de cette image c) section de l'origami double selon le petit côté dans le creux : la profondeur du trou est de 0,8 nm. d) Schéma de deux origamis appariés (schéma adapté de [9])

Afin de révéler la périodicité du maillage d'origami d'ADN, nous réalisons l'analyse par transformation de Fourier sur l'origami double de l'image Figure 7.16a. Le résultat de l'analyse est présenté dans la Figure 7.17 ci-dessous :

Sur la Figure 7.16, la flèche sur l'image AFM a) nous montre la frontière où les deux origamis se collent. Le profil (non montré) donne la longueur égale à 181 nm. Cette valeur correspond à deux fois de longueur de 90 nm. La transformée de Fourier de l'image de hauteur de l'origami double (Figure 7.17) montre deux pics associés à  $0,391 \text{ nm}^{-1}$  dans l'espace réciproque dans la direction à  $30^\circ$  par rapport à l'axe long, soit 5,1nm dans cette diagonale, ou 5,9 nm de période sur le petit côté, soit une erreur de 2% par rapport à la période de 6 nm de Rothmund [1]. Par rapport aux résultats obtenus avec la sonde C, les pics de la TF sont plus intenses, et la période et l'angle sont plus proches de ceux attendus. Cela peut être lié à la fréquence de résonance du levier huit fois plus grande que la fréquence d'actionnement du levier en mode peak-force et à la consigne de force plus importante (280 pN au lieu de 70 pN dans l'expérience précédente). Peut-être est-il nécessaire d'appuyer suffisamment sur la surface d'origamis pour révéler les creux entre les brins d'ADN des origamis assemblés par des agrafes.

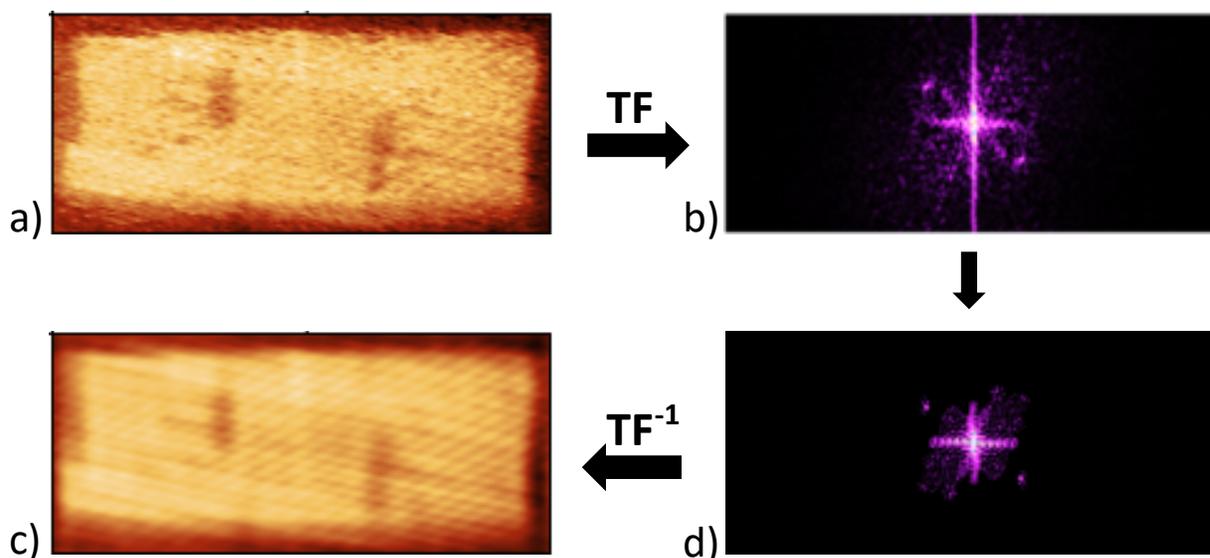


Figure 7.17 : a) Rotation de  $12^\circ$  et zoom sur l'image de hauteur (195 nm x 85 nm) de l'origami double (contraste de 0 à 3 nm). b) Sa transformée de Fourier (TF) révèle deux pics intenses correspondant à une période de 5.1 nm (fréquence spatiale  $0,391 \text{ nm}^{-1}$ ) dans une direction de  $30^\circ$  par rapport au grand côté. Sélection des pics de basses fréquences les plus intenses de la TF. Une deuxième direction moins précise émerge. c) Image filtrée par transformée de Fourier inverse selon la sélection de d)

Par contre, la deuxième période détectée avec des pics moins définis et moins intenses correspond à une période de 4 nm dans une direction de  $10^\circ$  par rapport au grand côté, ce qui ne correspond pas aux valeurs attendues. Cette asymétrie dans les résultats peut être reliée à une deuxième sonde sortant du fagot de nanotubes visualisé dans l'image MEB de la Figure 7.15. Celle-ci crée les images « fantômes » à gauche et un peu en dessous de chaque origami. En effet, l'agrandissement de la Figure 7.16 (Figure 7.18 ci-dessous) montre que les détails sont plus nets dans les parties droite et haute des origamis. Nous avons pris le profil du petit origami isolé de la Figure 7.16 pour évaluer la différence de hauteur et de position de la seconde sonde (Figure 7.18) ci-dessous :

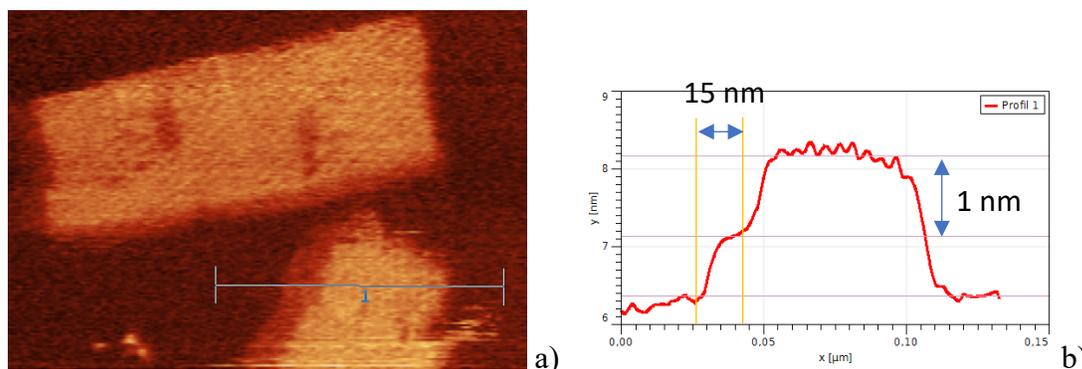


Figure 7.18 : a) Zoom de l'image de la Figure 7.16 sur le haut de l'origami isolé. b) Section de cet origami commençant par l'image « fantôme » de la seconde sonde : les deux images sont décalées de 15nm latéralement et de 1nm verticalement. Zoom sur la sous-structure sur la partie haute

## Conclusion

La Figure 7.19 ci-dessous récapitule les informations que nous avons extraites de l'analyse d'image en hauteur en mode peak-force d'origamis avec la sonde D.

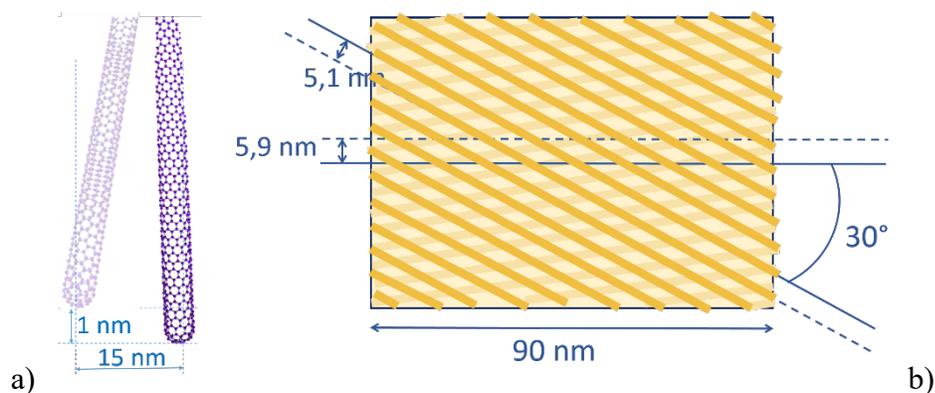


Figure 7.19 : Schémas a) sonde ayant un deuxième nanotube plus haut de 1 nm et décalé latéralement de 15 nm. b) Sous structure révélée avec une direction forte et une période et un angle très proches des valeurs attendues, plus une autre direction moins intense faisant un angle de  $10^\circ$  avec l'axe long et une période de 4 nm

Malgré sa longueur initiale de 800 nm, la sonde D nous a permis d'obtenir des informations sur la sous structure des origamis. Par rapport à la sonde C, la fréquence de résonance du levier en milieu liquide est 8 fois supérieure à la fréquence d'excitation du mode peak-force. De plus, l'assemblage des nanotubes en fagot confère une raideur plus grande, ce qui permet, lorsqu'on exerce une force plus grande, de distinguer les creux entre les brins d'ADN en évitant la courbure de l'extrémité du nanotube. L'inconvénient est que plusieurs NTC peuvent émerger du fagot pour imagier en léger décalé les origamis : il suffit que leur décalage vertical soit inférieur aux 2 nm de hauteur des origamis.

En comparant les images MEB de la sonde D avant et après l'expérience (Figure 7.20), si les nanotubes s'échappant de la pointe ont à nouveau disparu, cette fois-ci, la forme de l'extrémité de la pointe Si n'est pas écrasée. Ceci laisse à supposer que toutes les images ont bien été enregistrées avec un (ou plusieurs) nanotube(s). Ce serait la sortie du ménisque liquide qui aurait arraché ou replié les sondes NTC sur la pointe.

La durée d'utilisation de cette sonde est de 12 images et 5 courbes d'approche-retrait.

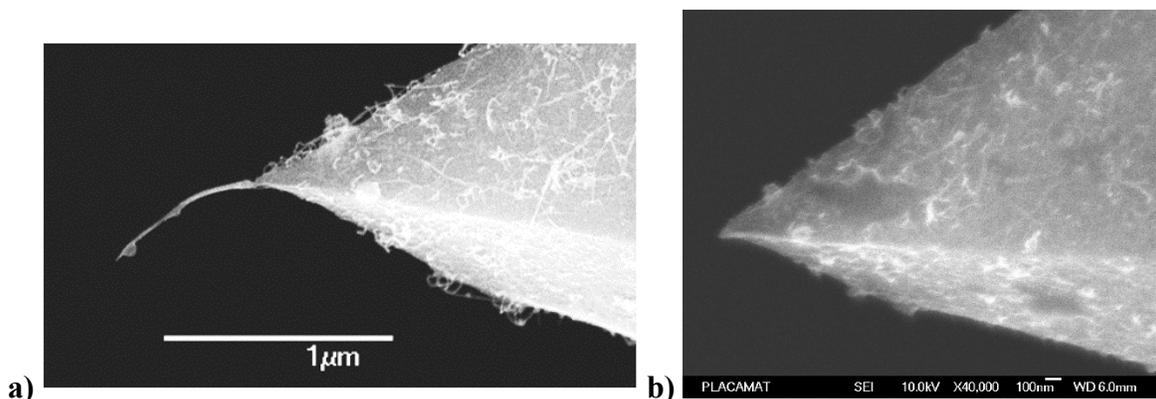


Figure 7.20 : Image MEB de la sonde D avant (a) et après (b) la manipulation

### 7.2.3. Images des origamis d'ADN par la sonde E

Une autre sonde (sonde E) à NTC mono-paroi sur levier de type contact de Nanosensor® a été choisie (fréquence de résonance en milieu liquide  $f_{oL} = 7628$  Hz, facteur de qualité  $Q = 2,3$  ; avec traitement éthylène diamine). La Figure 7.21 montre l'image MEB de l'apex de la sonde avec deux nanotubes qui dépassent. Le nanotube le plus fin est trop long. Il fait plus de  $3,5 \mu\text{m}$ , et son attache ne semble pas solide. A priori, il risque de tomber dès la première approche. Par contre, le nanotube rattaché à l'apex a une longueur d'environ  $1,2 \mu\text{m}$  avec une orientation prolongeant l'arête de la pointe silicium. Étant donné son diamètre, il est peut-être constitué d'un faisceau de plusieurs NTC.

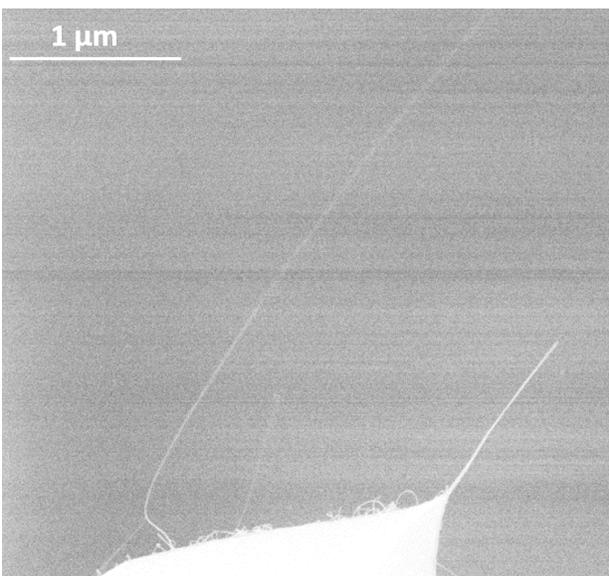


Figure 7.21 : Image MEB de la sonde E. Deux nanotubes parallèles dépassent. Le nanotube le plus long est très flexible, il a peu de chances de traverser le ménisque d'eau. De plus, son attache semble fragile. Nous nous attendons à imager avec le faisceau de nanotubes de  $1,5 \mu\text{m}$  de long émergeant de l'apex.

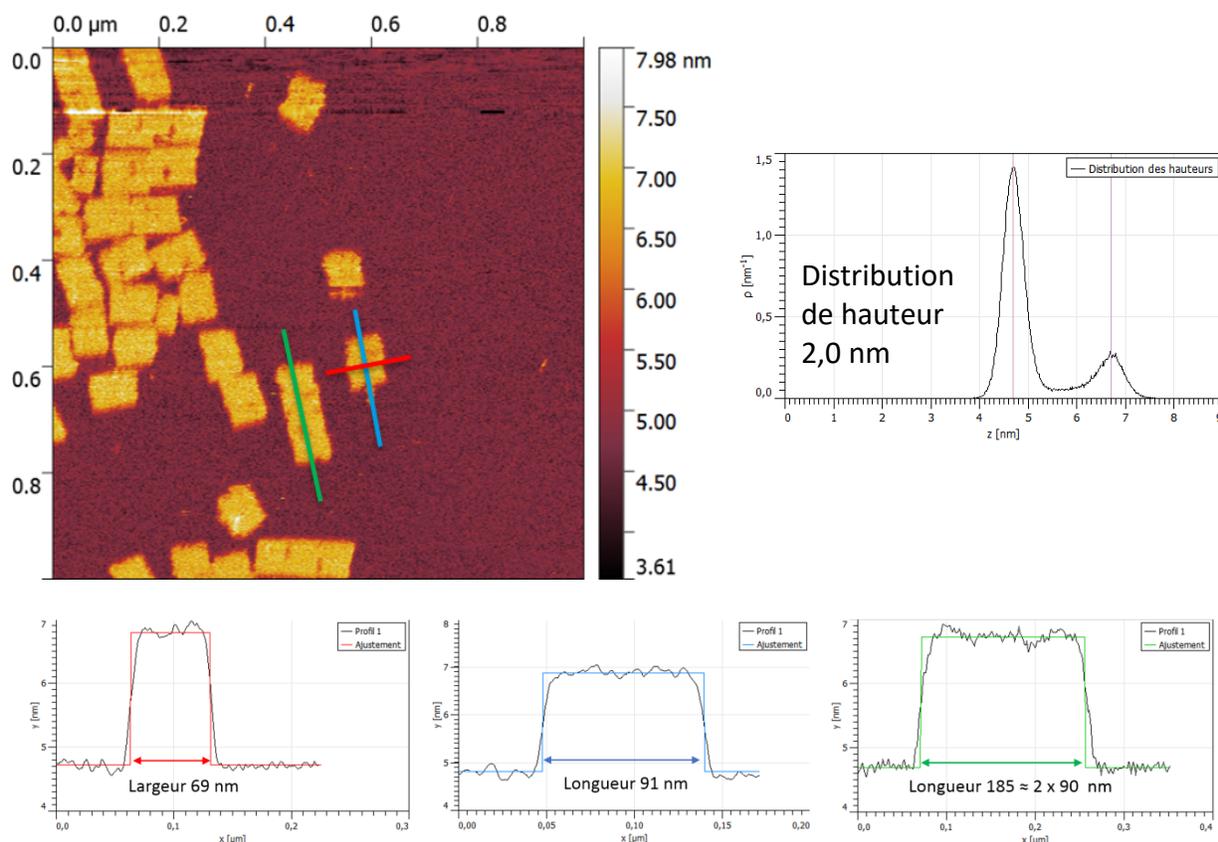


Figure 7.22 : En haut, image AFM  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  (120 pN, 2 kHz) (à gauche), distribution de hauteur de l'image (à droite). En bas, trois profils correspondant aux trois lignes de section (sur 30 pixels), les couleurs sur l'image correspondent aux couleurs des ajustements

La Figure 7.22 présente une image de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  avec 36 origamis dont 7 doubles. Le grand nombre d'origamis permet d'améliorer la statistique de l'histogramme de hauteur : on retrouve 2 nm. Les sections des origamis (traits de couleur dans a) donnent une largeur de 70 nm et une longueur de l'origami égale à 90 nm (Figure 7.22).

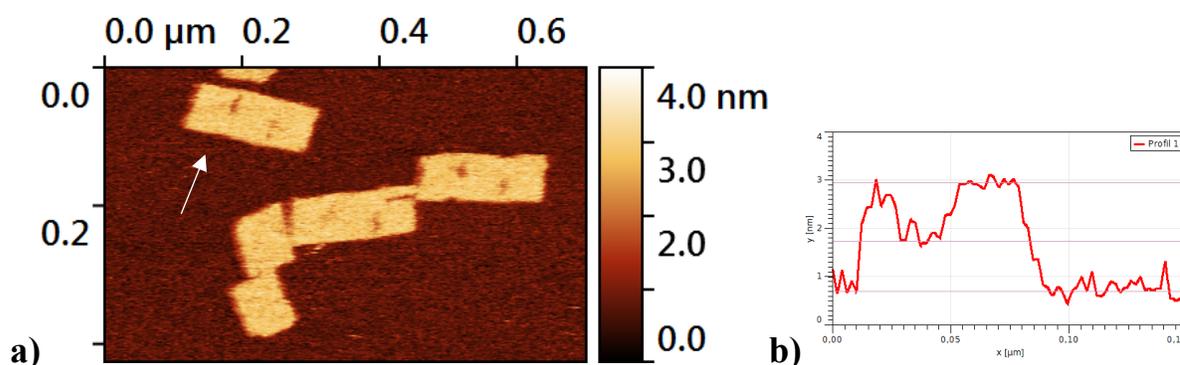


Figure 7.23 : Image de hauteur obtenue avec la sonde E de  $420 \times 700\ \text{nm}$  avec trois origamis doubles et deux isolés. Section selon la direction de la flèche blanche de l'image de hauteur a) : la profondeur du creux est de l'ordre de 1 nm

La profondeur des creux est typiquement entre 0,8 et 1 nm (Figure 7.23) : un exemple est donné dans le profil de hauteur tirée d'une section sur 30 pixels de l'origami double en haut à gauche.

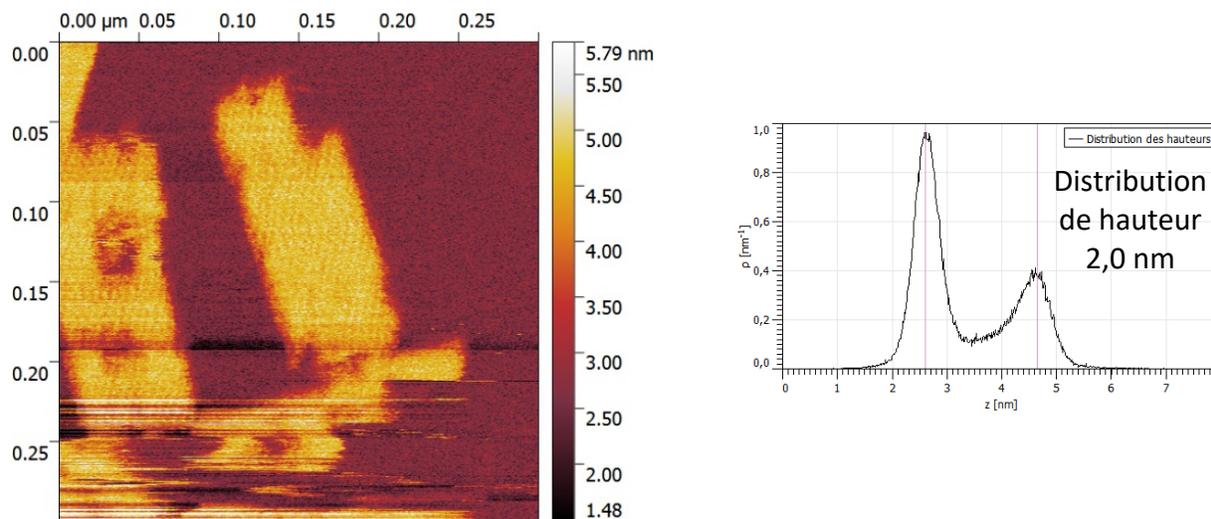


Figure 7.24 : A gauche, l'image AFM de 300 nm x 300 nm (120 pN, 2 kHz, 80 nm). A droite, distribution de hauteur de l'image

Sur l'image AFM de 300 nm x 300 nm (Figure 7.24), une structure ressemblant à un filet maillant est observée. L'épaisseur de l'origami est égale à 2 nm d'après l'analyse de distribution de hauteur.

Nous appliquons l'analyse par transformée de Fourier sur l'image AFM afin de trouver la périodicité de structure « filet maillant » (cf Figure 7.25). La transformée de Fourier met en évidence deux couples de pics symétriques par rapport à l'axe selon le grand côté de symétrie de l'origami (Figure 7.25b). Les signaux dans l'image de transformation de Fourier sont plus intenses que lors des deux expériences précédentes. Par ailleurs, nous observons deux couples de spectre qui correspondent aux deux directions de la structure observée. Tandis que dans les deux expériences précédentes, nous n'observons qu'une direction de la structure.

La périodicité pour chaque direction est égale à 5 nm. Ensuite, nous cherchons la périodicité spatiale en calculant l'angle d'inclinaison de l'objet et le sens de balayage. Le résultat donne la périodicité entre deux « crossover » sur deux lignes différentes égale à 5,7 nm.

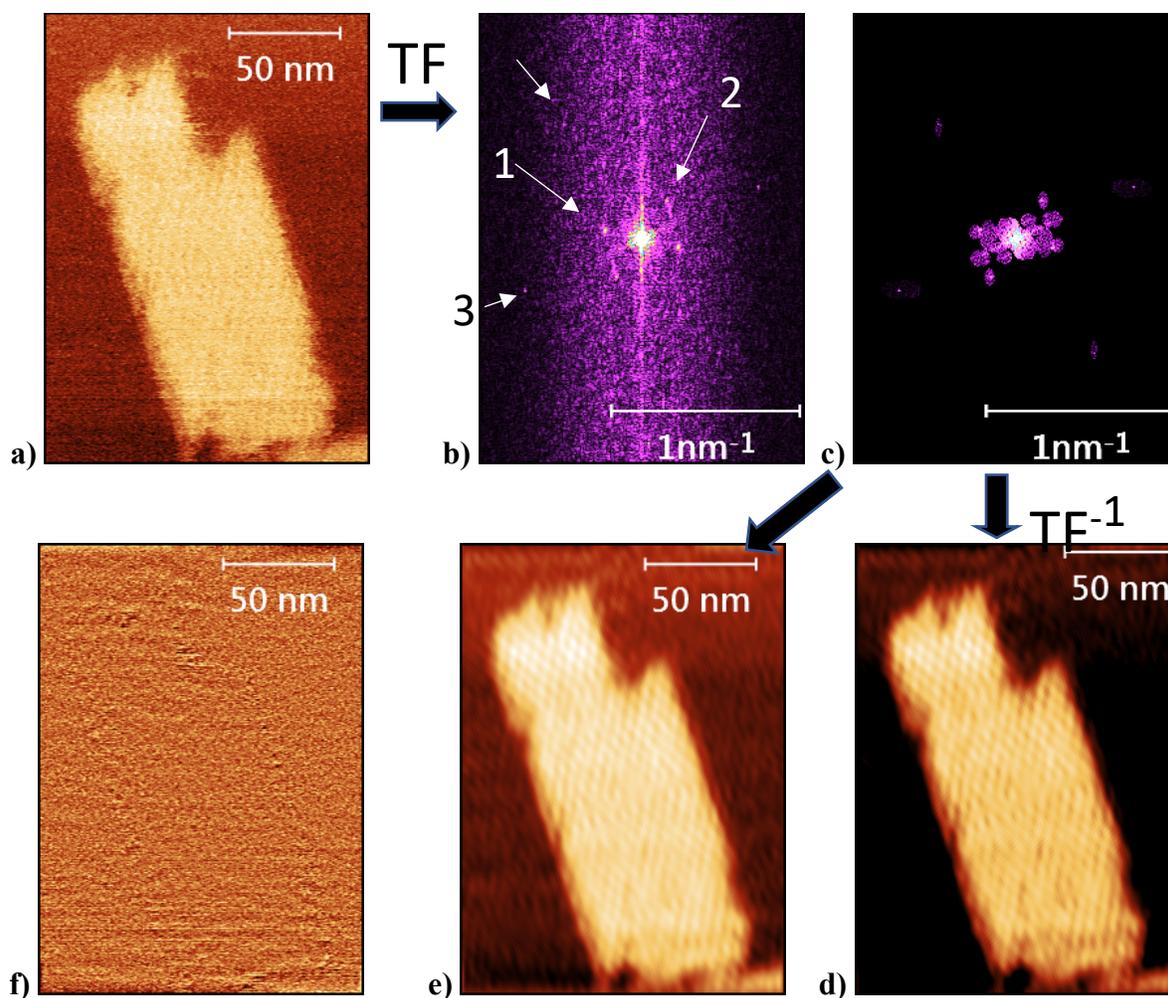


Figure 7.25 : a) Image AFM de 144 nm x 200 nm (120 pN, 2kHz, 80 nm, échelle verticale 0 à 5 nm ), b) transformée de Fourier de a). Les valeurs des périodes correspondant aux pics fléchés sont données dans le tableau 7.1. Le petit côté de l'origami fait un angle de 18° avec l'horizontale, sélection des fréquences spatiales, d) l'image AFM filtrée issue de la TF inversée (échelle 0 à 4,3 nm) puis, pour une meilleure visualisation, même image avec une échelle 2 à 4 nm, enfin, image de la différence entre l'image filtrée et l'image réelle : il ne reste quasiment plus de structure, nous avons conservé l'essentiel des informations

N° du pic noté dans la <a href="#">Figure 7.25b</a>	TF : Espace réciproque		Origami : espace réel		
	Fréquence spatiale TF (nm <sup>-1</sup> )	Angle avec horizontale TF (°)	Période (nm)	Angle avec grand côté origami (°)	Période le long du grand axe (nm)
<b>1</b>	<b>0,396</b>	<b>-10</b>	<b>5,1</b>	<b>-28</b>	<b>5,8</b>
<b>2</b>	<b>0,396</b>	<b>48</b>	<b>5,1</b>	<b>30</b>	<b>5,9</b>
3	1,31	18	1,5	0	1,5
4	1,2	-47	1,7	-65	4

Tableau 7.1 : Tableau des fréquences et directions mesurées sur la transformée de Fourier entre une paire de pics équivalents puis périodes et directions déduites sur l'origami

Sur l'image filtrée (Figure 7.25 d)), nous avons réalisé une coupe de section.

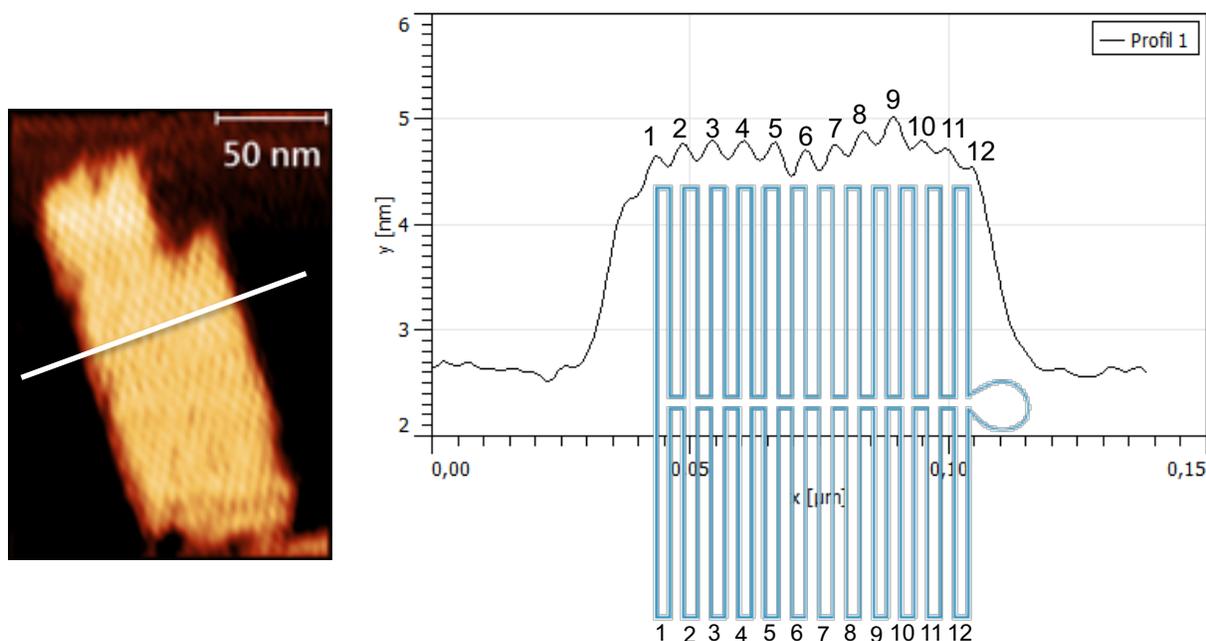


Figure 7.26 : L'image à gauche correspond à la Figure 7.25 d) avec une coupe de section, dont le profil mettant en évidence les 12 plis du brin d'ADN est présenté à droite.

La section de l'origami (Figure 7.26 à gauche) met en évidence 12 pics, qui correspondent aux 12 tours du brin d'ADN formant l'origami rectangulaire.

#### Conclusion :

Il nous a fallu 14 expériences d'imagerie d'origamis dans l'eau pour améliorer étape par étape notre protocole d'utilisation des sondes à mono-paroi : choix de leviers adéquats, mouillage lors d'immersion dans le liquide, consignes d'imagerie. Au final, trois sondes ont révélé des détails structuraux moléculaires avec une périodicité compatible avec la valeur déterminée par Rothmund de 6 nm entre les creux. Une seule sonde présente les périodicités dans les deux directions, alors qu'elle est la plus longue des trois sur l'image MEB initiale. La résolution obtenue n'est pas aussi spectaculaire que celle publiée par Rothmund [1]. Nous soupçonnons deux raisons à cela :

- Une particularité des origamis : pour mettre en évidence ces creux entre brins d'ADN moléculaires, il faut appuyer avec une certaine force, ce qui n'est peut-être pas l'idéal avec les nanotubes qui permettent de caresser les échantillons.
- Les zooms sur un origami isolé semblent déformer les origamis, ce qui suppose une interaction suffisante entre les origamis et le nanotube probablement amplifiée par un temps d'interaction long dû aux zooms (en balayant plus rapidement, on perd en qualité d'image).

L'interaction nanotube/origami fait l'objet du paragraphe suivant.

### 7.3. Interaction sonde à nanotube-origami et mica en milieu liquide

Pour comprendre l'imagerie avec une sonde nanotube dans l'eau, il est intéressant d'étudier la réponse mécanique du nanotube en interaction avec l'échantillon. Nous avons décidé de reprendre la méthodologie utilisée dans le chapitre 6 à l'air (cf partie 6.3.5) avec la sonde E. Nous réalisons une image sélectionnant une zone où nous allons effectuer une série de 60 courbes d'approche-retrait sur une ligne. La distance entre chaque courbe est égale à 10 nm.

La Figure 7.27 ci-dessous présente l'image de la zone initiale.

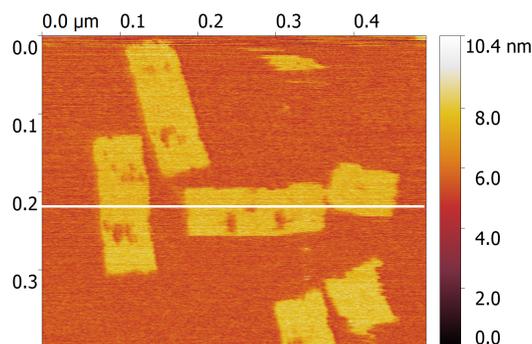


Figure 7.27 : Image de hauteur de départ obtenue en mode Peak Force en milieu liquide avec la sonde D (120 pN, 2 kHz, A = 80 nm). 60 courbes d'approche ont été enregistrées à intervalles réguliers le long de la ligne blanche

Deux exemples de courbes d'approche sont représentés dans la Figure 7.28a) ci-dessous.

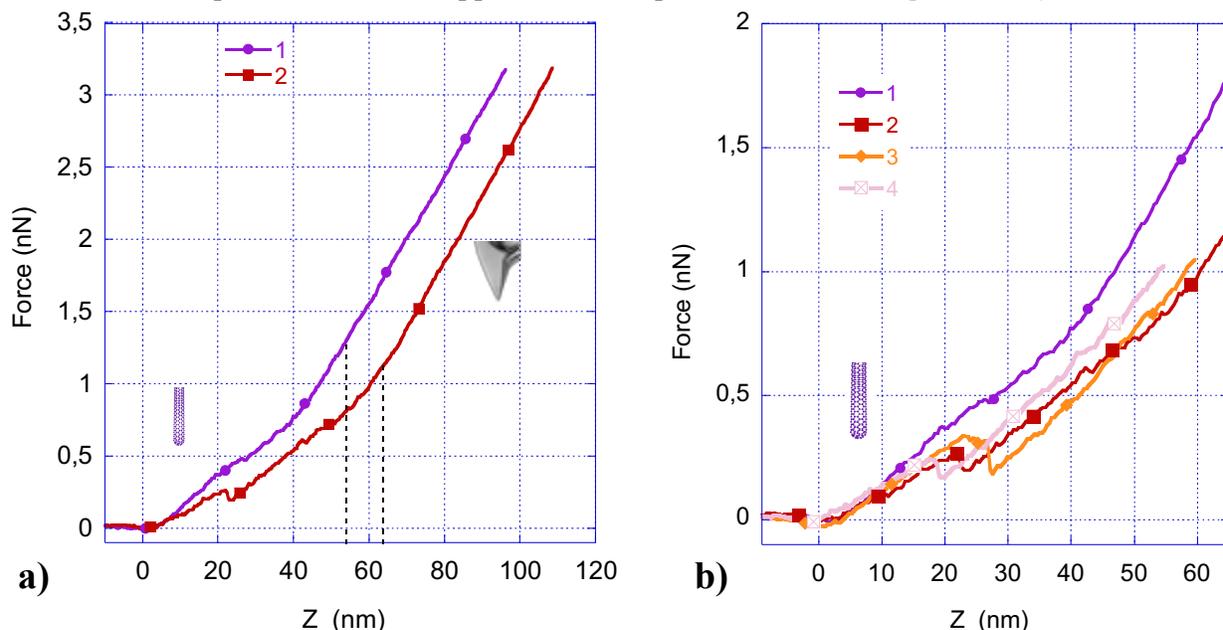


Figure 7.28 : Courbes d'approche enregistrées dans l'eau sur les origamis avec la sonde E : variation de la déflexion du levier en fonction du déplacement du piézo. a) Exemple de deux courbes complètes. Deux types de réponses se distinguent : au début de l'interaction, les pentes sont faibles (entre 0,4 et 0,8

$\text{nN}\cdot\text{nm}^{-1}$ ) et les courbes semblent plus bruitées, alors qu'après une force supérieure à 1 nN, la pente est de  $1,3 \text{ nN}\cdot\text{nm}^{-1}$  et les courbes sont plus droites. Ceci est interprété comme une réponse initiale du nanotube suivie par la réponse de la pointe Si. b) Zoom sur le début de l'interaction pour quatre courbes (les deux précédentes et deux autres). Des petites instabilités se retrouvent sur tous les débuts de courbes, à des positions différentes. Ces instabilités seraient liées à l'interaction NTC/ADN

Nous divisons la réponse de la sonde en deux domaines : au début le nanotube interagit avec l'échantillon : la pente des courbes est faible (entre  $0,4$  et  $0,8 \text{ nN}\cdot\text{nm}^{-1}$ ) et les courbes présentent plusieurs instabilités ; alors qu'après environ 35 nm de déflexion, les réponses deviennent rectilignes avec des pentes de  $1,25$  à  $1,35 \text{ nN}\cdot\text{nm}^{-1}$ . Cette stabilité est reliée à une interaction avec la pointe Si. Comme le levier est plus raide que le nanotube, la pente de la réponse de la pointe Si doit être plus forte.

Dans le graphique b) de la [Figure 7.28](#), nous zoomons sur le début des interactions (donc avec le nanotube) pour quatre courbes différentes enregistrées. La courbe violette (ronds pleins) N°1, présente les plus faibles instabilités alors que les trois autres présentent des sauts de 2 nm typiquement à différentes positions. Les pentes des courbes avant les sauts sont entre 0,4 et 0,6. Après les sauts, leur valeur comprise entre 0,65 et 0,71 se rapproche de celle de la courbe N°1 qui est de 0,65.

Nous attribuons les sauts de 2 nm à des brusques traversées des origamis par la sonde nanotube qui interagit alors avec le mica sous-jacent. Les variations de pente avant/après saut seraient liées à une réponse mécanique plus faible des origamis que du mica. La réponse N°1 est attribuée au mica.

Maintenant que nous avons mis en place une grille d'analyse de la réponse de notre sonde, nous pouvons comparer la série de courbes en nous limitant au début des courbes correspondant au nanotube. Les courbes sont labellisées par un numéro à trois chiffres commençant par le numéro « 092 ».

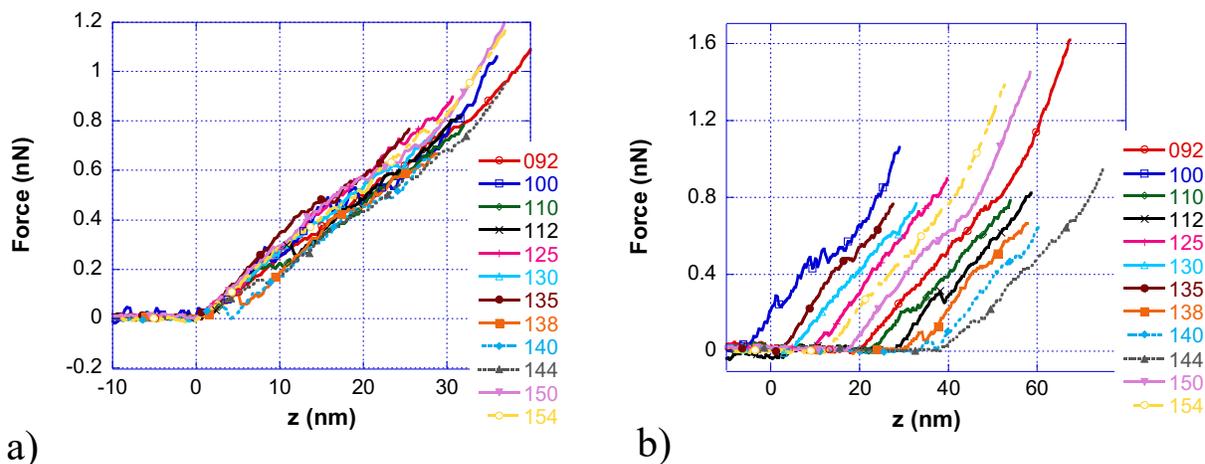


Figure 7.29 : Douze courbes d'approche-retrait expérimentales : variations de la force en fonction du déplacement Z du piézo (courbes aller uniquement). a) Superposition des courbes d'approche pour voir la similarité des réponses et à droite, b), décalage latéral artificiel pour distinguer les particularités. Pour faciliter la visualisation, nous sélectionnons une courbe sur cinq. La courbe 100 (en bleu, première courbe à gauche de b) présente les instabilités les plus fortes

La Figure 7.29 compare une courbe sur 5 parmi les 60 courbes allées en deux versions : superposée (a) et éclatée (b). Dans la version superposée a) ; toutes les courbes sont inscrites dans un fuseau avec une variation quasi linéaire. Avec une pente moyenne de l'ordre de  $0,8 \pm 0,1$ , beaucoup d'entre elles présentent des petits sauts verticaux ou horizontaux de 2 nm maximum. Dans le graphique éclaté (Figure 7.29b), on peut voir que la position de ces sauts varie.

On retrouve les caractéristiques des réponses de la Figure 7.29 :

- Tous les débuts de courbes (interaction attribuée au nanotube) présentent des instabilités dont les plus grandes sont de l'ordre de 2 nm, l'épaisseur des origamis. Ces instabilités sont à des positions variées.
- Pour des déplacements du piézo plus grands (courbes 092, 150 et 154 de Figure 7.29b), la réponse devient plus stable avec une forte pente attribuée à la pointe Si.

Cela confirme notre hypothèse des deux réponses nanotube puis pointe. La valeur correspondante du déplacement Z donne une indication très importante sur la longueur (ou plutôt la projection de la longueur) du nanotube dépassant de la pointe : environ 30 nm, soit une longueur idéale pour imager. Cela explique les images de plus hautes résolutions obtenues auparavant.

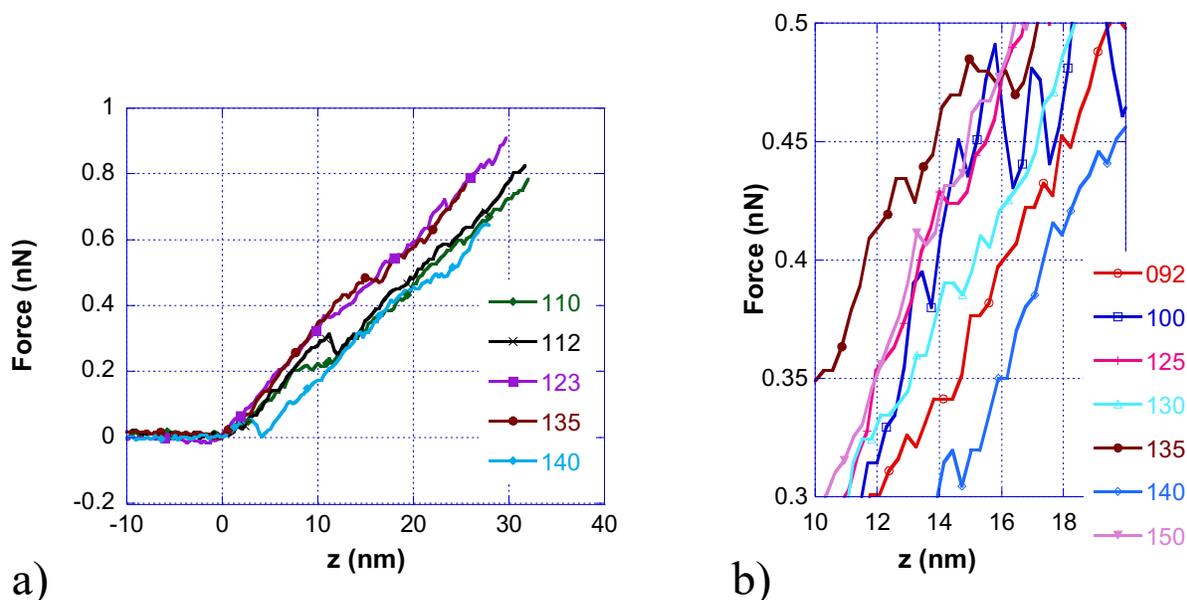


Figure 7.30 : a) Sélection de différents types de courbes : sans saut (123), avec petits sauts horizontaux (110, 135) et avec sauts verticaux (112-140). b) Zoom encore plus fort sur les courbes montrant la variété d'instabilités

La Figure 7.30a) est un agrandissement sur une sélection de courbes : sans saut (courbe 123), avec petits sauts horizontaux (110, 135) et avec sauts verticaux (112-140). Avec le grand nombre de courbes, on trouve une infinité de variations : plusieurs sauts, des sauts plus horizontaux ou plus verticaux, ou transition progressive comme la courbe N°110. L'agrandissement de la Figure 7.30b) montre la grande variabilité des instabilités.

Les sauts des réponses mécaniques pourraient être dus à des défauts structurels de notre sonde, notamment à de multiples extrémités d'un faisceau de nanotubes comme l'image MEB semble

l'indiquer. Mais dans ce cas, les changements devraient toujours être aux mêmes distances. Leur position fluctuante nous fait écarter cette hypothèse.

L'hypothèse que nous retenons est que le nanotube traverse parfois les origamis (saut vertical de 2 nm de haut est égal à la hauteur de l'origami), qu'il glisse parfois latéralement ou qu'un ou plusieurs brins d'ADN glisse(nt) sur lui (sauts latéraux de longueur variée) ou une combinaison des deux, et ce, de façon aléatoire.

Ces multiples variations se produisent sur toute la ligne de courbes enregistrées, dans les zones sur mica ou sur ADN. Il n'est donc pas possible de trouver un critère simple pour différencier les courbes enregistrées sur le mica ou sur un origami.

Malgré toutes ces variations, toutes les courbes rentrent dans le même faisceau général de forme, ce qui indiquerait que la sonde nanotube n'évolue pas sur un total d'une centaine de courbes enregistrées (non montrées) dans toute l'expérience dont plusieurs vont jusqu'à la pointe de silice.

Après la série de courbes, nous réalisons une image AFM sur la même zone de l'image AFM précédente et nous les comparons (Figure 7.31 a) avant l'enregistrement des courbes et b) après).

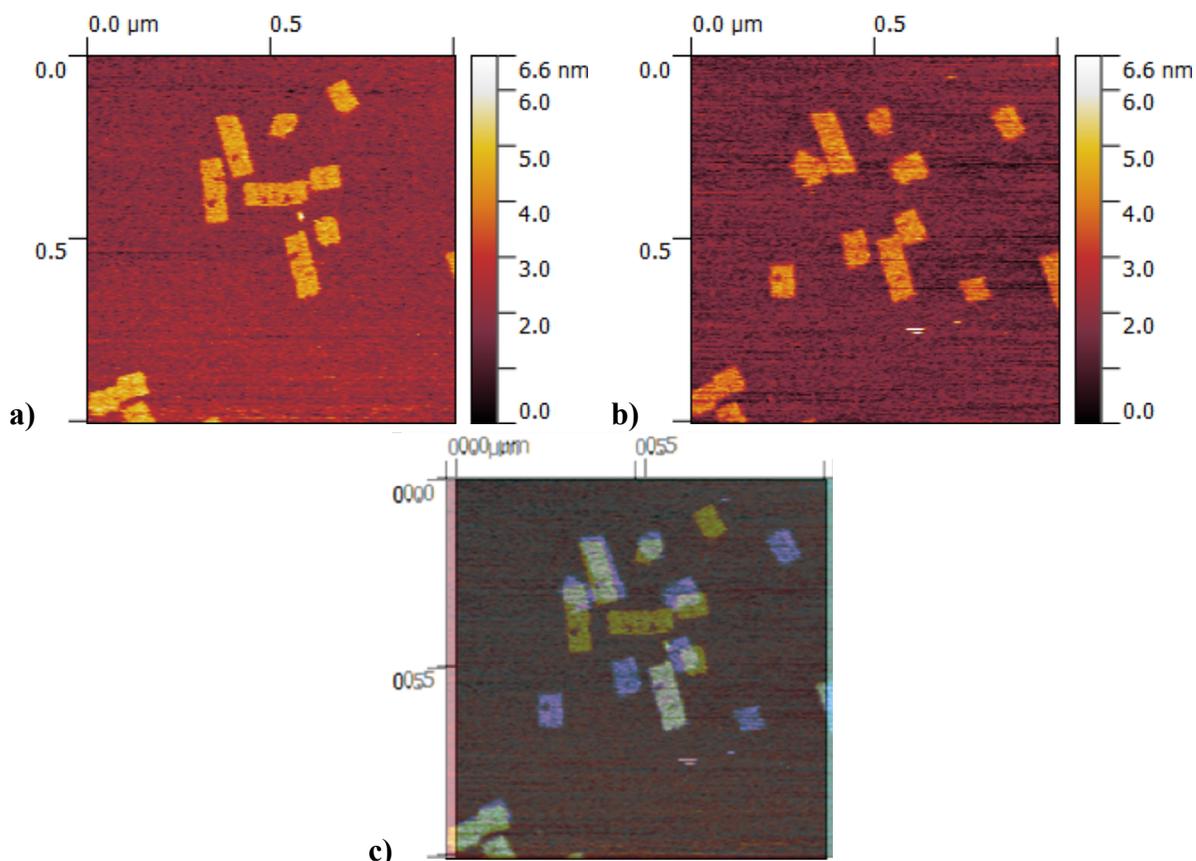


Figure 7.31 : Image hauteur de la zone de Figure 7.27 avant a) (100 pN, 2 kHz, A = 80 nm) et après b) (260 pN, 2 kHz, A = 80 nm) une série de 60 courbes d'approche-retrait. c) Superposition de deux images d'hauteur avant et après la série des courbes. En blanc, les origamis présents sur les images avant et après les courbes ; en jaune kaki, les origamis qui ont disparu et en bleu, les origamis apparus.

La comparaison des deux images de hauteur est surprenante : certains origamis ont disparu et d'autres sont apparus. Pour mieux le discerner, nous présentons en Figure 7.31c), la superposition

des deux images : avant les courbes : image en jaune transparent et après en bleu transparent. Les origamis qui ont disparus restent en jaune comme initialement et ce qui ont apparus se retrouvent bleus. Les objets blancs / gris n'ont pas bougé.

La plupart des origamis disparus sont sur la ligne de la série de courbes. Cela permet d'envisager une interaction nanotube/ADN suffisante pour séparer l'ADN du mica. La plupart des courbes ne semblent pas indiquer un changement brusque, plutôt de petites évolutions mais qui, au final, arrivent à « ôter » tout un origami, qu'il soit apparié ou non. Il n'y a qu'une seule courbe avec de grandes fluctuations (dans la partie normalement avant interaction) présentée dans la Figure 7.32 ci-dessous.

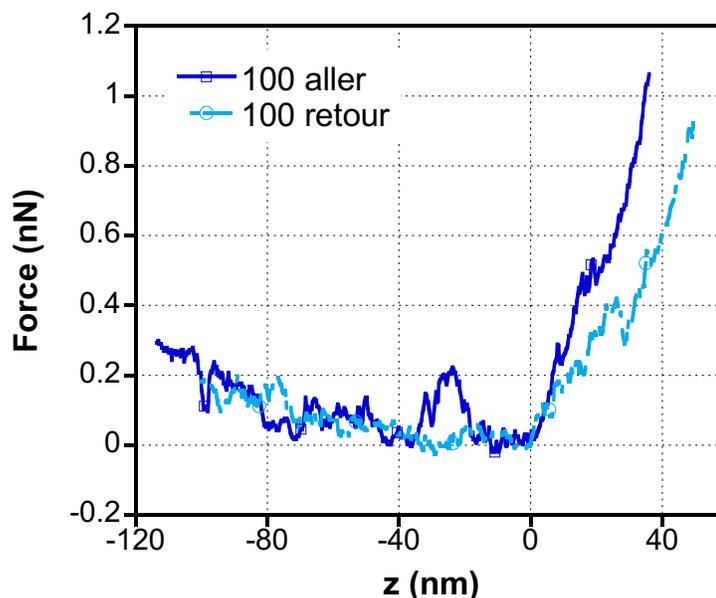


Figure 7.32 : Courbe d'approche-retrait No.100 : une forte instabilité est présente à l'aller et au retour

La disparition des origamis fournit aussi une explication au fait que l'on ne peut distinguer la réponse mécanique du nanotube sur le mica ou sur les origamis : le nanotube pourrait emmener avec lui une partie de l'ADN qui reste pendant l'imagerie du mica. D'où les multiples petits sauts. Dès le premier article [1], Rothmund avait constaté la possibilité d'arracher des agrafes avec la pointe, mais ici, c'est tout l'origami qui disparaît, et même, dans un cas, c'est un origami apparié qui manque alors que son voisin semble intact. Il est difficile d'aller plus loin dans les hypothèses : emmène-t-on uniquement les agrafes, ou une partie du double ou du simple brin ? Comment le nanotube s'en sépare-t-il puisqu'il retourne au même type de réponse et que l'on peut toujours imager ? Où passe l'origami enlevé ? Il serait alors tentant de formuler l'hypothèse que le nanotube le déplace et le dépose. Cependant, les nouveaux origamis de l'image finale peuvent provenir de nouveaux dépôts d'origamis encore en solution.

Enfin, il est surprenant de constater que malgré la destruction évidente de plusieurs origamis, la sonde nanotube conserve sans accident ou instabilité apparente sa capacité à imager. La raison tient peut-être à la petite taille des sauts (< 2 nm). Tout se passe comme si, malgré le déplacement d'origamis, le nanotube n'était pas pollué par l'ADN. Cela ferait du nanotube une sonde autonettoyante.

Finalement, nous avons enregistré 22 images et 88 courbes avec cette sonde E sans aucun changement notable de la sonde, ce qui valide sa résistance.

#### 7.4. Contrôle final de la sonde

Nous comparons ici les images MEB avant et après toutes les expériences (image de haute résolution cf partie 7.2.3, et série des courbes d'approche-retrait cf partie 7.3). N'ayant obtenu aucune trace du nanotube long et fin, nous nous concentrons sur l'apex de la pointe.

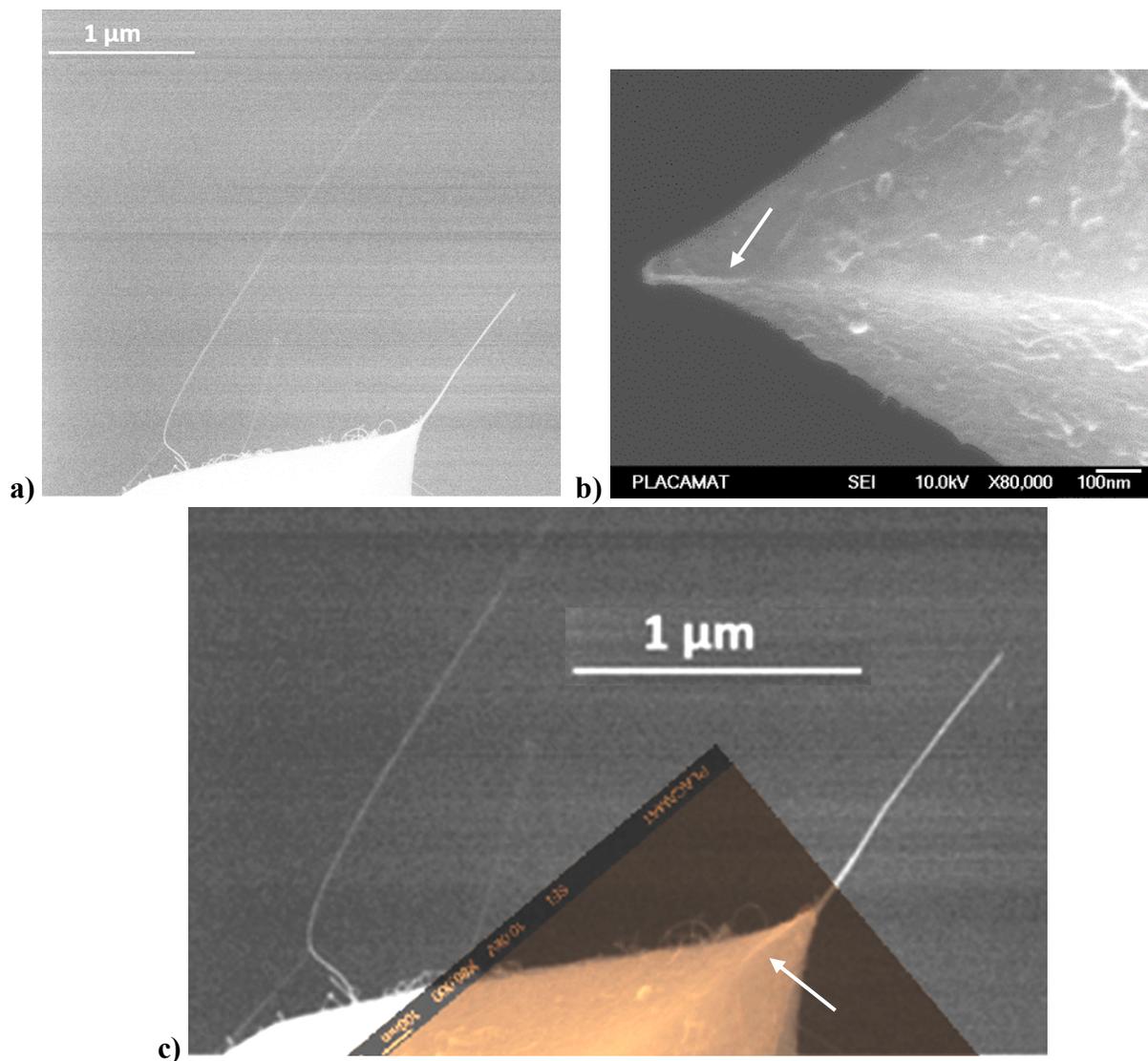


Figure 7.33 : a) Rappel image MEB de la sonde E avant l'expérience. b) Image MEB de la sonde E après la manipulation. La flèche blanche montre la trace de nanotube. c), une superposition de deux images MEB avant (image blanche) et après (image brune) de la sonde E montrant la conservation de plusieurs nanotubes sur les flancs de la pointe.

Après son utilisation, une pointe silicium est usée. Aucun nanotube ne dépasse de la pointe silicium. Cependant, la [Figure 7.33b](#)) montre un nanotube replié sur l'arête entre deux faces de la

pointe. Contrairement aux autres expériences, le nanotube n'est pas tombé. Les forces hydrodynamiques lors de la sortie de la sonde du ménisque d'eau ont juste replié la sonde à nanotube.

À la lumière de ce résultat, il est possible de réanalyser les images MEB finales présentées précédemment. Dans certains cas, notre interprétation d'une perte de NTC pourrait plutôt correspondre à un repliement du NTC qui n'aurait pas été détecté parce que :

- Le NTC est trop fin.
- L'image MEB a été prise dans une seule orientation (le NTC peut-être plié sur une autre face (sonde D)).
- L'apex de la pointe est usé plus loin que l'attache du NTC (sonde C par exemple).

### Conclusion du chapitre 7

Les sondes à NTC nous ont permis d'obtenir des images d'origami d'ADN en mode peak-force en milieu liquide avec une haute résolution. Un prétraitement des sondes par éthylène diamine est nécessaire pour diminuer leur caractère hydrophobe. Nous avons dû nous limiter à des leviers relativement grands, ce qui n'est pas idéal pour limiter les forces hydrodynamiques dans l'eau. Les meilleurs résultats n'ont pas été enregistrés avec les nanotubes les plus courts dans les images MEB initiales. La sonde E avec laquelle la meilleure résolution (avec des périodicités dans les deux directions) a été obtenue était initialement un faisceau de nanotubes de plus d'un micron de long. Elle a finalement révélé une projection de longueur de 35 nm dans les courbes d'approche. Si un nanotube extrêmement court (< 100 nm de long) est idéal, les nombreuses évolutions possibles des nanotubes lors de l'approche ou de l'utilisation, la taille des mono-parois proche de la résolution du MEB (qui fait que l'on risque de ne pas le détecter) limitent le pouvoir prédictif des images MEB des mono-paroi, surtout s'ils sont longs.

Nous venons de montrer que des courbes d'approche retrait peuvent détacher des origamis du mica tout en conservant la capacité des sondes à nanotube à imager. Ces événements se traduisent par de petites instabilités (sauts verticaux ou horizontaux de 2 nm au maximum) sur les courbes d'approche. Ils ne nous permettent pas de distinguer la réponse des NTC sur mica et sur l'ADN des origamis.

L'analyse des courbes d'approche corrobore l'interaction forte entre nanotube et origami lorsque le temps d'interaction est suffisant, c'est-à-dire soit en zoomant sans balayer plus vite, soit en effectuant une courbe d'approche-retrait. Cette interaction forte explique peut-être pourquoi notre résolution n'est pas identique ou meilleure que celle obtenue par Rothmund [1]. Au final, le meilleur test de comparaison serait d'utiliser le même mode AM/Tapping, mode que nous avons écarté car il ne permet pas la modélisation, mais qui limitera le temps d'interaction (typiquement divisé par 10).

La comparaison systématique des images MEB des sondes avant et après montre leur modification avec une disparition des nanotubes sortis des solutions. Dans certains cas, le NTC est tombé lors du balayage. Par contre, la sortie de l'eau vers l'air abîme les sondes NTC. Nous avons interprété cela par une faiblesse de l'attache des NTC sur la pointe lors de la sortie du ménisque d'eau. Le dernier résultat sur la sonde E permet d'envisager un autre scénario, avec les forces hydrodynamiques qui replient les NTC sur les faces des pointes Si. Cela empêche également toute

utilisation consécutive des sondes, mais cela ne remet pas en cause leur attache. Une sonde extrêmement courte et donc plus raide encore pourrait peut-être supporter la sortie du ménisque.

## Références

- [1] P.W.K. Rothmund, Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns, *Nature*. 440 (2006) 297–302. doi:10.1038/nature04586.
- [2] X. Xu, A. Raman, Comparative dynamics of magnetically, acoustically, and Brownian motion driven microcantilevers in liquids, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 034303. doi:10.1063/1.2767202.
- [3] T. Ando, T. Uchihashi, High Speed AFM and imaging of biomolecular processes, in: *Nanoscale Liq. Interfaces - Wetting, Patterning Force Microsc. Mol. Scale*, Pan Stanford : Singapore, 2013: pp. 711–742. doi:10.4032/9789814364485.
- [4] T. Berthold, G. Benstetter, W. Frammelsberger, R. Rodríguez, M. Nafria, Numerical study of hydrodynamic forces for AFM operations in liquid, *Scanning*. 2017 (2017). doi:10.1155/2017/6286595.
- [5] SCANASYST-FLUID - Bruker AFM Probes, (n.d.). <https://www.brukerafmprobes.com/p-3727-scanasyst-fluid.aspx> (accessed October 18, 2018).
- [6] PEAKFORCE-HIRS-F-B - Bruker AFM Probes, (n.d.). <https://www.brukerafmprobes.com/p-3958-peakforce-hirs-f-b.aspx> (accessed October 18, 2018).
- [7] AFM tips qp-HBC - NANOSENSORS, (n.d.). <https://www.nanosensors.com/uniqprobe-heart-beat-cantilever-for-scanasyst-and-peak-force-tapping-qp-hbc> (accessed October 18, 2018).
- [8] R.M. Stevens, C. V. Nguyen, M. Meyyappan, Carbon Nanotube Scanning Probe for Imaging in Aqueous Environment, *IEEE Trans. Nanobioscience*. 3 (2004) 56–60. doi:10.1109/TNB.2004.824275.
- [9] Y. Ke, S. Lindsay, Y. Chang, Y. Liu, H. Yan, Self-assembled water-soluble nucleic acid probe tiles for label-free RNA hybridization assays, *Science* (80-. ). 319 (2008) 180–183. doi:10.1126/science.1150082.

## Conclusions et Perspectives

Les sondes à NTC présentent de nombreux avantages dont l'amélioration de la durée de vie de la sonde et l'aptitude à imager à haute résolution des échantillons dans l'air et l'eau. Leur déploiement industriel à grande échelle est toutefois limité par les contraintes de fabrication (contrôle de l'orientation et de la taille du NTC, faible rendement, coût de production élevé). C'est pourquoi l'analyse des méthodes de synthèse et l'optimisation de leurs paramètres permettra à terme de réduire considérablement ces contraintes.

Malheureusement, bien que l'article fondateur des sondes à NTC date de 1996, les équipes travaillant actuellement sur cette thématique sont peu nombreuses et ce, même à l'échelle mondiale. La fabrication des sondes à NTC a été initiée en France par A-M Bonnot à l'institut Néel en 2007. Toutefois, à l'heure actuelle, le CBMN est, à notre connaissance, le seul laboratoire français à fabriquer des sondes à NTC mono-paroi. Ce travail a permis d'initier, au CBMN, la fabrication de sondes à NTC mono-paroi par la méthode CVD assistée par filament chaud. Nous nous sommes appuyés sur le protocole de fabrication décrit par A-M Bonnot<sup>13</sup> que nous avons quelque peu adapté. Certaines étapes ont par exemple été retirées, telles que l'étape de carburation du filament de tungstène qui précède l'étape de croissance dans le protocole original, les paramètres de croissance ont également été adaptés. Durant ma thèse, nous avons réalisé 10 synthèses sur des wafers de silicium et 41 synthèses sur des pointes AFM commerciales. Nous avons utilisé 10 puces par synthèse, soit 410 puces au total.

La fabrication des sondes par méthode CVD assistée par filament chaud consiste à faire croître un NTC à partir d'un dépôt d'un catalyseur métallique composé principalement de cobalt et dans une moindre mesure de titane. La fabrication comprend ainsi deux étapes : (1) dépôt de films minces de titane et de cobalt par évaporation et (2) synthèse des NTC mono-paroi par la méthode CVD assistée par filament chaud. Nous avons commencé par étalonner l'épaisseur de catalyseur déposé en fonction du temps d'évaporation des métaux sous ultra-vide ce qui nous a permis de contrôler la quantité de catalyseur disponible pour la croissance. Afin d'optimiser la croissance des NTC, nous avons d'une part défini les paramètres de synthèse, et d'autre part, réalisé une étude de ces paramètres sur la croissance des NTC. Pour récapitulatif, les paramètres définis sont :

- 1) concentration du titane dans le catalyseur,
- 2) épaisseur du catalyseur,
- 3) température des différents éléments du réacteur lors de la synthèse (filament de tungstène et substrat de molybdène),
- 4) pression dans le réacteur,
- 5) composition du précurseur (fraction de méthane dans l'hydrogène),
- 6) durée de la synthèse.

Notre étude a consisté à mesurer le rendement de fabrication en fixant tous les paramètres de synthèse à l'exception d'un seul. Pour chacune de ces synthèses, la qualité de la sonde produite (longueur, diamètre et orientation du NTC) a été déterminée par microscopie électronique à balayage.

---

<sup>13</sup> A.-M. Bonnot, F. Gay, P.H. Perrier, Procédé de croissance d'un nanotube de carbone sur pointe nanométrique, 2008. <https://encrypted.google.com/patents/EP2125616A2?cl=fr>

Nos observations sous microscopie électronique démontrent une variation dans la morphologie des sondes à NTC tant sur la longueur, que sur la nature de la sonde (un seul NTC ou un faisceau de NTC, NTC bouclé). Ces différences impactent l'interprétation de la réponse mécanique des sondes à NTC mono-paroi.

Les conditions optimales déterminées pour notre appareillage dans ce travail sont récapitulées dans le tableau suivant :

Épaisseur de film mince Ti - Co	8 nm	
Pression dans l'enceinte	60 mbar	
Recuit sous H <sub>2</sub> (monter T <sub>sub</sub> en palier)	T <sub>sub</sub> = 350 à 400°C	Temps = 1800 s
Croissance sous mélange CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> (11-100 sccm)	T <sub>sub</sub> = 800°C	Temps = 1200 s
	T <sub>fil</sub> = 1950°C	
Résultat	Sonde NTC = 30%	
	NTC bouclé et NTC mal orienté = 30%	
	Sans NTC = 40%	

Durant nos expériences, quelques paramètres nous ont paru essentiels :

- La présence de nanoparticules est primordiale à l'obtention des NTC. Toutefois, pour des paramètres de dépôt identiques, l'épaisseur de catalyseur déposée sur les pointes est différente de celle déposée sur le wafer Si du fait d'une différence de géométrie. Par conséquent, la quantité de catalyseur doit être ajustée en fonction de la géométrie du support de synthèse (wafer ou pointes AFM).
- L'ajout d'une petite quantité de titane dans la composition du catalyseur permet d'augmenter la quantité de NTC, et donc la probabilité d'obtenir, à la fin de la synthèse, un NTC à l'apex de la pointe Si.
- Afin d'obtenir des NTC mono-paroi, une augmentation rapide de température (environ 120 secondes pour atteindre 800°C) lors de la phase de croissance est nécessaire.

Au total, environ 80 sondes à NTC mono-paroi respectant nos critères de qualité ont été fabriquées durant cette thèse. Pour comprendre la réponse mécanique de ces sondes, nous avons cherché à analyser leurs interactions avec la surface d'un échantillon étalon, une surface de graphite pyrolytique hautement orienté (Highly oriented pyrolytic graphite), imagée dans l'air. L'analyse est réalisée par interprétation des courbes d'approche-retrait (CAR) (décalage en fréquence versus déplacement du piézo en mode FM-AFM, ou force versus déplacement du piézo en mode Peak-Force). La réponse des sondes à NTC mono-paroi, déduite à partir des CAR, est complexe mais elle nous apporte des résultats originaux. L'analyse des CAR nous a permis

- 1) d'approfondir notre compréhension du comportement de la sonde à NTC mono-paroi en contact avec une surface d'un échantillon,
- 2) de comptabiliser le nombre de NTC sur l'apex de la pointe Si,
- 3) d'identifier la nature géométrique de la sonde à NTC (NTC bouclé ou rectiligne),
- 4) de sélectionner les paramètres d'imagerie.

Les CAR mettent en évidence des phases distinctes d'interaction NTC-surface correspondant

à des états d'interaction successifs modélisés lors de la thèse de C. Bernard<sup>14</sup>. Nous avons constaté que tout au long de l'interaction NTC-surface, le décalage en fréquence des sondes à NTC mono-paroi est moins important que dans le cas des sondes Si ou à NTC multi-paroi, et nous avons interprété ce résultat comme étant dû à la grande flexibilité des NTC mono-paroi. Par ailleurs, les CAR de certaines sondes à NTC présentaient des structures répétitives que nous avons interprétées comme provenant de la croissance, par enchevêtrement, de plus d'un NTC à l'apex de la pointe. Nous avons déduit par exemple via l'analyse de la CAR d'une sonde à NTC que celle-ci comprenait trois NTC enchevêtrés et une boucle. La boucle avait préalablement été observée par microscopie électronique, toutefois sans pouvoir distinguer l'enchevêtrement des NTC. Nous constatons que les sondes à NTC sont parfois constituées d'un faisceau de NTC de très faible diamètre que nous ne pouvons pas observer sous microscopie électronique. Malgré les interprétations présentées dans cette thèse, la réponse mécanique des sondes à NTC mono-paroi reste complexe bien que certains schémas semblent récurrents. La réponse mécanique dépend de la nature et de la morphologie des NTC, à l'apex de la pointe, qui ne sont pas à l'heure actuelle parfaitement contrôlables. Ces variations empêchent la démocratisation des sondes à NTC mono-paroi qui demeurent encore un outil réservé aux chercheurs.

Dans une troisième étape de la thèse, les sondes à NTC ont été utilisées pour imager des origamis d'ADN rectangulaires dans l'air et dans l'eau.

Lors de l'imagerie dans l'air, nous avons été attentifs à la préservation de l'échantillon par la sonde à NTC. Nous n'avons pas constatés de dommage sur l'origami imagé avec la sonde à NTC après une dizaine de scans successifs en mode dynamique FM-AFM. L'imagerie avec la pointe Si générerait des dommages après seulement trois scans successifs, et ce, sur plusieurs origamis imagés. Avec la sonde à NTC, nous avons distingué sans ambiguïté les deux natures de surface de l'échantillon, le substrat en mica et l'origami. Nous avons ainsi cartographié la jonction de ces deux matériaux. Toutefois, l'enregistrement de CAR complètes, jusqu'à situation de contact permanent du NTC, détériore les origamis.

L'imagerie dans l'eau a demandé une étape de préparation supplémentaire du fait des difficultés rencontrées d'immersion du NTC dans l'eau. En effet, du carbone amorphe se dépose sur le NTC et sur toute la puce AFM lors de la synthèse, rendant ainsi la sonde hydrophobe. Cette hydrophobicité générerait une couche d'air autour du levier immergé, empêchant le laser d'être réfléchi dans la direction de la photodiode. Le traitement des sondes à NTC avec de l'éthylène diamine a permis de résoudre ce problème d'hydrophobicité de la pointe. Une fois ces réglages effectués, nous avons vérifié que l'échantillon était préservé lors de l'imagerie dans l'eau en réalisant plusieurs acquisitions successives d'un même origami, et en vérifiant que sa géométrie n'évoluait pas au fil des scans.

L'imagerie des origamis d'ADN dans l'eau avec des sondes à NTC nous a offert une visualisation du réseau périodique des origamis, impossible dans l'air. La période du réseau des origamis mesurée (5,8 nm) diffère de seulement 3% de celle reportée (6 nm) dans l'article original<sup>15</sup> utilisant une sonde Si. Toutefois, dans ce travail, la finesse de la sonde à NTC apportait plus de détails structurels de l'origami que la sonde Si. Cependant, lors de l'imagerie dans l'eau, nous avons rencontré des difficultés à cartographier la jonction mica-orgami. Il est possible que des signaux parasites dûs au milieu aqueux ne permettent pas d'obtenir un rapport signal/bruit suffisant pour

---

<sup>14</sup> Thèse C. Bernard, 2007, Université Bordeaux

<sup>15</sup> P.W.K. Rothmund ; 2006 ; Nature, 440, 297–302.

distinguer le substrat. Lors de la sortie de la sonde à NTC du ménisque, les risques sont :

- 1) un détachement du NTC de la pointe du fait que l'interaction eau-NTC peut devenir plus importante que l'attache van der Waals entre le NTC et la pointe,
- 2) un repliement du NTC sur la pointe Si.

Certaines sondes à NTC ont démontré une bonne résistance durant nos expériences, par exemple plus de 300 courbes et 50 images enregistrées dans l'air pour l'une des sondes ; ou 87 courbes et 22 images enregistrées dans l'eau pour une autre sonde.

Sur toutes les expériences, nous avons constaté que la longueur et la rigidité du NTC utilisé sont les deux paramètres les plus importants. Ces deux paramètres influencent directement les conditions d'imagerie. Plus la sonde à NTC est rigide, plus l'utilisation est facile car la sonde est proche d'une pointe conventionnelle. La présence d'un faisceau de plusieurs NTC ne gêne pas l'imagerie à haute résolution ; il renforce la rigidité de la sonde tout en préservant un faible diamètre. Par ailleurs, les CAR permettent d'une part d'adapter le NTC pour optimiser la résolution de l'imagerie, par exemple en le raccourcissant, et d'autre part de suivre l'évolution de la sonde.

Ce travail représente une première étape pour la fabrication de sondes à NTC au CBMN. Le protocole appliqué permet de synthétiser des NTC sur toute la surface de la pointe pyramidale. Néanmoins, il peut être particulièrement difficile d'obtenir une croissance d'un NTC au-delà de l'apex de la pointe Si. En effet, les NTC ont tendance à couvrir la surface de la pointe sans parvenir à s'en "échapper". C'est principalement l'orientation du NTC à l'apex de la pointe qui limite le rendement de fabrication des sondes à NTC. Les futurs développements devront se focaliser sur le contrôle de l'orientation d'un NTC à l'apex de la pointe silicium. Afin d'y parvenir, la méthode de synthèse plasma enhanced CVD pourrait permettre de guider la croissance de NTC verticalement alignés. En effet, cette méthode est utilisée pour obtenir des forêts de nanotubes orientés. C'est la présence d'un champ électrique intégré dans le réacteur CVD qui permet la synthèse de NTC verticalement alignés. Il serait intéressant d'étudier comment notre réacteur HFCVD pourrait être adapté en ce sens. Par ailleurs, nous n'avons pas tenté de fabriquer des sondes à NTC mono-paroi par la méthode CVD classique comme proposé par Edgeworth<sup>16</sup>, où de l'éthylène est utilisé comme précurseur. Le filament chaud impacte avant tout la décomposition du précurseur. Il serait intéressant de comparer les résultats de ces deux méthodes. Il est possible que la nature des NTC en soit affectée (mono-paroi, bi-paroi, multi-paroi).

Le NTC est maintenu sur la pointe Si par interaction de van der Waals. Nous l'avons vu, lors du retrait de l'eau de la sonde à NTC, un détachement du NTC peut être provoqué. Afin de renforcer l'attache NTC-pointe, l'ajout d'une couche de métal par technique FIB (Focused Ion Beam) à l'interface NTC-Silicium peut être envisagé. Le choix du métal devra être fait afin de préserver la sonde mais aussi l'échantillon en cas de contact pointe Si-échantillon.

Ce travail s'appuie sur un système AFM du fabricant Bruker. Nous ne maîtrisons pas les algorithmes de reconstruction du logiciel d'acquisition qui peuvent intégrer la taille et la forme par défaut de la pointe Si. Aussi, en utilisant une sonde dont la géométrie est un peu atypique, il est possible que la reconstruction ne soit pas la plus optimale possible.

Le modèle d'interaction entre une sonde à NTC et la surface d'un échantillon considère

---

<sup>16</sup> JD.Edgeworth et al. ; 2010 ; Nanotechnology, Volume 21, Number 10

l'interaction d'un NTC unique. En pratique, il se peut que l'objet synthétisé sur l'apex de la pointe soit plus complexe (enchevêtrement, NTC bouclé). Il serait intéressant d'adapter le modèle existant afin de prendre en compte cette réalité et de permettre une meilleure interprétation des CAR.

Lors de ce travail, nous nous sommes concentrés sur un échantillon biologique de référence, des origamis d'ADN. Il est possible de fonctionnaliser le NTC afin de l'utiliser pour identifier et cartographier, sur des matériaux biologiques, des éléments spécifiques tels que des séquences d'ADN précises ou des protéines. Dans le futur, et en parallèle des échantillons biologiques, il serait intéressant de tester la résistance des sondes à NTC sur des échantillons minéraux, tels que du diamant (structure cristalline), du verre (solide amorphe). En effet, c'est peut-être sur ce type de matériaux que les sondes à NTC, du fait de leur résistance, pourraient avoir l'impact le plus immédiat.

# **Annexes**

## Annexe 1 : Description du système de dépôt de couche mince de cobalt et titane par évaporation sous ultravide

Notre système de dépôt de film mince est présenté [figure A1.1](#)

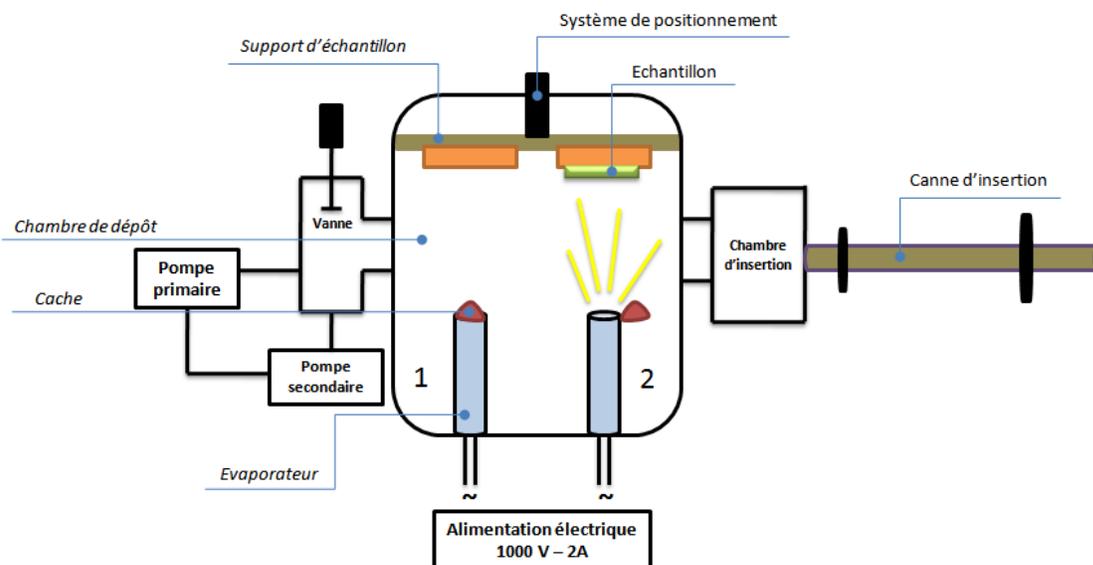


Figure A1.1: Schéma du système d'évaporation sous vide, (1) état fermé du creuset, (2) état d'évaporation

L'enceinte de déposition est en inox. L'intérieur de l'enceinte contient :

- Deux évaporateurs EFM4 Scienta Omicron (Evaporator integrated Flux Monitor)
- Un support d'échantillon rotatif

L'extérieur de chambre de dépôt contient :

- Une canne d'insertion de l'échantillon
- Un sas de vide primaire
- Une pompe primaire
- Une pompe secondaire turbomoléculaire
- Un thermostat de refroidissement
- L'alimentation et le contrôleur de l'évaporateur

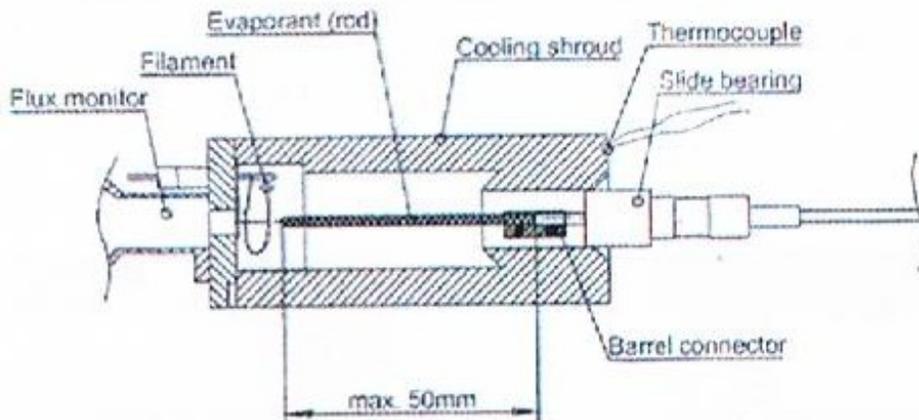


Figure A1.2: Schéma de l'évaporateur EFM4 (source : manuel d'utilisation du fabricant)

Un wafer silicium (en vert sur la [figure A1.1](#)) est collé sur un substrat en aluminium (en orange sur la [figure A1.1](#)). Il est d'abord installé dans la chambre d'insertion. Ce sas est mis sous vide primaire afin d'éviter que des saletés n'entrent dans l'enceinte de dépôt. Le substrat en aluminium est maintenu par le support d'échantillon qui est lié à un système de positionnement vertical permettant de déplacer facilement l'échantillon dans la chambre de dépôt.

Ensuite, le substrat est introduit à l'aide de la canne d'insertion dans l'enceinte de déposition. Le porte substrat dans la chambre de dépôt est rotatif ce qui permet de changer la position de l'échantillon. Dès lors, nous pouvons débiter le dépôt des métaux. La pompe turbo moléculaire maintient la chambre de dépôt sous une pression de  $10^{-9}$  mbar. Grâce au système d'ultravide, nous pouvons produire des couches minces très pures. Deux évaporateurs EFM4 sont placés au fond de la chambre de dépôt pour le titane et le cobalt. Ils se présentent sous forme de creusets cylindriques. Les dépôts peuvent être produits avec des taux d'évaporation allant de 1/10 monocouche par minute à plus de 1000 monocouches par seconde ([Figure A1.2](#)). La distance entre l'échantillon et la porte évaporateur est de 10 cm minimum. La source métallique est fournie souvent sous forme de barreau cylindrique. Concrètement, ce sont les barreaux de cobalt et de titane de 5 cm de longueur et 2 mm de diamètre moyen. Le matériau est normalement placé dans le fond de la chambre pour le bombardement électronique.

Nous appliquons un courant de 2A et une tension de 1000 V sur l'évaporateur pour déposer des couches minces sur le wafer en silicium. La déposition est réalisée sous un vide de  $10^{-8}$  mbar. Durant la déposition de couche mince, le système de refroidissement assure une faible température ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ).

## **Annexe 2 : Paramètres des synthèses de NTC mono-paroi**

Chaque ligne correspond aux paramètres d'une synthèse réalisée au cours de cette thèse, soit un total de 51 synthèses.

Du fait du grand nombre de paramètres, la lecture de ce tableau peut être difficile sur papier. La visualisation est plus facile en version électronique de la thèse.

Croissance	Nombre et type des pointes/wafers	Etat des pointes/wafers	Dépôt de catalyseur Ti-Co (secondes-minutes)	Préparation							Recuit					Croissance des CNTs							
				Pointe sur		Pince	Colle	Grid TEM	Fil	Distance verticale fil-sub	Sub/Fil (°C)	H2/CH4 (sccm)	Temps (s)	Pression (mbar)	Détail	Carburation				Croissance			
				Wafer	Substrat											Sub/Fil (°C)	H2/CH4 (sccm)	Temps (s)	Pression (mbar)	Sub/Fil (°C)	H2/CH4 (sccm)	Temps (s)	Pression (mbar)
C1	3 wafers Co1nm TiCo1nm Co2nm	neuf	10m 10m 30s-20m	0	3	-	-	-	0,25mm	7mm	400-0	100-0	3600	60	très varié	200-1200	100-10	3600	60	640-2000	100-10	1200	60
C2	3 wafers Co1nm TiCo1nm Co2nm	neuf	10m 10m 30s-20m	0	3	-	-	-	0,25mm	7mm	400-0	100-0	1800	60	très varié	200-1200	100-10	3600	60	800-2000	100-10	1800	60
C3	3 wafers Co1nm TiCo1nm Co2nm	neuf	10m 10m 30s-20m	0	3	-	-	-	0,25mm	7mm	400-0	100-0	1800	60	très varié	200-1200	100-10	3600	60	800-2000	100-10	1800	60
C4	4FM 4NCH 4CSC	Neuf	30s-10m (1nm Co)	12	0	oui	non	oui (2)	0,25mm	7mm	400-0	100-0	1800	60	normal	200-1200	100-10	3600	60	800-2000	100-10	1800	60
C5	4FM 4NCL 4CSC	Neuf	30s-10m	3FM 3NCL 3CSC	1FM 1NCL 1CSC	oui	non	oui (1)	0,25mm	7mm	400-0	100-0	1800	60	normal	200-1400	100-10	5400	60	800-2000	100-10	2400	60
C6	4FM 4NCL 4CSC	Neuf	30s-20m 30s-40m (4nm Co)	2FM 2NCL 2CSC	2FM 2NCL 2CSC	non	non	non	0,25mm	7mm	400-0	100-0	1800	60	normal	200-1400	100-10	3600	60	800-2000	100-10	1800	60
Test de Nps sur les pointes pyramidales	2FM 4NCL	Neuf	30s-40m	6	0	non	non	non	0,25mm	7mm	400-0	100-0	1800	60	normal	-	-	-	60	-	-	-	60
	1FM 2NCL	après le recuit (Recuit 800)	sans dépôt supplémentaire	3	0	non	non	non	0,25mm	7mm	400-0	100-0	juste atteint à 400°C	60	normal	200-1400	100-0	3600	60	800-2000	100-0	1200	60
C7	3SSS 3NCL	Neuf	10s-20m 20m 30s-60s-20m	6	0	non	non	non	0,25mm	7mm	400-0	100-0	1800	60	normal	200-1400	100-10	3600	60	800-2000	100-10	2700	60
C8 croissance seulement	2NCL	recupéré de test NPs_800	30s-30m (4,39 nm)	2	0	non	non	non	0,25mm	8mm	400-0	100-0	juste atteint à 400°C	60	normal	200-1400	-	Juste atteint à la T°C	60	800-2005	100-10	1800	60
C9	5 CSC	Neuf	10s-20m 20m 10s-30m 30s-30m 10s-40m	5	0	non	non	non	0,25mm	8mm	200-0	100-0	1860	60	normal	200-1200	100-10	400	60	800-1950	100-10	1200	60
C10	10 NCL 3CSC	NCL lisse récupérée CSC neuf	10s-40m (6,5 nm)	13	0	oui	non	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	1200	60	800-1981	100-11	1200	60
C11	11 NCL 3CSC	Neuf	10s-40m (8nm)	14	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	~3000	60	800-1981	100-11	1200	60
C12	10 NCL 3CSC	Toute récupérée de C11	10s-40m (7,3 nm)	13	0	oui	oui 7/13	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	~2250	60	800-1980	100-11	1200	60
C13	5NCL 5CSC 5FastscanC	Neuf	30s-60m (~10,5nm)	15	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	1800	60	800-1980	100-11	1200	80
C14	10 NCL 5CSC	Neuf	30s-50m (~8nm)	15	Substrat	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	3960	60	800-1980	100-11	1200	60
C15	5NCL 5CSC	Neuf	30s-83m (~12nm)	10	Substrat	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	1800	60	800-1980	100-11	2100	80
C16	6 wafer	Neuf	0s Ti-20m Co 10s Ti-20m Co 30s Ti-20m Co 60s Ti-20m Co 300s Ti-20m Co 600s Ti-20m Co observation de la marche à l'oeil nu, mais très faible	6	Substrat	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400 250-1600	100-11	1800	60	800-1980	100-11	1200	60
C17	6 wafer	Neuf	0s Ti-20m Co 10s Ti-20m Co 30s Ti-20m Co 60s Ti-20m Co 300s Ti-20m Co 600s Ti-20m Co observation de la marche à l'oeil nu, mais très faible. Mesure par AFM = ~2nm	6	Substrat	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	1800	60	800-1990	100-11	1200	60

Croissance	Nombre et type des pointes	Etat des pointes/wafers	Dépôt de catalyseur Ti-Co (seconde-minutes)	Préparation								Croissance des CNTs											
				Pointe sur		Pince	Colle	Grid TEM	Fil	Distance verticale fil-sub	Recuit				Carburation				Croissance				
				Wafer	Substrat						Sub/Fil (°C)	H2/CH4 (sccm)	Temps (s)	Pression (mbar)	Détail	Sub/Fil (°C)	H2/CH4 (sccm)	Temps (s)	Pression (mbar)	Sub/Fil (°C)	H2/CH4 (sccm)	Temps (s)	Pression (mbar)
C18	6 wafer	Neuf	0s Ti - 30m Co 10s Ti - 30m Co 30s Ti - 30m Co 60s Ti - 30m Co 300s Ti - 30m Co 600s Ti - 30m Co observation de la marche à l'oeil nu, bien nette. Mesure par AFM = ~8 nm	7	Substrat	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	3300	60	800-1980	100-11	1200	60
C19	12 wafer	neuf	0s Ti - 10/20m Co 10s Ti - 10/20m Co 30s Ti - 10/20m Co 60s Ti - 10/20m Co 120s Ti - 10/20m Co 300s Ti - 10/20m Co observation de la marche à l'oeil nu, pas très nette	12	Substrat	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	~2800	60	800-1980	100-11	1200	60
C20	9 wafer	neuf	0s Ti - 10/20m Co 10s Ti - 10m Co 30s Ti - 10m Co 60s Ti - 10m Co 120s Ti - 10/20m Co 300s Ti - 10/20m Co même dépôt avec C19, garder les wafers dans la boîte verre sous vide	9	Substrat	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	~2800	60	800-1985 (autour de 1970-1990)	100-11	1200	60
C21	5 wafer	neuf	0s Ti - 10/20m Co 10s Ti - 10m Co 30s Ti - 10m Co 60s Ti - 10m Co même dépôt avec C19, garder les wafers dans la boîte verre sous vide	5	Substrat	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	~1900	60	800-2000	100-11	1200	60
C22	6 wafer + 5 pointes	neuf	0s Ti - 20m Co 10s Ti - 20m Co 30s Ti - 120m Co 60s Ti - 20m Co 120s Ti - 20m Co 300s Ti - 20m Co observation de la marche à l'oeil nu, 3 pointeCL, 2CSC Ti60sCo30m (β, 5 nm)	11	5	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	~1930	60	800-1980	100-11	1200	60
C23	6 wafer + 5 pointes	neuf	0s Ti - 20m Co 10s Ti - 20m Co 30s Ti - 120m Co 60s Ti - 20m Co 120s Ti - 20m Co 300s Ti - 20m Co observation de la marche à l'oeil nu; 1NCL, 2ACL, 2CSC Ti60sCo30m (β, 5,8 nm)	11	5	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	1800	60	800-1950	100-11	1200	60
C24	5 pointes + 2 wafers	neuf	Ti0sCo10m Ti0sCo20m déposer catalyseur de 13/02/2016, puis conserver dans la boîte verre sous vide, 1NCL, 2ACL, 2CSC (5,8 nm même dépôt pointe C23)	7	5	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	1500	60	800-1900	100-11	1200	60
C25	5 pointes	neuf	1NCL, 2ACL, 2CSC (5,8 nm même dépôt pointe C23)	5	5	oui	oui	non	0,3mm	8mm	350-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1500	100-11	1800	60	800-1950	100-11	1200	60
C26	10 pointes	récupérées	NCL, ACL dans les croissances différentes (~4nm de dépôt catalyseur)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400	100-11	1850	60	800-1980	100-11	1200	60

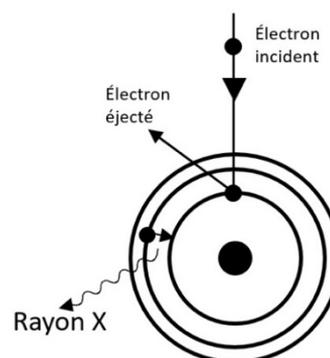
Croissance	Nombre et type des pointes	Etat des pointes/wafers	Dépôt de catalyseur Ti-Co (seconde-minutes)	Préparation							Croissance des CNTs													
				Pointe sur		Pince	Colle	Grid TEM	Fil	Distance verticale fil-sub	Recuit				Carburation				Croissance					
				Wafer	Substrat						Sub/Fil (°C)	H2/CH4 (sccm)	Temps (s)	Pression (mbar)	Détail	Sub/Fil (°C)	H2/CH4 (sccm)	Temps (s)	Pression (mbar)	Sub/Fil (°C)	H2/CH4 (sccm)	Temps (s)	Pression (mbar)	
C27	9 pointes	recupérées	NCL, ACL dans les croissances différentes (~4nm de dépôt catalyseur) même dépôt catalyseur C26	9	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	350-0	100-0	1800	60	↗ TC par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400/1500	100-11	1800	60	800-1950	100-11	1200	60	
C28	9 pointes (2CSC-ACL-NCL)	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	9	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	350-0	100-0	1800	60	↗ TC par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200-1400/1500	100-11	1800	60	800-1950	100-11	1200	60	
C29	9 pointes (2CSC-ACL-NCL)	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	9	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ TC par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	200/228-1200/1500	100-11	1800	60	800-1950	100-11	1200	60	
C30	9 pointes (2CSC-ACL-NCL)	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	9	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ TC par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	sans carburation	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60	
C31	10 pointes (3CSC, 2 fastscan, ACL NCL)	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ TC par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C32	10 pointes (3CSC, 2 fastscan, 3ACL 2NCL)	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ TC par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60	
C33	5 fastscan C récupérée, 3CSC, 7NCL+ACL	fastscan C récupérée, NCL ACL neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	15	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60-61	↗ TC par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1952	100-11	1200	60	
C34	6ACL+NCL, 2 Fastscan C non dépôt	recupéré	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	14	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60-61	↗ TC par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950 1954	100-11	1200	60	
C35	10 pointe (CSC, NCL, ACL)	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60-62	↗ TC par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60	
C36	10 pointe (CSC, NCL, ACL)	nneuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ TC par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60	
C37	9 pointe (CSC, NCL, ACL)	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	9	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	350-0	100-0	1800	60	↗ TC par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60	
C38	10 pointes (2CSC, 2Scanystair 2Tapi50, 2NCL, 2ACL) un morceau wafer	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ TC par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60	

Croissance	Nombre et type des pointes	Etat des pointes/wafers	Dépôt de catalyseur Ti-Co (seconde-minutes)	Préparation							Croissance des CNTs												
				Pointe sur		Pince	Colle	Grid TEM	Fil	Distance verticale sub	Sub/Fil (°C)	H2/CH4 (sccm)	Temps (s)	Pression (mbar)	Détail	Carburation				Croissance			
				Wafer	Substrat											Sub/Fil (°C)	H2/CH4 (sccm)	Temps (s)	Pression (mbar)	Sub/Fil (°C)	H2/CH4 (sccm)	Temps (s)	Pression (mbar)
C39	10 pointes (2 CSC, 8NCL+ACL)	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1980	100-11	1200	60
C40	10 pointes (2 CSC, 8NCL+ACL)	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-15	1200	60
C41	10 pointes (tap150, NCL, ACL)	recupérées de C39	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60
C42	10 pointes (2 CSC, 8NCL+ACL)	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	400-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60
C43	10 pointes (CSC, NCL+ACL) et wafer	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	380-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60
C44	10 pointes (CSC, NCL, scanaysyst aire tap150) et wafer	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	380-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60
C45	20 pointes (CSC, NCL, scanaysyst air) et wafer	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	20	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	380-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60
C46	10 pointes (CSC, NCL) et wafer	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	380-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60
C47	wafer 2" de long, 2cm de large	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	0	0	0	0	0	2 fil 0,3mm; distance entre 2 fil 1,64cm	8mm	380-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60
C48	10 pointes (CSC, NCL, scanaysyst) et wafer	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	380-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60
C49	10 pointes (CSC, NCL, scanaysyst) et wafer	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	380-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60
C50	10 pointes (CSC, NCL) et wafer	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	488-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60
C51	OMCL-AC240TS	neuf	Dépôt de Ti 60s-Co30mins (8nm)	10	0	oui	oui	non	0,3mm	8mm	380-0	100-0	1800	60	↗ T°C par étape (↗ 100°C chaque 5 minutes)	-	-	-	-	800-1950	100-11	1200	60

### Annexe 3 : Technique d'analyse dispersive en énergie (EDX)

La technique d'analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS) est généralement combinée à la microscopie électronique. Un faisceau électron de haute énergie est envoyé sur l'échantillon. Suite aux ionisations et excitations de l'échantillon induites par le faisceau, les atomes impactés vont opérer une réorganisation de leur cortège électronique occasionnant ainsi l'émission de photons dont les énergies correspondent à des transitions électroniques bien précises, caractéristiques de l'atome impacté. La détection de ces photons et surtout la détermination de leur énergie permet ainsi de caractériser la nature chimique de l'échantillon.

Lorsqu'un électron du faisceau incident possède suffisamment d'énergie, celui-ci peut exciter ou ioniser les électrons atomiques des couches profondes K ou L par exemple. L'éjection de l'électron atomique crée une lacune. Un électron d'une couche électronique supérieure va venir combler cette place vacante. Cette recombinaison est à l'origine de l'émission de photon dans la gamme d'énergie des rayons X. Le principe de l'émission de rayon X est présenté dans la figure ci-contre.



La détection du photon consiste à convertir son énergie en un signal électrique suffisamment intense pour être détectable. Le principe des détecteurs généralement utilisés repose sur le comptage des ionisations produites par un photon lors de sa traversée du détecteur. Les détecteurs utilisés sont souvent des semi-conducteurs. Une ionisation entraîne la création d'une paire d'électron-trou. Un champ électrique permet de collecter les électrons et ainsi de déterminer le nombre d'ionisations. Grâce à l'étalonnage du détecteur, ce nombre est ensuite converti en énergie pour le photon incident. L'intensité des rayons X est proportionnelle à la fraction de l'élément présent dans l'échantillon. La résolution de l'analyse dépend de la taille du faisceau d'électrons et de la sensibilité du détecteur.

La précision de la technique EDX est de quelques pourcentages de la composition totale (généralement la présence d'éléments ayant une proportion à partir de 3 à 5% de composition totale). Cependant, EDX n'est pas sensible aux éléments légers ( $Z < 5$ ) du fait que l'énergie des photons émis par ces atomes soit trop faible pour être convertie en signal électronique permettant de les détecter et de les distinguer facilement.

Un élément peut émettre plusieurs pics caractéristiques (tels que  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$  ...) correspondant aux différentes transitions énergétiques de l'atome en question. A l'aide d'une base de données regroupant toutes ces transitions, le graphe mesuré est ajusté afin de déterminer les contributions individuelles des transitions atomiques au graphe obtenu. Ces pics de transition peuvent se chevaucher, rendant parfois l'analyse difficile.

## Annexe 4 : Connexion des instruments électroniques externes pour moduler la fréquence en mode FM-AFM sous air

Afin d'exploiter le mode FM-AFM, une boîtier SAM box (Signal Access Module) et un contrôleur électronique Nanonis® sont ajoutés dans la boucle de contrôle de notre AFM Fastscan de Bruker®.

**Nanonis :** L'électronique Nanonis® permet de réguler le signal de fréquence pour le mode FM-AFM. La phase est maintenue constante par une boucle de rétroaction qui module la fréquence d'oscillation du levier<sup>17</sup>. L'amplitude d'oscillation est fixée à une valeur initiale également entretenue par la boucle de rétroaction. L'appareil a une bande passante analogique large de 100 Hz jusqu'à 5 MHz qui s'adapte à tous types de levier.

**SAM box :** La SAM box est un instrument qui permet à l'utilisateur d'accéder aux signaux internes de l'AFM. En connectant la SAM box à l'AFM et au contrôleur Nanonis, nous pouvons personnaliser les consignes expérimentales pour les adapter à nos études.

La connexion des trois appareils (AFM Fast-scan, contrôleur Nanonis et SAM box) est présentée [figure A4.1](#).

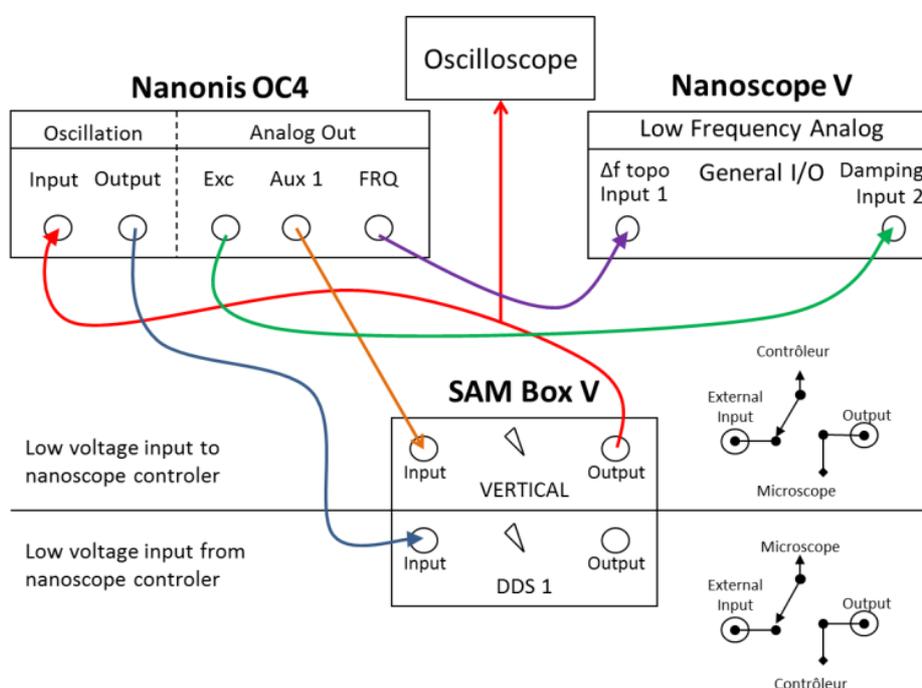


Figure A4.1 : Schéma de la connexion des instruments électroniques servis pour le mode FM-AFM (Source : Thèse L.Robin, 2017, Université Bordeaux)

Lors de la connexion, les appareils sont mis hors tension afin d'éviter d'éventuels dégâts.

La partie haute de la SAM box, labellisée « vertical », permet de capturer le signal de la photodiode. Rappelons que la photodiode détecte le déplacement de la pointe. La SAM box possède un switch avec deux positions INPUT/OUTPUT. Lorsque le switch est en position OUTPUT, l'AFM n'est pas piloté par la boucle de rétroaction, dans ce cas, l'AFM travaille en

<sup>17</sup> Rappelons que l'oscillation du levier peut-être modéliser par la formule (Source : Thèse C.Bernard, 2007, Université Bordeaux) :  $z(\omega) = A(\omega) \cdot \cos(\omega \cdot t + \phi(\omega))$

mode AM-AFM avec un levier dynamique. La position INPUT active le contrôle de la boucle de rétroaction.

L'AFM Nanoscope V et le boîtier Nanonis OC4 sont tous deux connectés à un ordinateur utilisant des logiciels propriétaires de Nanonis. Le premier réglage de la pointe est effectué qu'avec l'AFM, via la fenêtre « Set up » du logiciel Nanoscope. Ensuite, nous démarrons le logiciel de Nanonis, le bouton « DDS 1 » est basculé à INPUT et le bouton « Vertical » en position OUTPUT. Un balayage est effectué pour chercher la fréquence résonance du levier et le facteur de qualité  $Q$ .

Ensuite, nous revenons sur le logiciel de l'AFM pour régler le laser et le signal de photodiode encore une fois. Lorsque le signal de photodiode est stable, le bouton « Vertical » de Nanonis est basculé en position INPUT pour verrouiller le signal de photodiode et la phase. Nous revenons dans le logiciel de Nanonis pour verrouiller la boucle de pilotage d'AFM par les électroniques externes. Puis nous sélectionnons les paramètres liés à l'amplitude d'excitation, la sensibilité, et le « set point » de décalage de fréquence pour l'approche pointe-surface.

Sur le logiciel de l'AFM, nous passons à l'onglet « Navigate » pour approcher la pointe vers la surface à étudier et sélectionner la zone d'intérêt. Ensuite, l'onglet « Check parameters » nous permet de vérifier toutes les consignes avant d'approcher la surface.

Une remarque que nous avons eu lors des expériences : Lorsque nous passons de l'onglet « Set up » ou « Navigate » à l'onglet « Check parameters », l'oscilloscope connecté au système détecte une contribution du composant continu de 2 à 8 V. Le signal de photodiode est saturé. Nous devons déconnecter le pilotage de Nanonis, les boutons de SAM box sont mis en position OUTPUT. Nous appliquons un procédé de « reset controller » pour enlever cette contribution. Le système de pilotage est reconnecté et remis en marche.

## Annexe 5 : Modèle mécanique analytique et son application à la sonde A

### A5.1. Le modèle analytique

Nous présentons ici un modèle d'interaction nanotube/surface très simplifié qui a l'avantage d'avoir une solution analytique. Il permet de rendre compte de plusieurs particularités des réponses mécaniques de sondes nanotubes mono-parois jusqu'aux multi-parois.

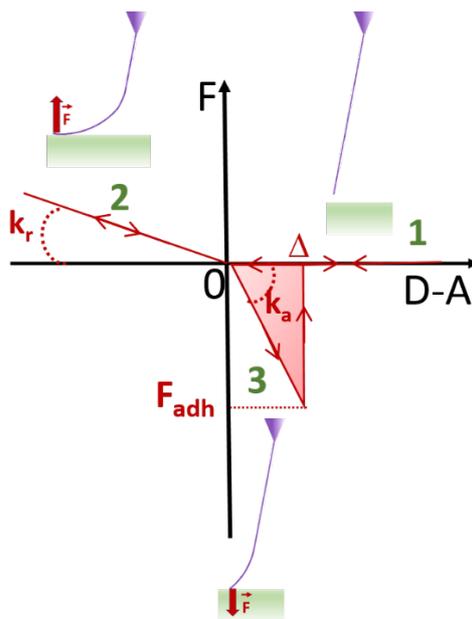


Figure A5.1 : a) modélisation simplifiée de l'interaction d'un NTC avec la surface : variation de la force verticale exercée sur l'apex du NTC en fonction de la distance pointe surface D-A,. Les schémas ne sont pas à l'échelle, ils ne sont qu'une indication pour comprendre les 3 différentes phases. La pointe et le nanotube sont en violet et la surface en vert

La Figure A5.1 schématise les deux contributions de forces verticales prises en compte : une de volume due à l'élasticité du NTC, et l'autre de surface avec une force d'adhésion. Toutes les deux sont linéarisées pour obtenir une solution analytique. Lorsque le NTC est loin de la surface, il n'y a pas d'interaction, la force est nulle (position 1). Dès que le NTC touche la surface, il est comprimé (position 2). Il est alors assimilé en première approximation à un ressort (de raideur reliée à sa raideur en flexion appelée  $k_r$ ) en série avec le levier. Plus la pointe se rapproche de la surface, plus le NTC est comprimé.

Lorsque le déplacement change de sens, le NTC est de moins en moins comprimé. En  $D=0$ , le NTC reste collé à la surface ; il faut encore reculer de la distance  $\Delta$  pour décoller. C'est ici que le modèle rassemble plusieurs phénomènes : l'élongation éventuelle du nanotube et un possible pelage en une force limite pour décoller soit une force d'adhésion avec hystérésis. En introduisant une raideur  $k_a$  on en déduit la force d'adhésion  $F_{adh}$  et une énergie dissipée  $E_{adh}$  égale à l'aire du triangle coloré en rouge :

$$F_{adh} = k_a \Delta \qquad E_{adh} = \frac{k_a \Delta^2}{2}$$

On peut aussi tracer l'évolution de la force en fonction du temps comme illustré Figure A5.2 sur une période. A gauche, a), une situation de contact intermittent : loin de la surface représentée en vert, la force est nulle et reste nulle jusqu'à ce que l'apex du NTC touche la surface. Le NTC est ensuite comprimé, il subit une force proportionnelle à  $k_r$ . Au retour, le nanotube reste collé sur la surface, il subit la Force proportionnelle à  $k_a$ , force d'adhésion. À droite, une situation de contact permanent : la force attractive est doublée, le nanotube ne quitte plus la surface. La transition entre les deux régimes est instantanée, la force moyenne augmente.

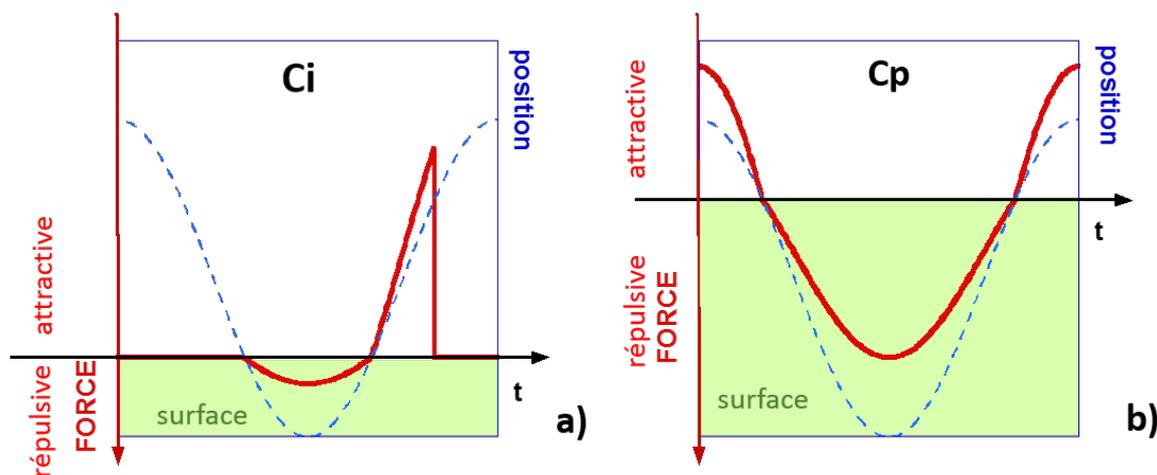


Figure A5.2 : Variation de la force en fonction du temps pendant un cycle d'oscillation, pour un nanotube qui touche la surface pendant une petite fraction de période la surface puis la quitte (à gauche a) et pour un nanotube qui ne décolle plus de la surface (à droite, b)

En régime dynamique (mode AM ou FM), les mesures seront moyennées sur quelques centaines de cycles comprenant chacun des phases de forces attractives et répulsives. Par la suite, comme nous mesurons des moyennes, on appellera force attractive (ou répulsive) une force moyenne négative (ou positive) sur chaque cycle.

Le Tableau A5.1 ci-dessous, tiré de travail de C. Bernard *et al.*<sup>†††††</sup>, donne les expressions théoriques de la variation de la fréquence de résonance normée à la fréquence propre du levier  $\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta \omega}{\omega_0} = u$ , obtenues avec ce modèle analytique. Outre le décalage de fréquence normalisé, il fait intervenir des distances normalisées : distance normalisée pointe surface  $d = \frac{D}{A}$  et distance normalisée nécessaire pour décoller  $\delta = \frac{\Delta}{A}$  et des raideurs relatives :  $\frac{k_r}{k_c}$  et  $\frac{k_a}{k_c}$ . Rappelons que A est l'amplitude d'oscillation et  $k_c$  la raideur du levier.

††††† Thèse C. Bernard, 2007, Université Bordeaux

Type of contact	Relative frequency shift	Dissipation
Intermittent	$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{1}{2\pi k_c} \left\{ k_r \left( \arccos(d) - d\sqrt{1-d^2} \right) + \frac{k_a}{2} \left( \arccos(d-\delta) - \arccos(d) + d\sqrt{1-d^2} - (d+\delta)\sqrt{1-(d-\delta)^2} \right) \right\}$	$E_{\text{int}} = \frac{1}{2} k_a \Delta^2$
Permanent	$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{1}{2\pi k_c} \left\{ k_r \left( \arccos(d) - d\sqrt{1-d^2} \right) + k_a \left( \pi - \arccos(d) + d\sqrt{1-d^2} \right) \right\}$	$E_{\text{int}} = 0$

Tableau A5.1 : Les expressions de décalage de fréquence finales pour deux régimes : contact intermittent et contact permanent

## A5.2. Application du modèle à la réponse mécanique initiale de la sonde A

Dans un premier temps, nous voulons comparer nos données avec le modèle présenté précédemment. Nous commençons par le nanotube responsable du signal le plus fort, le NTC3. En effet, les signaux des deux autres NTC étant plus faibles (quelques Hz comparés aux 30 Hz du signal total), nous nous permettons, dans un premier temps, de ne pas les considérer. Pour cela, on impose que la première interaction du NTC1 soit située en  $D = A = 78$  nm, puis l'on norme la distance par l'amplitude :  $d = D/A$  et le décalage en fréquence par la fréquence de résonance :  $u = \frac{\Delta f}{f_0}$ . Le résultat est présenté dans la [Figure A5.3](#). Nous y figurons également les zones correspondant aux trois régimes différents. La largeur de la zone de contact intermittent donne la valeur du paramètre  $\Delta$ , la distance nécessaire pour décoller :  $A(1-d_{\text{saut}}) = 2A - \Delta$  soit  $\Delta \approx 84$  nm. La raideur normée  $\frac{k_a}{k_c}$  fixe la valeur du saut de fréquence attractif dû à l'adhésion, et la raideur normée  $\frac{k_r}{k_c}$  ajuste la pente de la zone du contact intermittent.

L'ajustement s'éloigne de la courbe principalement dans le régime attractif initial (autour de  $d = 1$ ). Ce n'est pas surprenant car la fréquence commence à diminuer déjà précédemment avant de toucher. Cela peut être dû à une force attractive de Van der Waals supplémentaire non prise en compte par le modèle. Nous avons par exemple identifié cela sur un nanotube multiparois qui présentait un défaut augmentant sa taille à l'apex<sup>\*\*\*\*</sup>. Nous discuterons du petit saut vers  $d = 0,29$  par la suite.

Concernant les valeurs des paramètres, c'est le premier nanotube pour lequel les ordres de grandeur de  $k_a$  et  $k_r$  sont les mêmes : il n'y a qu'un facteur 2 entre les deux. Avec une raideur de levier  $k_c = 30$  N.m<sup>-1</sup>, cela conduit à une raideur de fléchissement du nanotube de  $6 \cdot 10^{-3}$  N.m<sup>-1</sup>, une valeur plutôt élevée pour les nanotubes mono-paroi et proche de la valeur de raideur ( $6,3 \cdot 10^{-3}$  N.m<sup>-1</sup>) pour une poutre encastree de diamètre 2 nm et de longueur 800 nm. La distance pour décoller  $\Delta \approx 84$  nm est assez longue pour un nanotube aussi raide. Cela pourrait être dû à un nanotube assez court mais avec une orientation assez écartée de la verticale à la surface

La force d'adhésion déduite du fit est proche de celles déjà obtenues avec des nanotubes mono-paroi :  $F_{\text{adh}} = k_a \Delta \approx 1$  nN, et l'énergie dissipée à cause de l'adhésion est :  $E_{\text{adh}} = \frac{1}{2} k_a \Delta^2 \approx 267$  eV. On peut la comparer à la valeur correspondant au signal de Damping (cf. [Figure A5.3](#)) qui passe de 634 mV à 668 mV au début de l'interaction, soit une dissipation due à l'interaction de 34 mV. Pour convertir cette tension en énergie, il nous faut évaluer la dissipation initiale due au levier  $\gamma_0 = \frac{k_c}{2\pi f_0 Q} \approx 4,23 \cdot 10^{-8} k \cdot s^{-1}$ , puis l'énergie dépensée pour faire osciller le levier à l'amplitude de 78 nm :

$$E_0 = \pi \gamma_0 2\pi f_0 A^2 \approx 1,36 \cdot 10^{-15} J \approx 8510 \text{ eV}$$

\*\*\*\* Thèse L.Robin, 2017, Université Bordeaux

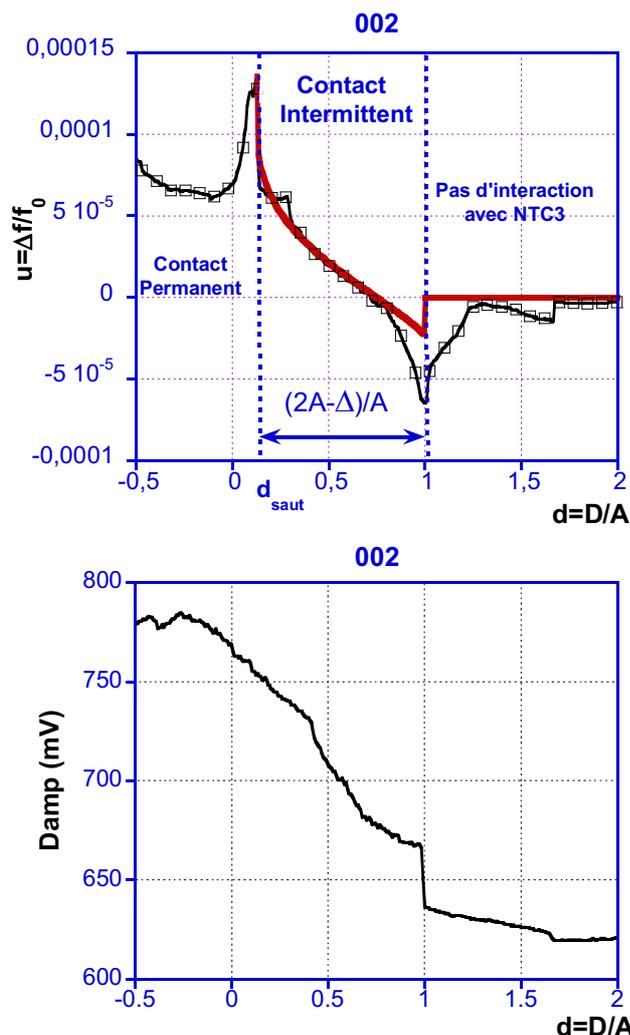


Figure A5.3 : En haut, l'ajustement de la courbe en fréquence du NTC3 (en noir avec un point sur dix représenté) avec le modèle analytique (en rouge). Les valeurs des paramètres sont  $\frac{k_r}{k_c} = 2.10^{-4} \text{ N.m}^{-1}$ ,  $\frac{k_a}{k_c} = 4.10^{-4} \text{ N.m}^{-1}$  et  $\Delta = 84 \text{ nm}$ . En bas, variation du signal de Damping proportionnel à l'énergie dissipée par le NTC avec le déplacement du piézo

L'augmentation expérimentale de 34 mV du signal de Damping correspond à une énergie d'interaction de  $E_{int} = E_0 \frac{Damp_{int}}{Damp_0} \approx 450 \text{ eV}$  soit une valeur supérieure à 40% de la valeur issue du modèle (267eV). L'origine de cette sous-évaluation de la dissipation pourrait être liée à la limitation du modèle à la dissipation due à la séparation du nanotube de la surface à chaque oscillation. D'autres processus de dissipation peuvent également exister.

Par la suite, nous avons cherché à ajuster les réponses des autres extrémités touchant la surface : d'abord NTC1 puis NTC2. L'idée était d'ajuster d'abord la réponse du premier nanotube NTC1, puis d'ôter sa réponse pour ajuster ensuite celle du NTC2, puis de même pour NTC2. La faiblesse du signal de NTC1 et NTC2 par rapport au NTC3 nous a amenées à devoir faire plusieurs conjectures qui limitent petit à petit la crédibilité de la démarche. Ainsi, pour évaluer la distance nécessaire pour décoller, il faut situer sur la courbe la position du saut de fréquence positif de transition entre régime intermittent et permanent. Le petit saut vers  $d = 0,29$  de la Figure A5.3 pourrait correspondre pour le NTC2, mais il est difficile de fixer celui du NTC1. De même la faiblesse du signal impose des raideurs normalisées très faibles qui sont

à la limite de la sensibilité pour le modèle théorique. Une partie du domaine de contact intermittent du NTC2 est masquée par la réponse forte du NTC3, d'où une forte incertitude. Enfin, si nous ôtons les contributions des NTC1 et NTC2 pour ajuster à nouveau la réponse du NTC3, la courbe obtenue présente de brusques sauts dus aux transitions de régime des NTC1 et NTC2 impossibles à ajuster.

Pour toutes ces raisons, nous avons abandonné les ajustements des trois réponses mécaniques des trois nanotubes.

### A5.3. Application du modèle à la réponse mécanique finale de la sonde A

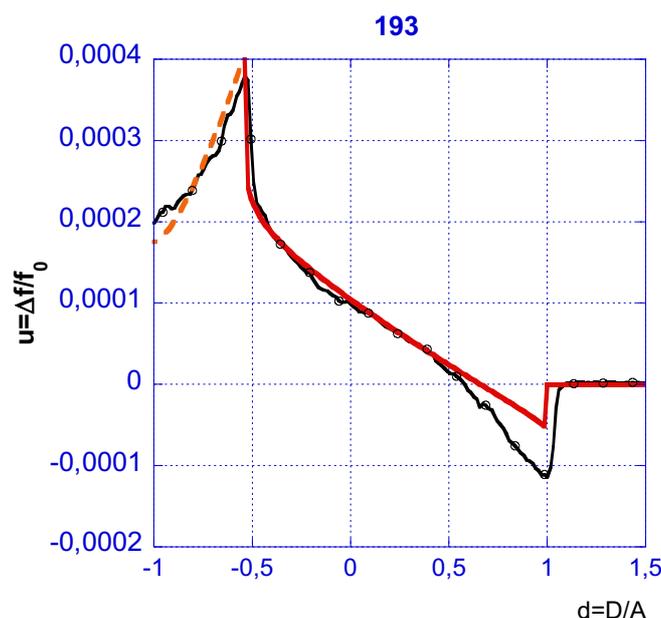


Figure A5.4 : ajustement (en rouge) avec le modèle analytique du décalage de fréquence expérimental normé. L'amplitude est de 20 nm. Les valeurs des paramètres sont  $\frac{k_r}{k_c} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ N.m}^{-1}$ ,

$$\frac{k_a}{k_c} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1} \text{ et } \Delta = 9,1 \text{ nm}$$

Malgré toutes les approximations du modèle, il rend compte des transitions entre les différents régimes (pas d'interaction, Ci et Cp). Lorsque l'interaction commence à  $D=20\text{nm}$ , le saut négatif de fréquence déduit du modèle n'est pas suffisant, il sous-estime le saut. Cela peut être dû à une composante attractive avant le contact qui n'est pas prise en considération par le modèle. L'augmentation progressive de la fréquence en contact intermittent est bien ajustée. Avec une raideur de levier de  $30 \text{ N.m}^{-1}$ , on en tire une raideur équivalente du nanotube de  $k_r \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$ , une valeur très forte, plutôt typique de NTC multi-paroi, qui n'avait jamais été obtenue pour un nanotube mono-paroi. Concernant l'adhésion, les paramètres donnent une force d'adhésion égale à  $F_{adh} = k_a \cdot \Delta \approx 0,8 \text{ nN}$  et une énergie dissipée due à l'hystérésis d'adhésion de  $E_{adh} = \frac{1}{2} k_a \Delta^2 \approx 23 \text{ eV}$ . Le contact permanent diffère en fin de domaine (vers  $d=-1$ ), ce qui est courant.

Comparativement à la réponse initiale, la réponse finale est retournée à une réponse plus classique de nanotube, mais avec un nanotube beaucoup plus court.

Pour aller plus loin, nous avons comparé les réponses mécaniques initiale et finale au modèle analytique décrit dans la partie A5.1. Le modèle rend compte des différents régimes

d'interaction des nanotubes, avec notamment la distance nécessaire pour décoller  $\Delta$  qui est imposée par les données expérimentales. Expérimentalement, cette distance dicte également l'amplitude d'oscillation à choisir pour éviter de coller le nanotube dès qu'il interagit sur la surface : il faut que  $2A > \Delta$ . En revanche, les valeurs négatives de fréquence du modèle sous évaluent systématiquement la contribution attractive des valeurs expérimentales. Cela peut être dû notamment à des défauts à l'embout des tubes. Mais il faut garder en tête que ce modèle est très simplifié pour pouvoir rester analytique, et qu'il ne décrit que très approximativement la réponse mécanique de nanotube.

Dans le [Tableau A5.2](#) qui suit, nous comparons la réponse majoritaire initiale et finale de la sonde avec les paramètres issus des ajustements.

NTC	Majoritaire initial Courbe 002	Final Courbe 193
<i>Rayon estimé (r) (nm)</i>	2	2
<i>Longueur estimé (L) (nm)</i>	500	200
<b><math>k_r/k_c</math></b>	<b><math>2,0 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>3,5 \cdot 10^{-4}</math></b>
<b><math>k_a/k_c</math></b>	<b><math>4,0 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>30,0 \cdot 10^{-4}</math></b>
<b><math>\Delta</math> (nm)<sup>§§§§§</sup></b>	<b>85</b>	<b>9.1</b>
$k_r$ <sup>*****</sup> ( $10^{-2}$ N/m)	0,6	1,0
$k_a$ ( $10^{-2}$ N/m)	1,2	9,0
$k_B$ glissé = $\frac{E\pi r^4}{L^3}$ ( $10^{-3}$ N/m)	0,4	6,3
$k_B$ encastré = $\frac{64 E\pi r^4}{L^3}$ ( $10^{-3}$ N/m)	26	400
$F_{adh} = k_a \Delta$ (nN)	1,0	0,8
$E_{adh} = \frac{1}{2} k_a \Delta^2$ (eV)	267	23
$E_{int}$ (eV)	456	103

Tableau A5.2 : Comparaison des valeurs de paramètres déduites des fits et des images MEB de la sonde avant et après la série de 191 courbes. Les données en italique sont évaluées d'après l'image MEB. Les données en gras sont déduites des ajustements. Les données en bleu sont calculées d'après les valeurs de fits

L'évolution des paramètres entre avant et après correspond bien à un raccourcissement qui augmente la raideur et diminue la distance nécessaire pour décoller. Les raideurs  $k_r$  issues des ajustements sont bien comprises entre les valeurs théoriques limites (cas glissé ou encastré).

Par contre, l'énergie nécessaire pour décoller issue des paramètres du fit est toujours inférieure à l'énergie d'interaction déduite des valeurs expérimentales. Cela correspond aussi à la mauvaise qualité de l'ajustement dans les fréquences négatives. Le modèle ne tient compte que d'adhésion comme force attractive, or il peut y avoir des forces de Van der Waals

§§§§§  $\Delta$  est la distance nécessaire pour que le NTC décolle totalement de la surface

\*\*\*\*\* Nous avons choisi une valeur moyenne de la raideur du levier de  $k_c = 30$  N/m pour une pointe de type NCH

notamment. Même si ces forces pour les nanotubes sont nettement plus faibles que celles des pointes, leur réponse en fréquence est également faible, ce qui peut donner une forte contribution des forces attractives au signal, surtout à petite amplitude.

## Annexe 6 : Tableau de statistique de hauteur des origamis d'ADN

Nous définissons deux dimensions de « longueur » et « largeur » comme dans la figure ci-dessous :

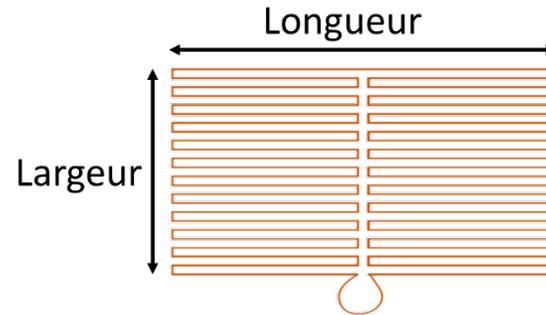


Figure A5.1 : Illustration d'un origami d'ADN et de ses dimensions

Les dimensions des origamis d'ADN différents sont présentées dans ce tableau :

Manip	Pointe/ levier	Mode	Code image	Amplitude (nm)	Consigne (force ou fréquence)	Nombre de pixel par section	Hauteur (nm)	Largeur (nm)	Longueur (nm)	Ratio $\frac{\text{longueur}}{\text{largeur}}$			
15122017	NA8 NTC contact	Peak force liquide	013	100	1 kHz 280 pN	50	2.8	78.1	-	-			
						50	2.7	-	92.3	-			
	P20-24 NTC contact	Peak force liquide	016	100	1 kHz 200 pN	50	2.7	97.3	98.2	1.01			
						042	100	1 kHz 280 pN	50	1.5	67.6	90.5	1.34
									50	1.5	63.48	80	1.26
						045	100	2 kHz 280 pN	50	1.9	69.2	-	-
	50	2.1	67.9	90.5	1.33								
	046	100	2 kHz 280 pN	50	2.2	71.7	92.9	1.30					
50				2.2	68.8	100	1.45						
056	100	2 kHz	50	2.2	68.8	100	1.45						

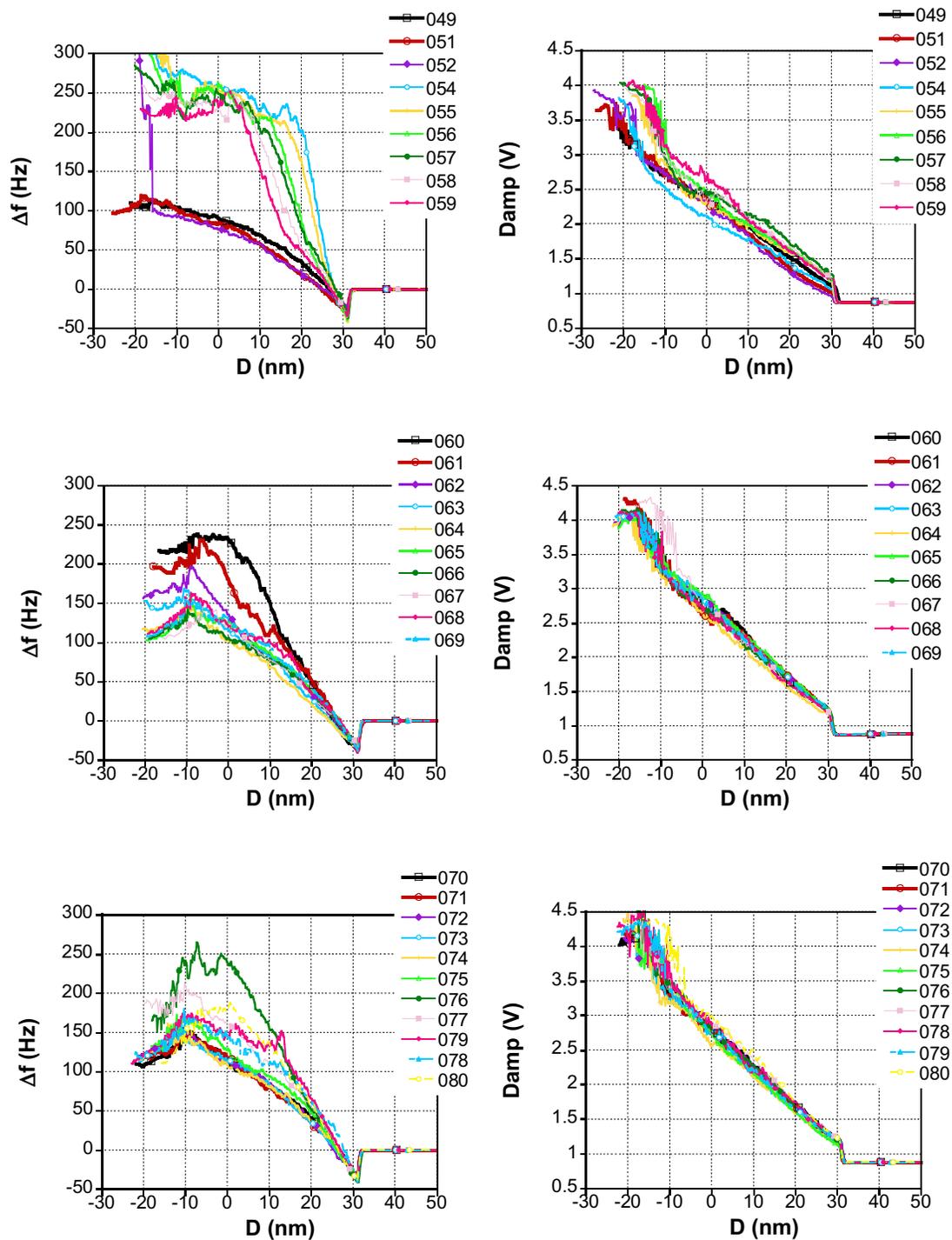
	Per60-21M NTC	Peak force liquide			165 à 70 pN	50	2.3	71.3	-	-
			058	100	1 kHz 70 pN	50	2.3	72.3	-	-
			076	100	1 kHz 70 pN	50	1.6	73.3	88.8	1.21
02112017	P20-17 NTC contact	Peak force liquide	307	100	1 kHz 120 pN	50	2.1	74.4	87.6	1.18
			500	100	1 kHz 100 pN	50	2.5	65.5	93.2	1.42
01112017	P20-25 NTC contact	Peak force liquide	046	80	2 kHz 101 pN	50	2.0	70.3	89.7	1.28
						50	2.0	66.3	92.5	1.40
			047	80	2 kHz 101 pN	50	2.0	70.2	92.1	1.31
			050	80	2 kHz 120pN	50	1.9	66.6	91.1	1.37
			051	80	2 kHz 120 pN	50	2.0	70.6	91.1	1.29
						50	2.0	71.5	92.5	1.29
			056	80	2 kHz 80 pN	50	2.1	76.2	93.5	1.23
						50	2.1	74.7	-	-
			060	80	2 kHz 90 pN	50	2.1	70.9	89.1	1.26
			061	80	2 kHz 80 pN	50	2.2	65.6	88.8	1.35
064	80	2 kHz 130 pN	50	2.0	62.1	87.0	1.40			
			50	2.0	64.8	84.0	1.30			
24072017	P20-26 NTC contact	Peak force liquide	001	100	2 kHz 500 pN	50	2.3	65.8	80.5	1.22
			004	100	2 kHz 510 pN	50	2.1	66.0	84.8	1.28
17072017	P20-18 NCT contact	Peak force liquide	005	100	2 kHz 700 pN	50	2.4	78.3	94.8	1.21
			010	100	2 kHz	50	2.3	81.5	93.1	1.14

					380 pN					
			047	100	2 kHz 400pN	50	2.3	70.5	86.2	1.22
						50	2.2	71.3	94.6	1.33
27062017	Per60 CSC38 6P	Peak force liquide	006	100	1 kHz 100 pN	50	2.1	71.4	90.8	1.27
10032017	C28- NCL NTC	FM AFM air	012	40	-10 Hz	50	2.0	58.7	88.9	1.51
			013	40	-10 Hz	50	2.1	57.2	86.9	1.52
			014	40	-10 Hz	50	2.0	59.2	85.6	1.45
			020	40	0 Hz	50	2.1	69.8	93.6	1.34
	C36- ACL NTC	FM AFM air	027	125	10 Hz	50	2.0	59.5	93.9	1.58
						50	2.0	66.4	100.8	1.52
			029	24	-10 Hz	50	2.0	60.9	100.4	1.65
			030	24	0 Hz	50	2.0	64.2	98.9	1.54
28022017	C25- NCL NTC	FM AFM air	000	80	12.5 Hz	50	2.1	79.2	97	1.22
			002	125	12.5 Hz	50	2.0	63.6	112.7	1.77
			004	125	10 Hz	50	2.1	61.8	109.4	1.77
	C29- ACL NTC	FM AFM air	052	80	10 Hz	50	2.1	65.9	93.7	1.42
			065	27.5	30 Hz	50	1.9	67.1	97.3	1.45
			066	8	10 Hz	50	1.6	55.6	109.0	1.96
			092	8	-20 Hz	50	1.9	54.0	94.4	1.75
23022017	C10- NCL NTC	FM AFM air	002	80	10 Hz	70	1.5	54.1	87.9	1.62
			004	19.6	-7 Hz	70	1.2	57.8	83.3	1.44
			005	19.6	-7 Hz	30	1.5	47.1	85.9	1.82
			011	19.6	-20 Hz	30	1.5	52.8	85.3	1.62
27012017	NCL28	FM AFM air	000	79	50 Hz	30	2.4	70.0	106.8	1.53
						30	2.4	70.0	106.6	1.52
			001	79	10 Hz	40	2.5	70.1	112.5	1.60
11112016	CSC NTC	Peak force liquide	008	90	1 kHz 151 nN	30	2.2	70.8	97.1	1.37
						30	2.4	68.5	98.1	1.43
			010	90	1 kHz 151 nN	40	2.0	68.3	97.9	1.43

			016	90	1 kHz 151 nN	40	3.0	74.2	96.3	1.30
			035	100	1 kHz 151 nN	40	2.4	73.1	92.6	1.27
06042016	NCL	Tapping air	003	60	153347 Hz	40	1.7	78.7	95.1	1.21
	NCL NTC	FM AFM air	004	750 mV	2,7 Hz	20	1.8	56.8	88.5	1.56
							1.8	51.7	93.5	1.81
			006	500 mV	10 Hz	40	2.0	55.4	104.2	1.88
							1.9	60.9	92.0	1.51
							1.9	57.2	102.5	1.79
028	75 mV	-5 Hz	50	1.9	53.3	94.8	1.78			
01042016	P3-10 NCH NTC	FM AFM air	004	20	-10 Hz	20	-	68.8	89.7	1.30
							-	77.7	94.7	1.22
			013	20	0 Hz	20	2.6	63.7	103.7	1.63
							2.5	70.9	90.1	1.27
			014	20	0 Hz	30	2.6	65.3	99.6	1.53
							2.5	65.6	-	-
			015	20	0 Hz	30	2.4	65.4	93.0	1.42
							2.4	65.4	92.6	1.42
			016	20	-15 Hz	30	2.4	65.4	92.6	1.42
							2.4	65.6	94.4	1.44
			018	20	-15 Hz	70	2.5	63.4	97.0	1.53
			019	20	-15 Hz	70	2.4	61.2	90.9	1.49
			020	12	-2 Hz	70	2.3	62.5	90.6	1.45
			021	12	-7 Hz	70	2.3	60.1	91.2	1.52
			022	12	-20 Hz	70	2.4	63.0	94.8	1.50
			023	8	-15 Hz	70	2.2	64.3	96.7	1.50
			024	8	-100 Hz	70	2.4	68.6	98.1	1.43
025	4	-100 Hz	70	2.5	70.4	-	-			
026	4	-400 Hz	70	2.5	68.5	-	-			
027	4	-400 Hz	70	2.6	69.6	-	-			
028	4	-400 Hz	70	2.7	69.1	96.6	1.40			

			029	0.8	15 Hz	70	2.4	74.7	-	-
			030	0.8	-100 Hz	70	3.0	77.9	91.7	1.18
			031	0.2	20 Hz	70	2.4	76.1	-	-
			032	0.2	-50 Hz	70	2.4	75.8	-	-
			033	0.2	-70 Hz	70	2.7	64.6	111.1	1.72
			034	0.1	-20 Hz	70	2.6	75.9	-	-
01042016	P3-10 NCH NTC	FM AFM air	035	0.1	0 Hz	20	2.5	72.6	106.2	1.46
						20	2.6	63.1	98.3	1.56
			036	0.1	-50 Hz	70	2.4	74.7	76.7	1.03
			038	8	15 Hz	25	2.2	68.9	99.8	1.45
			039	32	-10 Hz	25	2.3	68.9	-	-
			083	32	-5 Hz	25	2.0	64.5	102.0	1.58
	NCH	Tapping air	001	47	302 kHz	50	2.5	55.4	98.5	1.78
			002	53	302 kHz	50	2.9	65.8	-	-
			003	53	302 kHz	50	2.9	65.0	-	-

## Annexe 7 : Séries des 30 courbes d'approche-retrait dans l'étude de la réponse mécanique de la sonde A à nanotube raccourci, sur l'origami d'ADN et le mica



## Annexe 8 : Séries des 63 courbes d'approche-retrait dans l'étude de l'interaction mica/origami avec la sonde E à nanotube

