



HAL
open science

Cinétiques de croissance et performances électriques de tapis de nanotubes de carbone obtenus par une méthode de filaments chauds

Lorie David

► **To cite this version:**

Lorie David. Cinétiques de croissance et performances électriques de tapis de nanotubes de carbone obtenus par une méthode de filaments chauds. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1195 . tel-02343176

HAL Id: tel-02343176

<https://theses.hal.science/tel-02343176>

Submitted on 2 Nov 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.



N° d'ordre NNT : 2018LYSE1195

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale n°52
Physique & Astrophysique de Lyon (PHAST)

Spécialité de doctorat : Physique expérimentale
Discipline : Nano-matériaux

Soutenue publiquement le 22/10/2018, par :
Lorie David

Cinétiques de croissance et performances électriques de tapis de nanotubes de carbone obtenus par une méthode de filaments chauds

Devant le jury composé de :

LAURENT Christophe, Professeur, Université de Toulouse 3 - Paul Sabatier	Président
BONNAMY Sylvie, Directrice de recherche, CNRS Orléans	Rapporteuse
PINAULT Mathieu, Ingénieur de recherche, CEA Saclay	Rapporteur
JOURNET-GAUTHIER Catherine, Professeure, UCB Lyon 1	Examinatrice
AYARI Anthony, Chargé de recherche, CNRS Lyon	Directeur de thèse
RAMOS Raphaël, Ingénieur de recherche, CEA Grenoble	Invité
DIJON Jean, Directeur de recherche, CEA Grenoble	Invité

Remerciements

Je remercie chaleureusement les membres de mon jury de thèse, les rapporteurs Sylvie Bonnamy et Mathieu Pinault, les examinateurs Catherine Journet et Christophe Laurent d'avoir accepté de juger ma thèse, pour leur lecture attentive du manuscrit et pour les riches échanges qu'il y a eu durant la soutenance.

Je souhaite remercier les personnes qui ont contribué de loin ou de près à cette thèse. Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse Anthony Ayari, chargé de recherche à L'ILM à Lyon, pour son soutien et son écoute. Je remercie également Raphaël Ramos, ingénieur de recherche au CEA, pour son encadrement pendant ces 3 ans. Pour des raisons surtout administratifs, cette thèse n'a pas toujours été facile, mais nous y sommes quand même arrivés. Mais pas seuls, je remercie également Florence Lefebvre-Joud et Gérard Gebel de la direction scientifique du CEA Grenoble pour avoir participé et trouver des solutions, pour leurs conseils et surtout d'avoir été à mon écoute.

Durant ces 3 ans de thèse, j'ai eu le plaisir de travailler au côté de Jean Dijon et Hélène Le Poche, ils m'ont beaucoup apporté pendant cette thèse et surtout j'ai beaucoup appris auprès d'eux.

J'ai également rencontré des personnes formidables. Adeline et François, je vous remercie pour votre gentillesse. Sans toi, Adeline, les choses auraient pu être bien plus compliquées, merci. Je tiens également remercier Nicolas, collègue thésard depuis le début avec Vincent et également formateur Latex : nous sommes arrivés au bout. Je souhaiterais remercier Agathe, ma co-bureau, pour sa vision philosophique du monde. Bien évidemment, je remercie également tous mes collègues des bâtiments C4 et D3, à qui je n'ai pas pu dire au-revoir.

Il y a ceux avec qui on partage les galères et ceux avec qui on oublie qu'on en a. Je ne peux donc ne pas remercier mes belles rencontres Grenobloises : Sylvie et Serge, Amandine (ma coach avant soutenance), Emmanuelle, Nada et Peter ... et surtout Sébastien.

Je tiens également remercier ma famille, qui a traversé la France entière pour assister à cette soutenance : une vraie expédition.

REMERCIEMENTS

Table des matières

Remerciements	i
Table des figures	xv
Liste des tableaux	xviii
Liste des acronymes	xix
Introduction générale	1
I État de l'art sur la croissance de tapis de nanotubes de carbone	5
I.1 Généralités sur les tapis de nanotubes de carbone	6
I.1.1 Les nanotubes de carbone	6
I.1.2 Croissance de tapis de nanotubes de carbone	9
I.2 Mécanismes de croissance de tapis de nanotubes de carbone	11
I.2.1 Nucléation et croissance de nanotubes de carbone sur un catalyseur métallique	12
I.2.1.1 Diffusion du carbone dans/sur la nanoparticule métallique (les modèles VLS et VSS)	12
I.2.1.2 Mécanisme yarmulke	15
I.2.1.3 Croissance de nanotubes de carbone verticalement alignés	16
I.2.2 États physiques et chimiques du catalyseur	17
I.2.2.1 États physiques du catalyseur	17
I.2.2.2 États chimiques du catalyseur	18
I.2.3 Croissance en <i>tip</i> ou <i>base-growth</i>	20
I.2.4 Désactivation du catalyseur, arrêt de croissance du tapis de nanotubes de carbone	20
I.3 Facteurs clés de la croissance de tapis de nanotubes de carbone	23
I.3.1 La phase gazeuse réactive	24
I.3.2 Le catalyseur	25

TABLE DES MATIÈRES

I.3.3	Les interactions nanoparticules/substrat	29
I.3.3.1	Pré-traitements du catalyseur	29
I.3.3.2	Support : barrière de diffusion	30
I.4	Procédés de synthèse de tapis nanotubes de carbone	32
I.4.1	Les variantes de la méthode CVD (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)	33
I.4.1.1	Les synthèses C-CVD en une étape, ou dites homogènes	33
I.4.1.2	Les synthèses C-CVD en deux étapes, ou dites hétérogènes	35
I.4.2	La méthode HF-CVD (<i>Hot filament chemical vapor deposition</i>)	39
II	Techniques expérimentales	43
II.1	Analyse structurale	44
II.1.1	Spectroscopie micro-Raman	44
II.1.1.1	Généralités sur la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone	44
II.1.1.2	Caractérisation structurale de tapis de nanotubes en spectroscopie Raman	51
II.1.2	Microscopie électronique en transmission, MET	54
II.2	Analyse cinétique <i>ex situ</i> et <i>in situ</i>	56
II.2.1	Analyse <i>ex situ</i> : méthode de « croissance pulsée »	56
II.2.2	Analyse <i>in situ</i> : technique de réflectométrie	60
II.2.2.1	Nouvelle technique de réflectométrie à 45°	62
II.3	Analyse de la phase gazeuse	67
II.3.1	Spectrométrie de masse	68
II.3.2	Spectroscopie d'absorption UV-visible	68
II.3.3	Spectroscopie d'émission optique	70
II.4	Mesure de températures du substrat	72
II.4.1	Méthodologie expérimentale pour estimer la température du substrat	72
II.4.2	Observation <i>in situ</i> de la variation de températures du substrat lors de la croissance	73
II.5	Conclusion	76
III	Impact du nouveau procédé de HF-CVD sur les conditions de nucléation et de croissance.	77
III.1	Nouveau procédé de HF-CVD avec filaments en carbone	78
III.1.1	Dispositif expérimental	78
III.1.2	Principe du double chauffage	81
III.1.3	Conditions de croissance	83

TABLE DES MATIÈRES

III.2 Nucléation et croissance de tapis de nanotubes de carbone en HF-CVD	84
III.2.1 Différentes phases de nucléation/croissance	85
III.2.2 Morphologie et structure d'un tapis de nanotubes de carbone par filaments chauds en carbone	88
III.2.2.1 Morphologie d'un tapis de nanotubes de carbone	89
III.2.2.2 Structure d'un tapis de nanotubes de carbone	89
III.3 Reproductibilité du procédé	92
III.3.1 Reproductibilité de la nucléation en réflectométrie <i>in situ</i>	92
III.3.2 Effets du vieillissement des filaments	93
III.3.3 Effets du type d'alumine sur la nucléation	95
III.4 Conclusion	97
III.5 Croissances à partir du méthane comme précurseur carboné	98
IV Rôle des filaments chauds sur la cinétique de croissance et la structure de tapis de nanotubes	101
IV.1 Méthodologie expérimentale	102
IV.1.1 Méthode de la « croissance pulsée » pour l'analyse cinétique	102
IV.1.2 Dé-corrélation de la nucléation et de la croissance	105
IV.2 Analyse structurale et morphologique des nanotubes de carbone	106
IV.2.1 Contrôle du nombre de parois et du diamètre	106
IV.2.2 Analyse de la qualité structurale en spectroscopie Raman	110
IV.2.2.1 Variation du rapport I_D/I_G avec la température et au cours de la croissance	111
IV.2.2.2 Comparaison du rapport I_D/I_G d'une croissance HF-CVD à une croissance C-CVD	113
IV.2.3 Observations de la morphologie du tapis de nanotubes de carbone	115
IV.3 Analyse <i>ex situ</i> de la cinétique durant la croissance	119
IV.3.1 Étude comparative des cinétiques de C-CVD et HF-CVD	119
IV.3.1.1 Durée de croissance	120
IV.3.1.2 Courbes d'Arrhenius	121
IV.3.2 Énergies d'activation	123
IV.4 Discussion	126
IV.5 Conclusion	132
V Caractérisation électrique de faisceaux de nanotubes de carbone	135
V.1 Dispositif expérimental et méthodes de mesures	136
V.1.1 Principe	136
V.1.2 Réalisation du dispositif expérimental	137

TABLE DES MATIÈRES

V.1.3	Mesures des résistances et méthode TLM (<i>Transfer length method</i>)	139
V.2	Caractérisations électriques de faisceaux de nanotubes de carbone produits en HF-CVD	143
V.2.1	Reproductibilité des mesures	144
V.2.1.1	Approche expérimentale	144
V.2.1.2	Résultats	146
V.2.2	Estimation des résistivités	151
V.2.3	Caractérisation électrique à basse température	154
V.3	Comparaison avec les mesures de croissance en C-CVD et à haute température	156
V.3.1	La non-reproductibilité des mesures en C-CVD	157
V.3.2	Comparaison des mesures électriques des croissances en C-CVD avec HF-CVD	158
V.3.3	Mesures électriques de croissance à haute température	159
V.4	Discussion	163
V.5	Modèle	164
V.6	Conclusion	167
	Conclusion générale	171
	Bibliographie	192
A	Étude du catalyseur et de la sous-couche d'alumine	A
A.1	Sous-couche d'oxyde : alumine	A
A.2	Le catalyseur : fer	B
B	Mesures électriques	E
B.1	Résistances linéiques et résistances de contact	E
B.2	Nouveau design des puces avec les électrodes	G

Table des figures

I.1	Schéma de la structure d'un nanotube de carbone à une paroi fermé par deux semi-fullerènes et illustration des trois différents axes d'enroulement du nanotube.	7
I.2	Schéma d'un tapis de nanotubes et photographies MEB d'un tapis de nanotubes de carbone d'un millimètre de hauteur et d'un grossissement sur des faisceaux de nanotubes de carbone, dits <i>bundles</i>	8
I.3	État de l'art sur la densité de tapis en fonction du diamètre des nanotubes.	10
I.4	Photographie optique d'un tapis de nanotubes de 21,7 mm de haut.	10
I.5	Schéma des différentes étapes du processus réactionnel entre les espèces carbonées et la nanoparticule catalytique pendant la croissance sur un substrat.	11
I.6	Schémas d'un gradient hypothétique en température (b) ou en concentration de carbone (a) dans la nanoparticule métallique pour expliquer la précipitation localisée d'un nanotube de carbone sur la particule (Ding <i>et al.</i>)	14
I.7	Schémas des modèles de croissance VLS (a) et VSS (b) proposés par Chen <i>et al.</i> en 2011 sur la croissance de nanotubes de carbone sur des nanoparticules non-métalliques	14
I.8	Schémas du mécanisme de Yarmulke.	15
I.9	Schémas montrant les étapes successives de la nucléation et de la croissance de nanotubes de carbone verticalement alignés	16
I.10	Évolution de la température de fusion du fer, du nickel, de l'or et de l'argent en fonction de leur diamètre manométrique (Moisala <i>et al.</i>).	18
I.11	Comparatif de l'évolution de la température de fusion dans des nanoparticules de fer pur et dans des nanoparticules composées de Fe/C en fonction de leur taille, par Ding <i>et al.</i> en 2004.	19
I.12	Schéma de la croissance en <i>base et tip-growth</i>	19
I.13	Schémas des mécanismes du mûrissement d'Ostwald (a) sans apport d'eau dans la phase gazeuse et (b) avec de l'eau.	21
I.14	Modèle de diffusion du gaz pendant la croissance.	23

TABLE DES FIGURES

I.15	Les énergies libres de Gibbs de réaction par mole de carbone pour la formation de carbone et de carbures métalliques (à pression atmosphérique)	26
I.16	Calculs de la variation d'enthalpie libre (énergie de Gibbs) pour les réaction entre le nickel et (a) C ₂ H ₂ , (b) C ₂ H ₄ , (c) CH ₄ et (d) CO. Estimation de l'enthalpie libre de réaction entre C ₂ H ₂ et (e)Ni, (f) Co, (g) Fe, (h) W et (i) Mo.	27
I.17	Effets de la nature de la phase gazeuse sur la hauteur des tapis . . .	28
I.18	Diagramme d'Ellingham des oxydes	31
I.19	Schéma simplifié du réacteur double four pour la synthèse de tapis de nanotubes de carbone en FC-CVD.	34
I.20	Photographie MEB de tapis de nanotubes de carbone en FC-CVD .	34
I.21	Photographies de tapis de nanotubes de carbone obtenus par <i>super-growth</i> (Hata <i>et al.</i>).	36
I.22	Schémas de la préparation du catalyseur et réacteur CVD assisté par arc électrique et micro-onde plasma.	36
I.23	Images d'un tapis d'un demi centimètre obtenu par « point arc » micro-onde plasma-CVD	37
I.24	Comparaison des vitesses de croissance en fonction du ratio $\frac{\text{CH}_4}{(\text{CH}_4 + \text{H}_2)}$ et de la température du filament (W ou Ta).	37
I.25	Images MEB de obtenus dans des mêmes conditions de croissance sous HF-CVD en tungstène ou en tantale.	38
I.26	Tapis de nanotubes de carbone de plus de 1 mm de hauteur obtenu par un procédé HF-CVD de filaments en tungtène.	39
I.27	Schéma du procédé HF-CVD l'équipe de Hong <i>et al</i> (a) et leur courbe de la dérive en température de l'échantillon (b).	40
I.28	Schéma du réacteur HF-CVD avec un filament de carbone utilisé par l'équipe de Chaisitsak <i>et al.</i> (a) et des photographies MEB de nanotubes de carbone alignés types obtenus avec ce procédé (b). . .	41
II.1	Représentation schématisée des diffusion Rayleigh, Stokes et Anti-Stokes, issues de la thèse de Y. Almadori.	45
II.2	Spectres Raman de nanotubes de carbone obtenus avec un laser vert et avec un laser rouge, de Al-Zanganawee <i>et al.</i>	46
II.3	Diagramme de Kataura montrant la relation entre les énergies de transition correspondant à un diamètre de nanotube et l'énergie d'excitation.	47

TABLE DES FIGURES

II.4	Spectres de RBM à basse fréquence (100 à 200 cm^{-1}) et de la bande G (1 560 à 1 600 cm^{-1}) mettant en évidence que la présence et la forme de la bande dépendent de l'énergie d'excitation du laser (Levshov <i>et al.</i>).	48
II.5	Spectres Raman de nanotubes de carbone dans le domaine de 1 200 à 1 450 cm^{-1} montrant la dispersion de la fréquence du mode D en fonction de l'énergie d'excitation.	48
II.6	Schéma et photographies de l'appareillage du spectromètre Raman.	51
II.7	Spectre Raman de tapis de nanotubes de carbone obtenu à 645 °C avec un faible rapport I_D/I_G et présentant des RBM.	52
II.8	Spectre Raman de nanotubes de carbone multi-parois avec identification des pics D, G, 2D et d'autres composantes (D_2 , D_3 , D_4) qui peuvent permettre d'expliquer la forme des bandes D et G.	53
II.9	Comparaison de l'évolution du rapport I_D/I_G en fonction de la température de substrat lorsque le pic D_2 est pris en compte dans la bande G. La dispersion des points est plus faible dans ce dernier cas.	53
II.10	Photographie en MET-HR d'un nanotube de carbone à 5 parois.	55
II.11	Photographies MEB d'un tapis de nanotubes de carbone ayant subi un arrêt puis une reprise de croissance. L'arrêt est marqué par une ligne horizontale.	57
II.12	Évolution, au cours de l'élaboration d'un tapis de nanotubes de carbone, de la vitesse de croissance déterminée par la méthode de « croissance pulsée ».	58
II.13	Photographie MEB d'un tapis de nanotube pulsé en (a) et schéma d'une croissance pulsée avec une température de substrat toujours croissante au cours du temps (b). La croissance étant en <i>base-growth</i> , le haut du tapis correspond au début de croissance.	59
II.14	Schéma du montage de l'interféromètre à 90° dans un four CVD pour la croissance de tapis de nanotubes de carbone.	60
II.15	Évolution du signal de l'interféromètre en début de croissance de tapis de nanotubes de carbone.	61
II.16	Photographies MEB de colonnes de nanotubes de carbone, vu de coupe (a) et du haut de l'échantillon (b).	61
II.17	Schéma de principe du dispositif expérimental selon l'invention.	63
II.18	Représentation schématique de l'évolution de l'intensité lumineuse mesurée en fonction de l'épaisseur du tapis de nanotubes de carbone	64
II.19	Photographie MEB du réseau de lignes de nanotubes de carbone alignés	65

TABLE DES FIGURES

II.20	Évolution de l'intensité lumineuse mesurée par le détecteur pendant la croissance d'un réseau de lignes de nanotubes de carbone alignés (a) et résultat du calcul permettant de connaître la hauteur des lignes de nanotubes de carbone en temps réel (b).	66
II.21	Schéma du spectromètre de masse greffé au réacteur de croissance de tapis de nanotubes de carbone.	67
II.22	Schéma du dispositif de spectrométrie d'absorption UV-visible.	69
II.23	Schéma du montage de la spectroscopie d'émission dans un réacteur CVD. Excitation des molécules gazeuses par une source IR, générée par filaments chauds.	70
II.24	Spectre d'émission du radical CH^\bullet observé en HF-CVD.	71
II.25	Schéma du dispositif mis en place pour mesurer en temps réel la température du substrat avec un thermocouple K greffé sur un wafer de silicium.	73
II.26	Comparatif de mesures de température lu par le thermocouple du réacteur et par un thermocouple greffé sur le substrat où il y a la croissance	75
II.27	Comparatif de mesures de température d'un thermocouple vierge et d'un thermocouple avec un dépôt de catalyseur	75
III.1	Photographies du réacteur CVD (Plassys) utilisé durant cette thèse (a) et de la raquette supportant 6 ou 10 filaments qui est placée au dessus de la sole en graphite (b).	78
III.2	Schéma du réacteur CVD Plassys assisté par filaments chauds	79
III.3	Influence du chauffage des filaments en carbone sur la température de substrat. Le début de croissance présente un chauffage brutal lors de l'allumage des filaments à $t = 0$ qui est suivi par une dérive en température.	80
III.4	Mesure de la température de substrat en fonction de la puissance des filaments à différentes températures de consigne (300, 400, 500, 600 et 650 °C) (a) et en fonction de la température de consigne à différentes puissances des filaments (0 à 800 W) (b).	82
III.5	Schéma du double chauffage produit par les filaments chauds : activation de la phase gazeuse aux alentours de 1 600 °C par des filaments et croissance de tapis de nanotubes de carbone à 650 °C	83
III.6	Conditions de croissance sous 600 W de filaments et 500 °C de consigne.	84
III.7	Schéma des différentes étapes de nucléation/croissance et images MEB de (a) la nucléation, (b) de l'auto-organisation des tubes et (c) et du tapis lorsque le signal du réflectomètre ne diminue plus.	85

TABLE DES FIGURES

III.8 Mesures de température de substrat et leurs dérivées premières, durant la croissance et sans croissance avec les changements d'étapes à 31 s et à 39 s.	86
III.9 Identification des changements d'étape de nucléation/croissance par les changements de signe de la dérivée première du réflectomètre à 31 s (a) et le changement de signe de la dérivée première de la température de substrat pendant la croissance à 39 s (b).	87
III.10 Différentes étapes de nucléation observables sur le signal du réflectomètre correspondant au changements de pente de la température du substrat (a) dont le zoom qui montrent la nucléation et l'auto-organisation des tubes (b).	88
III.11 Photographies MEB de nanotubes de carbone obtenues dans des conditions standards : (a) tapis de nanotubes de carbone (50 μm en 15 min), (b) têtes et (c) pieds du tapis de nanotubes de carbone, (d) nanotubes de carbone à fort grossissement, (e) pilier de tapis de nanotubes de carbone (520 μm en 2 h) et (f) un grossissement sur les nanotubes obtenus sous forme de plot.	90
III.12 Distribution du nombre de parois et en diamètre de la population de nanotubes obtenus dans ces conditions standards de filaments chauds (a) et une image en MET des nanotubes représentatifs de cette population de nanotubes (b)	91
III.13 Spectre micro-raman (à $\lambda_{(laser)} = 632 \text{ nm}$) de la tranche d'un tapis de nanotubes de carbone obtenu dans des conditions standards de croissance (500 $^{\circ}\text{C}$ de consigne et 600 W de filaments) en (a) et diminution du rapport I_D/I_G au cours de la croissance, soit lorsque la température du substrat augmente (b).	91
III.14 Observations de la reproductibilité de la nucléation/croissance dans des mêmes conditions de croissance et sur une même alumine (IBS).	93
III.15 Évolution de la hauteur du tapis sur les deux premières minutes de croissance sous filament en carbone en fonction de la durée de leur utilisation.	94
III.16 Observations par réflectométrie des différents temps d'incubation et de nucléation/croissance entre une croissance sur alumine ALD et une alumine IBS.	95
III.17 Courbes d'Arrhénius comparant les vitesses de croissance sur alumine IBS et alumine ALD en fonction de la température.	96
III.18 Photographies MEB de tapis de nanotubes de 2 μm obtenus à partir du méthane n° 1, 2, 3 et 4, respectivement (a), (b), (c) et (d).	99

TABLE DES FIGURES

III.19	Évolution du signal du réflectomètre à 45° en fonction de la croissance des tapis de nanotubes à partir du méthane dans les conditions n° 1.	99
IV.1	Dérive de la température du substrat dès que les filaments sont activés. La température de substrat monte brusquement puis dérive pendant une durée dt , jusqu'à l'arrêt des filaments. La dérive de température s'atténue au cours du temps.	103
IV.2	Schéma des différentes croissances en HF-CVD et C-CVD, lesquelles ont été observées au MET et au Raman, sur une échelle de température de substrat.	106
IV.3	Histogrammes représentant la distribution en taille et en nombre de parois d'un échantillon de nanotubes présents dans un tapis nucléé en CVD catalytique (a, c et e) et en HF-CVD (b, d et f) à différentes températures.	107
IV.4	Photographies en MET de nanotubes de carbone nucléés en C-CVD (a) et en HF-CVD (b)	109
IV.5	Histogrammes représentant la distribution en taille et en nombre de parois d'un échantillon de nanotubes présents dans un tapis nucléé en CVD catalytique (a) et en HF-CVD (b). Observations issues d'analyses TEM.	109
IV.6	Spectres Raman en fonction de la hauteur d'un tapis de nanotubes de carbone obtenu en C-CVD à 645 °C (condition E) montrant la stabilité du rapport I_D/I_G du haut en bas du tapis de nanotubes.	111
IV.7	Spectres Raman caractéristiques du haut et bas d'un tapis de nanotubes de carbone obtenu en HF-CVD de 590 °C à 650 °C (condition F) montrant la diminution du rapport I_D/I_G au cours de la croissance (sur alumine IBS).	112
IV.8	Diminution du rapport I_D/I_G et dérive de température de substrat pendant la croissance en HF-CVD ($T_{cons.} = 300$ °C et 600 W de puissance de filaments, sur alumine ALD).	112
IV.9	Variation du rapport I_D/I_G avec la température du substrat, des tapis obtenus dans des conditions C-CVD (en bleu) et HF-CVD (en rouge).	114
IV.10	Spectre Raman de la condition A en C-CVD lorsque le rapport I_D/I_G est supérieur à 1 avec la présence des pics de défauts D et D_2 et les pics de carbone parasite D_3 et D_4	114
IV.11	Photographies MEB d'un tapis de nanotubes de carbone obtenu en C-CVD ($H_{Tapis} = 86$ µm)(a) et les grossissements à la tête (b), au centre (c), en bas (d) et au pied du tapis (e) montrant l'augmentation de la tortuosité des nanotubes au cours de la croissance.	116

TABLE DES FIGURES

IV.12	Photographies MEB d'un tapis de nanotubes de carbone obtenu en HF-CVD ($H_{Tapis} = 1\,088\ \mu\text{m}$) (a) et les grossissements du haut (b), à $300\ \mu\text{m}$ (c), à $650\ \mu\text{m}$ (d) et au pied du tapis (e) montrant la légère augmentation de la tortuosité des nanotubes sur une croissance de plusieurs heures.	117
IV.13	Photographie MEB d'un tapis de nanotubes de carbone zoomée sur une transition entre une croissance HF-CVD et C-CVD, avec un arrêt de croissance.	118
IV.14	Observation des durées de croissance de tapis de nanotubes de carbone en HF-CVD et C-CVD mettant en évidence les différences de hauteur (a) et d'atténuation de la vitesse avant l'arrêt de croissance (b).	120
IV.15	Courbes d'Arrhenius avec et sans filaments chauds.	122
IV.16	Courbes d'Arrhenius de croissance en C-CVD (a) et en HF-CVD (b) avec les différentes énergies d'activation en fonction de la température de substrat.	124
IV.17	Courbes d'Arrhenius présentée par Lee <i>et al.</i> avec une mesure d'énergie d'activation ($E_a = 1,3\ \text{eV}$) en (a) et repris en (b) avec les valeurs mesurées de Lee <i>et al.</i> où deux énergies d'activation sont mesurées, $E_a = 0,93\ \text{eV}$ au dessus de $900\ ^\circ\text{C}$ et $E_a = 1,60\ \text{eV}$ en dessous de $900\ ^\circ\text{C}$	127
IV.18	Résultats de la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température de substrat obtenus durant cette thèse (a), variation de la vitesse maximale (b), du nombre de parois (c) et de la fraction molaire d'acétylène proche du substrat (d) en fonction de la température maximale calculées par Futko <i>et al.</i>	129
IV.19	Vitesse de croissance en fonction de la température, de $545\ ^\circ\text{C}$ à $800\ ^\circ\text{C}$ (sur un dépôt d'alumine différent) en HF-CVD.	130
IV.20	Photographies en MEB de tapis de nanotubes de carbone recouvert de carbone parasite pendant des croissances à température supérieure à $700\ ^\circ\text{C}$ juste sur les têtes en (a) et également sur les <i>bundles</i> en (b).	130
IV.21	Diagramme d'équilibre fer-carbone.	131
V.1	Schéma et photographies en MEB des différentes étapes de la conception du dispositif électrique : de la croissance sur plots de catalyseur et le couchage des faisceaux, au dépôt d'électrodes circulaires Pd/Au par lithographie optique.	137
V.2	Schéma du dispositif expérimental	138

TABLE DES FIGURES

V.3	Photographies en MEB des quatre électrodes circulaires déposées sur les faisceaux couchés et qui ont poussé sur des plots de catalyseur de surface de 9 (a), 18 (b), 30 (c) et 60 μm^2 (d).	140
V.4	Photographie en MEB du dispositif expérimental localisé sur un faisceau de nanotubes de carbone couché avec les électrodes circulaires reliées au 4 plots métalliques permettant de mesurer la résistance entre deux pointes.	141
V.5	Exemple de courbe I-V obtenue afin de mesurer une résistance (en Ohm) d'une zone du faisceau comprise entre deux électrodes.	142
V.6	Schéma de la dépendance linéaire de la résistance avec la longueur de faisceau mesurée L par la méthode TLM. La résistance de contact peut être lue sur l'ordonnée à $L = 0$	143
V.7	Photographie MEB du dispositif expérimental focalisé sur une dimension de surface de plots de catalyseur. La distance entre les quatre électrodes s'élargit de la gauche vers la droite afin de pouvoir réaliser un TLM.	144
V.8	Schéma du dépôt d'électrode Pd/Au sur le faisceau en (a) et une photographie au MEB en (b). Risque d'un dépôt Pd/Au non uniforme par effet d'ombrage à la jonction entre le substrat et le faisceau.	145
V.9	Variation de la résistance avec l'augmentation de la longueur entre deux électrodes d'un faisceau de même diamètre. Exemple de la puce n° 3 d'une surface de catalyseur de 30 μm^2	147
V.10	Augmentation de la résistance linéique inversement proportionnelle à la surface de plot de catalyseur.	149
V.11	Variation des résistances de contact R_{ct} en fonction de la surface des plots du catalyseur.	150
V.12	Photographie MEB des trois zones du faisceau : « haut », « centre » et « bas du faisceau ».	150
V.13	Estimation de la résistivité des faisceaux de nanotubes de carbone en fonction de la surface initiale du plot de catalyseur.	153
V.14	Résistances en fonction de la longueur d'un même faisceau de nanotubes de carbone à 300 K mesurées au laboratoire du CEA Grenoble et à l'institut lumière matière (ILM) à Lyon et à 5 K seulement à l'ILM.	155
V.15	Variation à tendance linéaire de la résistance lorsque la longueur mesurée du faisceau de nanotubes augmente en C-CVD (a) et en HF-CVD (b). Le coefficient directeur de cette fonction linéaire permet d'estimer la résistivité linéique.	160

TABLE DES FIGURES

V.16	Bilan des résistances linéiques en fonction de la température, du mode de CVD, de la surface du plot de catalyseur et l'emplacement de la mesure sur le faisceau de nanotubes de carbone.	161
V.17	Variation de la résistance avec la longueur du faisceau sur les surfaces de plots de catalyseur à $9 \mu\text{m}^2$ en (a) et à $30 \mu\text{m}^2$ en (b).	162
V.18	Schéma de la dé-densification du tapis de nanotubes de carbone durant la croissance engendrant son arrêt définitif.	165
V.19	Schéma du faisceau de nanotubes couché sous deux électrodes à une distance h_1 et h_2 de la tête du faisceau.	165
V.20	Schéma de la dé-densification du tapis avec N le nombre de tube à un temps t et une distance du haut du tapis h.	166
V.21	Graphe 3D représentant les résultats du modèle pour la croissance en condition standard de HF-CVD.	168
V.22	Graphe 3D représentant les résultats du modèle pour une croissance en C-CVD.	168
A.1	Variation de la vitesse (a) et des hauteurs de tapis (b) d'une croissance produite dans une même condition C-CVD sur deux alumines différentes (dépôt en ALD ou en IBS).	C
A.2	Analyses XPS du fer après croissance de deux conditions en HF-CVD et deux conditions en C-CVD.	D
B.1	Schéma d'une puce avec les différentes zones numérotées de 1 à 16.	F
B.2	Tableau des différentes résistance linéiques et résistances de contact obtenues sur la puce n° 2 des conditions de croissance en HF-CVD.	F
B.3	Nouveau design de la puce pour la caractérisation électrique des faisceaux.	G
B.4	Dimensions et positions des nouvelles surfaces de plots de catalyseur sur la puce.	H
B.5	Design des électrodes modifiées.	H
B.6	Nouvelles dimensions des électrodes.	I
B.7	Nouveaux design des électrodes pouvant connecter autour du plot de catalyseur.	I
B.8	Dimensions du nouveau design des électrodes.	J

TABLE DES FIGURES

Liste des tableaux

III.1	Paramètres des 4 conditions de croissance avec méthane permettant d'obtenir un tapis de nanotubes de carbone.	100
IV.1	Valeurs de température de substrat estimées (T_{moy}) à une température de consigne sur une durée de dérivée de température dt , correspond à une croissance entre deux pulses. L'incertitude (l'erreur) est l'écart entre la température maximale mesurée et la température moyenne estimée.	104
IV.2	Valeurs des énergies d'activation mesurées à partir des données du modèle cinétique de Futko <i>et al.</i> en fonction du diamètre des nanotubes de carbone.	132
V.1	Différents critères des puces de croissances HF-CVD 1, 2, 3 et 4, à même température de consigne et de puissance filaments.	146
V.2	Valeurs des résistances linéiques R/L obtenues pour chaque puce (1, 2, 3 et 4) en fonction de la taille du faisceau (proportionnelle à la surface du catalyseur).	147
V.3	Valeurs des résistances de contact obtenues pour chaque puce (1, 2, 3 et 4) en fonction de la taille du faisceau (proportionnel à la surface du catalyseur).	152
V.4	Valeurs des résistances linéiques R/L et résistances de contact $R_{contact}$ des conditions de croissance de HF-CVD à température de consigne de 500 °C, de la puce n° 4.	152
V.5	Valeurs mesurées des sections des faisceaux par surface initiale de plots de catalyseur.	153
V.6	Valeurs des résistances linéiques R/L , résistances de contacts et de résistivité de faisceaux mesurés aux deux laboratoires, à basse température (5 K) et à température ambiante (300 K).	156
V.7	Valeurs des résistances linéiques R/L et résistances de contact $R_{contact}$ des conditions de croissance en C-CVD à température de consigne de 680 °C, équivalant à environ 650 °C de température de substrat.	158

LISTE DES TABLEAUX

V.8	Valeurs des résistances linéiques R/L et résistances de contact $R_{contact}$ des conditions de croissance de C-CVD à température de consigne de 615 °C, équivalant à environ 585 °C de température de substrat.	159
V.9	Valeurs des résistances linéiques R/L et résistances de contact $R_{contact}$ des conditions de croissance de HF-CVD à haute température de substrat (710 °C).	163
V.10	Valeurs des paramètres A' , B' et $v\tau$ obtenues du modèle pour tracer les graphes en 3D à partir des valeurs de résistance en HF-CVD et C-CVD (585 °C de température de substrat) des plots de catalyseur de surface de 9 μm^2 .	167

Liste des acronymes

ALD Atomic Layer Deposition
C-CVD Catalytic Chemical Vapor Deposition
CEA Commissariat à l'Énergie atomique et aux Énergies alternatives
CNT Carbon Nanotube
CVD Chemical Vapor Deposition
FC-CVD Floating Catalyst Vapor Deposition
HF-CVD Hot Filament Chemical Vapor Deposition
IBS Ion Beam Sputtering
ILM Institut Lumière Matière
MEB Microscope Électronique à Balayage
MET Microscope Électronique en Transmission
MET-HR Microscope Électronique en Transmission Haute Résolution
MWNT Multi-Wall carbon Nanotube
NP Nanoparticule
NTC Nanotubes de carbone
RBM Radial Breathing Mode
SWNT Single-Wall carbon Nanotube
TLM Transfer Length method
UV Ultra-violet
VA-CNT Vertically Aligned Carbon Nanotube
VLS Vapor-Liquid-Solid model
VSS Vapor-Solid-Solid model
XPS X-Ray Photoelectron Spectrometry

LISTE DES ACRONYMES

Introduction générale

Avant 1959, l'étude de l'infiniment petit n'avait jamais été envisagée. Il a suffi que Richard Feynman y fasse allusion pour que la nanotechnologie suscite un intérêt de la part des industriels. La course vers l'innovation et la miniaturisation des matériaux tels que les composants électroniques ont fait exploser la recherche en nanosciences. Depuis que Iijima les a remis à l'ordre du jour en 1991 [1], les nanotubes de carbone ont été victimes d'un effet de mode. Afin d'assouvir les fantasmes des industriels, dont certains auraient pu être extraits d'un livre de Jules Verne, comme par exemple la construction d'un ascenseur spatial, de nombreuses recherches sur son élaboration et ses applications ont été réalisées pendant une vingtaine d'années.

Ce tube creux en carbone de diamètre de dimension nanométrique et pouvant atteindre plusieurs centimètres de long présente d'excellentes propriétés. En effet, mécaniquement, le nanotube de carbone est un matériau d'une très grande flexibilité et d'une importante rigidité. Il est également peu réactif avec une excellente inertie chimique et une bonne stabilité à haute température sous atmosphère inerte. Sa conductivité électrique est théoriquement meilleure que certains métaux à une échelle nanométrique. Les nanotubes de carbone peuvent en effet conduire de très grandes quantités de courant qui peuvent être 1 000 fois supérieures à celle des métaux et peuvent également avoir une très bonne conductivité thermique. Ils sont donc des candidats idéaux pour toutes les applications en microélectroniques, stockage et transfert de l'énergie.

La production des nanotubes de carbone est dans certaines industries à environ 400 tonnes par an. Ils sont vendus en vrac et utilisés dans des matrices. Cependant la théorie sur les propriétés des nanotubes de carbone, souvent décrites comme exceptionnelles, ne collait pas avec la réalité. Le transfert technologique des nanotubes de carbone du laboratoire aux applications n'a pas été un succès, ce qui a entraîné un revers de situation par le désintéressement des industriels dans les années 2010. Depuis peu, les nanotubes de carbone suscitent de nouveau de l'intérêt mais cette fois-ci avec plus de maturité et avec des applications moins « tape-à-l'œil ». Une des applications phares est d'ajouter des nanotubes de carbone dans les électrodes des batteries au lithium afin d'améliorer leur efficacité.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Une start-up a vu le jour récemment dans le sud de la France en privilégiant la croissance de tapis de nanotubes pour les intégrer en tant qu'électrode dans des batteries nouvelles générations. Leur état d'esprit est de ne pas vouloir à tout prix faire-valoir les propriétés théoriques d'un nanotube mais celui d'un matériau qui est un tapis de nanotubes de carbone (nanotubes alignés perpendiculairement sur un substrat tels les poils d'un tapis). Les électrodes à base de nanotubes de carbone se positionneraient en réalité entre les fonctions d'un super-condensateur et celles de la batterie, alliant à la fois énergie et puissance. Ces nouvelles électrodes en nanotubes éviteraient l'échauffement des batteries et amélioreraient la rapidité de recharge. Cette nouvelle génération de batterie est en plus peu coûteuse en énergie et rentable puisqu'elle est constituée de l'élément le plus abondant dans la nature : le carbone.

L'équipe du CEA-tech de Grenoble est spécialisée dans l'intégration de tapis de nanotubes de carbone. Les différentes applications qu'elle vise, sont la micro-électronique avec les interconnexions, le transfert d'énergie (les câbles électrique) et le stockage d'énergie avec les batteries et les piles à combustibles. La croissance de tapis de nanotubes de carbone est réalisée par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur, *chemical vapor deposition* en anglais et dont l'acronyme très courant est *CVD*. Ce procédé de *CVD* peut être couplé d'un plasma et/ou des filaments chauds ou simplement avec des additifs dans la phase gazeuse afin de réaliser des croissances de tapis denses et millimétriques appelées « supergrowth ». La technique choisie est la *CVD* assistée par filaments chauds, également très efficace pour la croissance du diamant. Cependant les filaments sont métalliques et deviennent cassant dans une atmosphère carbonée. De plus, ils peuvent contaminer les nanotubes de carbone par des éléments métalliques ce qui n'est pas tolérable pour des applications en micro-électronique. L'alternative est d'utiliser des filaments en carbone qui n'ont pas les mêmes réactivités en présence d'une phase gazeuse carbonée qu'un filament métallique de type tungstène ou tantale. Cette nouvelle méthode permet d'activer la phase gazeuse en chauffant les filaments à des températures 3 fois supérieures à celle de la croissance en étant positionnés juste au dessus de l'échantillon. De nouveaux paramètres expérimentaux sont ainsi mis en place afin d'améliorer les performances électriques de tapis de nanotubes de carbone en affinant le contrôle de la croissance. L'objectif de la thèse est d'identifier les différents effets de ces nouveaux filaments sur la croissance, la structure et les propriétés du tapis de nanotubes de carbone. En corrélant les mécanismes de croissance à la structure et aux propriétés, le procédé de croissance peut être maîtrisé, permettant ainsi de contrôler les paramètres expérimentaux pour obtenir des tapis de propriétés en adéquation avec l'application visée.

Pour répondre à la problématique de cette thèse, il y a besoin de se situer par rapport à l'état de l'art de l'élaboration de tapis de nanotubes et d'identifier les dif-

INTRODUCTION GÉNÉRALE

férents facteurs clés influençant la croissance. Pour cela, il est important d'avoir un ordre d'idée des mécanismes de croissance des nanotubes de carbone. Cependant, les mécanismes ne sont toujours pas entièrement bien compris et peuvent être encore sujet de controverse pour l'état chimique et physique du catalyseur permettant d'activer la croissance. Le premier chapitre reprendra donc les principales théories connues des mécanismes de croissance permettant ensuite d'interpréter les principaux résultats obtenus durant cette thèse. L'état de l'art reprendra également les différents facteurs clés de la croissance et les différentes techniques de CVD déjà utilisées pour la croissance de tapis de nanotubes de carbone. Dans le chapitre qui suit, nous détaillerons les différentes techniques expérimentales mises en place durant cette thèse, afin de pouvoir réaliser une étude approfondie sur le rôle des filaments chauds sur la croissance, la structure et les performances électriques des tapis de nanotubes de carbone. Le nouveau procédé de filaments chauds est détaillé par la suite dans le chapitre III. Les croissances y sont analysées montrant ainsi la reproductibilité de la méthode et la qualité des tapis. Le chapitre IV regroupe tous les résultats des analyses cinétiques et structurales permettant de comparer les croissances en filaments chauds avec celles en CVD seule. Enfin, le dernier chapitre présente le dispositif expérimental mis en place pendant cette thèse qui a permis de réaliser les différentes caractérisations électriques sur des faisceaux de nanotubes produits en CVD et avec filaments chauds. En corrélant les résultats de la caractérisation électrique avec ceux des analyses cinétiques et structurales, un modèle alliant cinétique et mesures électriques a été développé afin de mieux évaluer les performances électriques des tapis de nanotubes.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Chapitre I

État de l'art sur la croissance de tapis de nanotubes de carbone

L'élaboration de nanotubes de carbone date bien avant la découverte de Iijima parue en 1991 [1]. Marc Monthieux [2] a en effet relaté dans la lettre des éditeurs de *Carbon*, que la découverte des nanotubes de carbone était attribuée à Radushkevich *et al.* dans les années 50 [3]. Le nanotube de carbone peut être décrit comme un objet unidimensionnel dont la forme est un tube cylindrique creux en carbone. Sa structure est telle une feuille de graphène (plan d'atomes de carbone arrangés en nid d'abeille) enroulée sur elle-même.

Depuis leur découverte, la compréhension des mécanismes de croissance a fait l'objet de nombreuses recherches et reste encore un sujet de controverse dans la communauté scientifique. Les propriétés exceptionnelles conférées au nanotube de carbone sont reliées à sa structure carbonée en nid d'abeille. Cependant, sa structure et ses propriétés peuvent varier d'une condition d'élaboration à une autre. Afin de pouvoir synthétiser des nanotubes de carbone destinés à une application visée, il est primordial de pouvoir contrôler sa synthèse en comprenant les mécanismes de croissance. La croissance de tapis de nanotubes de carbone (population dense de nanotubes verticalement alignés sur un substrat) étant à partir de nanoparticules catalytiques, le contrôle de celle-ci devient alors plus délicat.

L'état de l'art de cette thèse est ainsi sur les différents modèles de mécanismes de croissance proposés depuis leur découverte, sur les procédés et les paramètres clés de la synthèse de tapis de nanotubes de carbone.

I.1 Généralités sur les tapis de nanotubes de carbone

La compréhension des mécanismes de croissance de tapis de nanotubes de carbone passe d'abord par la compréhension de la croissance d'un nanotube. Ce début de chapitre est donc consacré à la structure et aux propriétés intrinsèques du nanotube de carbone, avant de se concentrer sur la croissance de tapis de nanotubes de carbone.

I.1.1 Les nanotubes de carbone

Le nanotube de carbone est une des formes allotropiques du carbone, les principales autres étant le diamant, le graphite, le fullerène et le graphène. Tout comme le graphène, il est composé de carbone tri-coordonnés de type sp^2 (3 liaisons σ dans le plan et une liaison π perpendiculaire au plan) formant ainsi un réseau à l'échelle atomique de cycles aromatiques, appelé feuillet de graphène. L'enroulement de ce feuillet en carbone forme un nanotube. Il a la particularité d'avoir un diamètre à l'échelle du nanomètre et de pouvoir atteindre plusieurs centimètres de long, ouvert ou fermé par un héli-fullerène à ses extrémités (figure I.1).

Le nanotube de carbone, en raison de sa structure unidimensionnelle et de sa configuration sp^2 (constituée d'orbitales p, de liaisons covalentes σ et π) ont le potentiel de présenter des propriétés souvent dites exceptionnelles, que ce soit d'un point de vue électrique, thermique ou mécanique. En effet, les liaisons covalentes étant les plus fortes dans les matériaux solides, les nanotubes sont ultra-résistants à la rupture avec un fort module d'Young de 1,26 TPa [4] et une très grande flexibilité. Concernant les orbitales p des cycles aromatiques, qui sont hors du plan et forment les liaisons π , elles se recombinent entre elles sur l'ensemble du réseau pour former un nuage d'électrons p, dits délocalisés. La délocalisation des électrons p est le phénomène connu de la conjugaison. Ce nuage électronique délocalisé sur la surface du nanotube est à l'origine des conductivités thermiques et électriques estimées très élevées, voire mêmes exceptionnelles. En effet, par un transport d'électrons quasi-balistique [5] (transport des phonons suivant un mouvement rectiligne sans aucune interaction), la conductivité thermique d'un nanotube peut atteindre par simulation $6\,600\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ [6] et en conductivité électrique, $1 \times 10^9\text{ S m}^{-1}$ [7]. Cependant, ces valeurs de conductivité n'ont jamais été mesurées expérimentalement et sont souvent bien inférieures aux valeurs théoriques. Ces valeurs expérimentales peuvent être expliquées par la présence de défauts dans la structure du nanotube, tel que la formation d'un pentagone ou d'un heptagone lors de son élaboration au lieu d'un hexagone. Les défauts altèrent considérablement les performances électriques et thermiques du nanotube de carbone et le

I.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

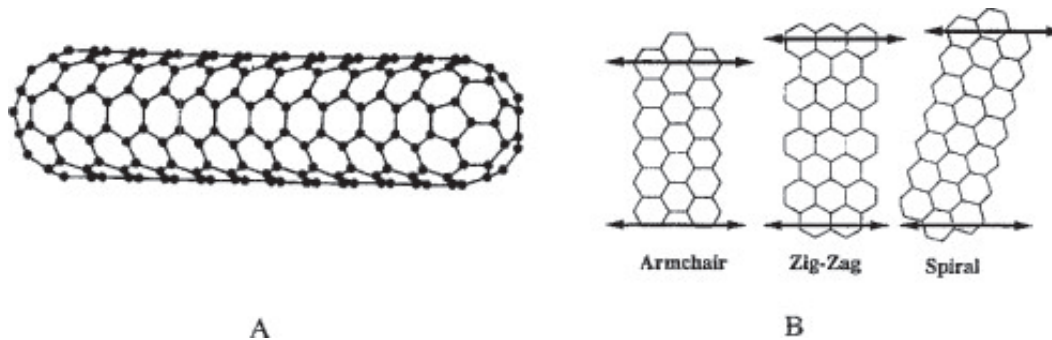


FIGURE I.1 – Schéma de la structure d'un nanotube de carbone à une paroi fermée par deux semi-fullerènes (A) et illustration des trois différents axes d'enroulement du nanotube (B) [10].

transport d'électron n'est alors plus balistique mais diffusif. Cependant, les nanotubes de carbone ont la capacité de supporter de très fortes densités de courant, $1 \times 10^9 \text{ A cm}^{-1}$ [8, 9], propriété très intéressante sachant que le cuivre ne peut supporter seulement $5 \times 10^6 \text{ A cm}^{-1}$.

Un autre paramètre pouvant également avoir une influence sur les propriétés intrinsèques du nanotube est l'axe d'enroulement du feuillet de graphène (figure I.1). L'orientation du plan hexagonal du feuillet de graphène lorsqu'il s'enroule sur lui-même définit l'hélicité du nanotube, appelé la chiralité, et influence ses propriétés électriques. En effet, deux-tiers des chiralités possibles confèrent un caractère semi-conducteur au nanotube, tandis que le dernier tiers a un caractère métallique.

Le nanotube de carbone peut également être un emboîtement de plusieurs tubes de graphène, telle que des poupées russes. Dans cette configuration le nanotube est dit multi-parois (*Multi-wall Nanotube, MWNT*) et il est schématisé sur la figure I.5. Dans ce cas, les nanotubes peuvent avoir plusieurs dizaines de parois, espacées de 0,34 nm [1]. La tendance serait que les nanotubes de plus gros diamètres (supérieurs à 7-8 nm) soient des multi-parois, tandis que les mono-parois (*Single Wall Nanotube, SWNT*) sont souvent des nanotubes de l'ordre de quelques nanomètres. Les nanotubes de carbone peuvent être classés en trois catégories :

- *single wall carbon nanotube, SWCNT*, avec une seule paroi ;
- *few wall carbon nanotube, FWCNT*, avec quelques parois (2 à 6 parois) [11] ;
- *multi wall carbone nanotube, MWCNT*, avec plusieurs parois (au delà de 10 parois).

Un même nanotube peut avoir des parois de chiralité différente et être un assemblage de semi-conducteurs et de métalliques. Dans ce cas là, les feuillets étant parallèles, la conductivité électrique est dominée par les parois des nanotubes de carbone métalliques [12]. La conduction électronique ne se fait pas de manière ba-

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

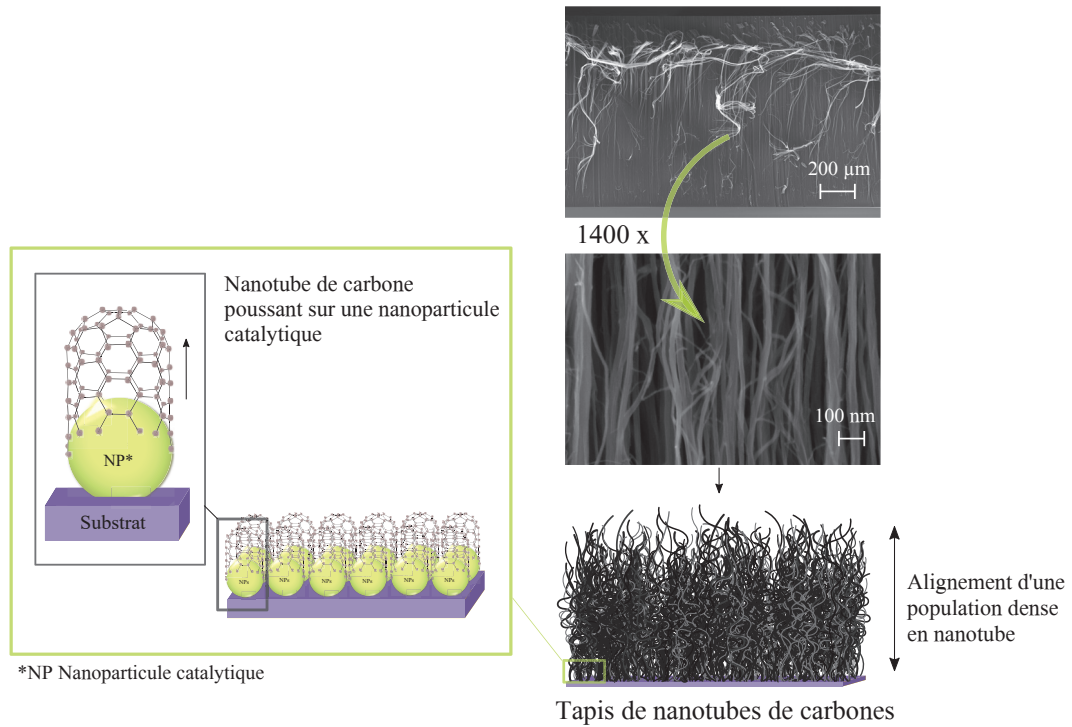


FIGURE I.2 – Schéma d'un tapis de nanotubes et photographies MEB d'un tapis de nanotubes de carbone d'un millimètre de hauteur et d'un grossissement sur des faisceaux de nanotubes de carbone, dits *bundles*. Les nanotubes de carbone poussent sur des nanoparticules catalytiques et s'alignent verticalement les uns par rapport aux autres afin de former un tapis de nanotubes de carbone lorsque la densité est assez conséquente ($> 1 \times 10^8$ tubes/cm²).

listique mais diffusif. Les principales conductivités électriques déjà observées pour des multi-parois varient de 10^4 à 1×10^7 S m⁻¹ [13, 14, 15, 16].

Les nanotubes de carbone peuvent pousser simultanément sur plusieurs nanoparticules. Avec une certaine densité et contrainte, ils vont alors s'aligner et former des nanotubes verticalement alignés, également appelés forêt ou tapis de nanotubes de carbone. Un tapis de nanotubes de carbone est ainsi composé d'une population de nanotubes qui peuvent être mono-paroi et/ou multi-parois (figure I.2), avec plus ou moins de défauts et de chiralité totalement différentes les uns par rapport aux autres conférant ainsi aux tapis des propriétés qui lui sont propres. Durant cette thèse, nous nous focaliserons sur des tapis à quelques parois.

I.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

I.1.2 Croissance de tapis de nanotubes de carbone

Le tapis de nanotubes croît généralement sur un support. Sur ce support sont déposées des nanoparticules, le plus souvent métalliques, qui jouent un rôle de catalyseur. La nucléation d'un nanotube commence lorsque des espèces carbonées gazeuses se dissocient et se solubilisent sur la nanoparticule. Par extrusion, le carbone solubilisé précipite de la nanoparticule pour former un nanotube. Les principales étapes du mécanisme de croissance d'un nanotube de carbone sur un substrat sont schématisées sur la figure I.5. Le tapis de nanotubes de carbone est obtenu lorsque toute une population de nanotubes de carbone nucléée et croît simultanément, à plus ou moins même vitesse, sur un substrat, avec une densité assez importante, de manière que les nanotubes s'alignent les uns par rapport aux autres (figure I.2).

Les premiers tapis sont apparus en 1996, dans une publication de Li et ses coéquipiers [17]. Depuis la hauteur, la densité et les performances des tapis de nanotubes n'ont cessé d'être améliorées toujours dans le but de les intégrer pour diverses applications. La densité d'un tapis est généralement supérieure à 1×10^8 tubes/cm² pouvant atteindre les 1×10^{13} tubes/cm² comme dans les travaux rapportés par Roberston et son équipe en 2012. Ils ont récapitulé les principales densités de tapis obtenues en fonction du diamètre des tubes. Ce graphe a été complété et mis à jour sur la figure I.3 [18, 19, 20, 21, 22, 23]. Ce graphe montre également la valeur limite de densité calculée par Robertson [24]. Le nombre de tubes maximum N par cm est calculé par la formule suivante :

$$N = \frac{2}{\sqrt{3}(D + \delta)^2} \quad (\text{I.1})$$

D est le diamètre moyen des nanotubes et δ est l'espacement entre deux feuillets de graphène (0,34 nm). Un tapis de nanotubes de diamètre moyen de 2 nm et de 8 nm par exemple a une densité maximale de $2,11 \times 10^{13}$ tubes/cm² et $1,66 \times 10^{12}$ tubes/cm² respectivement.

Aujourd'hui, les tapis de nanotubes peuvent atteindre plusieurs millimètres de haut [25][26] voire même atteindre les centimètres comme il est observé sur la photographie optique de Cho *et al.* sur la figure I.4 [27]. La reproductibilité d'un tapis de nanotubes avec une même densité et une même hauteur n'est pas encore maîtrisée et n'est pas toujours répétable d'un réacteur à un autre. Afin de pouvoir contrôler la croissance des tapis de nanotubes de carbone et d'améliorer leurs performances, les mécanismes de croissances ont fait l'objet de nombreuses études.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

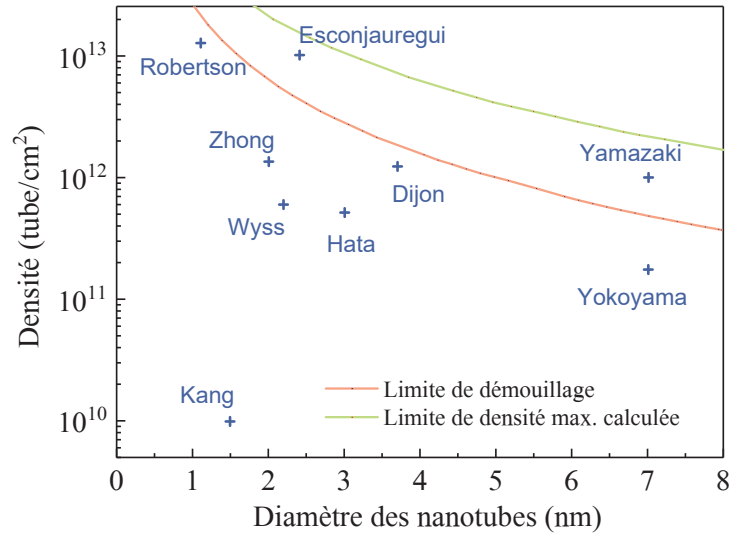


FIGURE I.3 – État de l’art de la densité de tapis en fonction du diamètre des nanotubes [18, 19, 20, 21, 22, 23], ré-adaptation de celui de Robertson et de son équipe en 2012 [24].

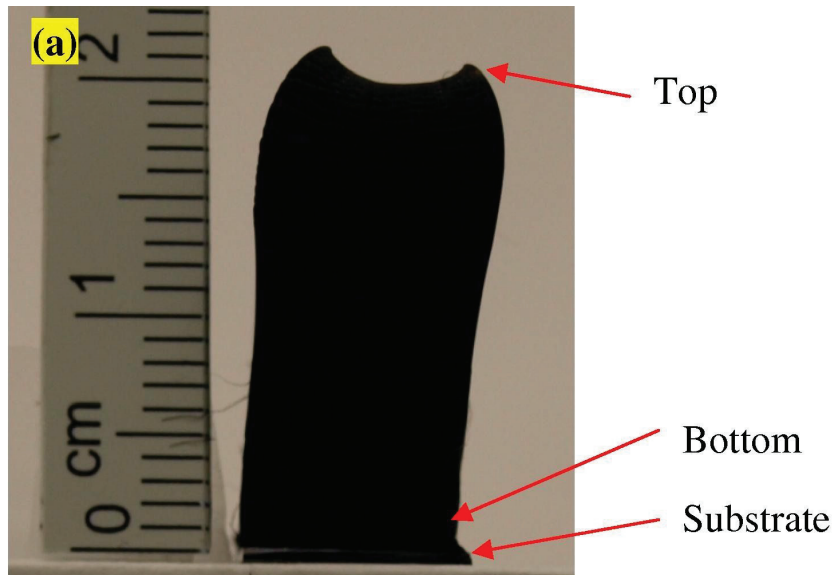


FIGURE I.4 – Photographie optique d’un tapis de nanotubes de 21,7 mm de haut [27].

I.2. MÉCANISMES DE CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

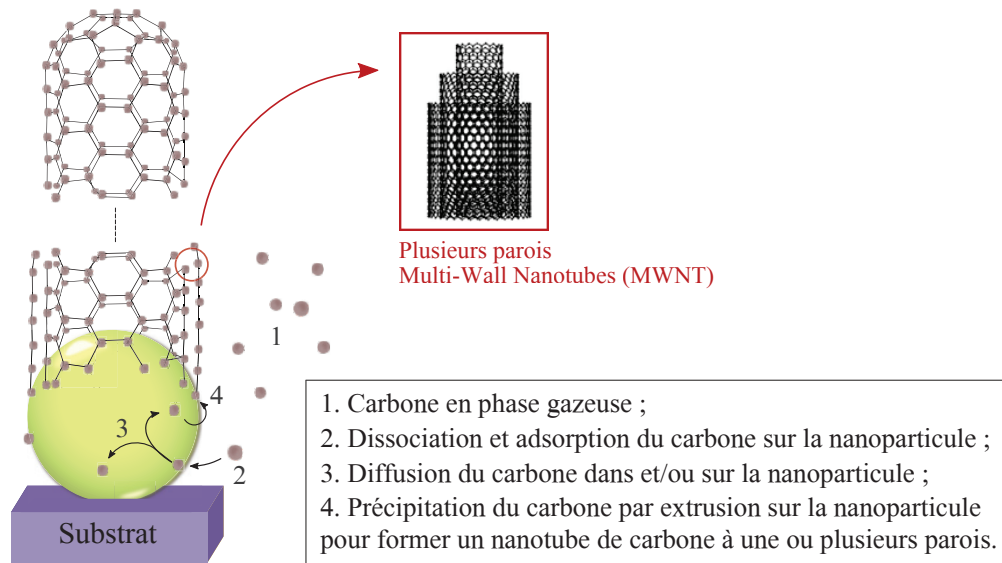


FIGURE I.5 – Schéma des différentes étapes du processus réactionnel entre les espèces carbonées et la nanoparticule catalytique pendant la croissance sur un substrat.

I.2 Mécanismes de croissance de tapis de nanotubes de carbone

La croissance de tapis de nanotubes de carbone de haute qualité, bien ordonnés, orientés verticalement avec des caractéristiques morphologiques et structurales pour des performances bien définies est complexe et n'est pas encore maîtrisée. De nos jours, les principaux mécanismes physiques qui déterminent la structure d'un nanotube de carbone, sa cinétique de croissance et sa longueur finale dans des conditions standards de synthèse sont en effet très mal compris. Au fil des décennies, des hypothèses sur les mécanismes de croissance se sont additionnées, accentuant des divergences de théorie sur la croissance de nanotubes de la communauté scientifique. Il est particulièrement difficile de définir les principales étapes de la synthèse des nanotubes de carbone dans le cadre d'un modèle, qu'il soit applicable sur différents procédés et réacteur. Il est donc important de pouvoir identifier et énumérer les facteurs ayant un impact sur la croissance de nanotubes de carbone.

La suite de ce chapitre reprendra les principaux mécanismes proposés pour expliquer la croissance d'un nanotube et d'un tapis de nanotubes. Les facteurs jouant un rôle primordial de la croissance de tapis de nanotubes tels que le catalyseur, les précurseurs carbonés et leurs environnements seront présentés par la suite, ainsi que les différents procédés de croissance, principalement la CVD catalytique (*Chemical Vapor Deposition*) qui reste le procédé de la croissance de tapis

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

de nanotubes de carbone. Afin de comprendre l'importance de ces facteurs clés, la variation de l'état du catalyseur avant, pendant la nucléation et la croissance a été souvent étudié et puis observé en microscopie électronique en transmission à haute résolution (*HR-TEM*, *high resolution transmission electronic microscopy*) permettant de compléter les différents modèles de la croissance de nanotubes.

I.2.1 Nucléation et croissance de nanotubes de carbone sur un catalyseur métallique

Depuis les années 70, après la découverte des nanotubes, de nombreux modèles de mécanismes de croissance ont été proposés. La nouvelle génération de technique de caractérisation, telle que le microscope électronique à transmission, a permis d'élaborer des nouvelles théories, confirmant ou contre-disant les modèles les plus anciens. Les principaux modèles sur la nucléation et la croissance des nanotubes depuis Baker sont détaillés par la suite afin de comprendre les différentes théories à ce sujet.

I.2.1.1 Diffusion du carbone dans/sur la nanoparticule métallique (les modèles VLS et VSS)

Le modèle VLS (*Vapor-liquid-solid model*) a été proposé pour la première fois par Wagner et Ellis pour expliquer la croissance de whiskers de silicium [28]. Baker *et al.* a repris ce modèle VLS pour expliquer la croissance de filaments en carbone, nommés par la suite nanotubes de carbone [29, 30, 31]. Ce modèle VLS, également connu sous l'appellation "modèle de dissolution-rejet du carbone par une particule catalytique", repose sur deux hypothèses :

1. La diffusion de carbone se fait à travers la particule.
2. La particule est dans un état liquide.

Plusieurs auteurs ont confirmé l'hypothèse de la diffusion à travers la particule grâce aux travaux de Baker basés sur des calculs d'énergies d'activation des cinétiques de croissance cohérentes avec les valeurs de barrière d'activation de diffusion du carbone dans la nanoparticule. Ils en ont déduit que c'était l'étape limitante en terme de cinétique de croissance. Cependant ces valeurs calculées sont valables pour une diffusion dans un solide ce qui va à l'encontre de la deuxième hypothèse du modèle VLS.

Le modèle VLS est en réalité devenu un terme générique pour expliquer globalement la croissance des nanotubes. Il a souvent été considéré pour une particule liquide comme solide [32], oubliant la signification de son appellation, Vapor-liquid-Solid.

I.2. MÉCANISMES DE CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

Les mécanismes de croissance par ce modèle peuvent être décrits en 3 étapes bien distinctes :

1. Dissociation des molécules adsorbées à la surface de la nanoparticule métallique, chaude, en atomes de carbone.
2. Dissolution du carbone dans la nanoparticule. Il y a ainsi la formation d'une solution liquide « carbone-métal » où le carbone diffuse dans la nanoparticule supposée liquide, afin de former par diffusion un carbure liquide méta-stable.
3. Saturation et précipitation du carbone sous forme de réseau cylindrique de carbone sp^2 [?] (figure I.5). La configuration tubulaire est favorable car elle permet de réduire l'énergie du système en évitant des liaisons pendantes [33].

Pour expliquer cette diffusion du carbone dans la nanoparticule, Baker envisage qu'il existe un gradient de température dans la particule [29]. Ce gradient permettrait une décomposition exothermique des espèces gazeuses sur la particule (zone la plus chaude de la particule) et la précipitation endothermique du carbone de l'autre côté de la particule (zone la plus froide) comme il est montré sur la figure I.6a [34]. Cette hypothèse de gradient n'est pas valable pour les alcanes qui ont une décomposition endothermique. La théorie du gradient de température a été rapidement remplacée par celle du gradient de concentration en carbone (figure I.6b), proposé par l'équipe de Ducati en 2004 [35], confirmée par des calculs thermodynamiques [36]. Cette nouvelle théorie est également cohérente pour des nanoparticules de petites tailles et avec le modèle VLS [34, 37].

La diffusion du carbone seulement en volume dans la nanoparticule n'a pas toujours été vérifié. Oberlin *et al.* proposa dans les années 70, la croissance par diffusion du carbone, non pas dans la particule, mais sur sa surface [39], ce qui est confirmé par Yang *et al.* en 1989 [40]. Pour cela, il suppose que la particule est dans un état solide. Par analogie à la méthode VLS, ce modèle est alors appelé la méthode VSS (*vapor-solid-solid*). Hofmann *et al.* utilise ce modèle pour expliquer des énergies d'activation bien inférieures aux valeurs de la barrière d'activation du carbone en volume [41]. Helveg *et al.* observe *in situ* au HR-TEM des mouvements d'atome sur la surface du cluster de Ni et conclue que la diffusion en surface était l'étape limitante de la cinétique de croissance [42]. Cette hypothèse de croissance est appuyée par le fait que des croissances sont également réalisées sur des particules non-métalliques dont la solubilité en carbone est plutôt faible. Ces particules non-métalliques ne sont pas favorables à la diffusion du carbone en volume et la croissance de nanotube est donc promue par la diffusion du carbone en surface (figure I.7) [38]. Rinaldi *et al.* propose que la diffusion du carbone peut également être en sub-surface, c'est-à-dire dans la première couche atomique à la surface de la nanoparticule, et que cette diffusion ne nécessite pas des température élevée. En plus, il a été remarqué que l'augmentation du diamètre des nanotubes monopari était proportionnelle avec l'augmentation du diamètre de la nanoparticule

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

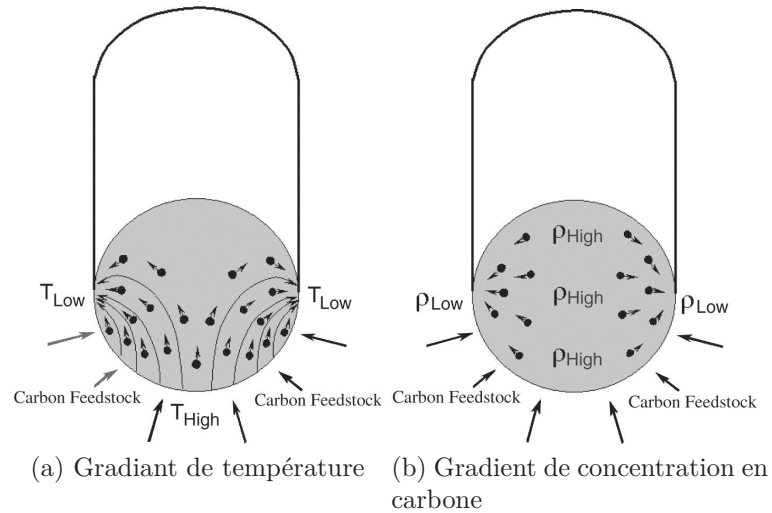


FIGURE I.6 – Schémas d'un gradient hypothétique en température (b) ou en concentration de carbone (a) dans la nanoparticule métallique pour expliquer la précipitation localisée d'un nanotube de carbone sur la particule (*Ding et al.*) [34].

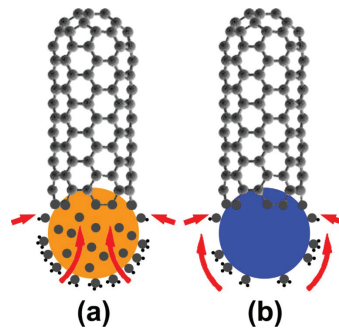


FIGURE I.7 – Schémas des modèles de croissance VLS (a) et VSS (b) proposés par Chen *et al.* en 2011 [38] sur la croissance de nanotubes de carbone sur des nanoparticules non-métalliques.

I.2. MÉCANISMES DE CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

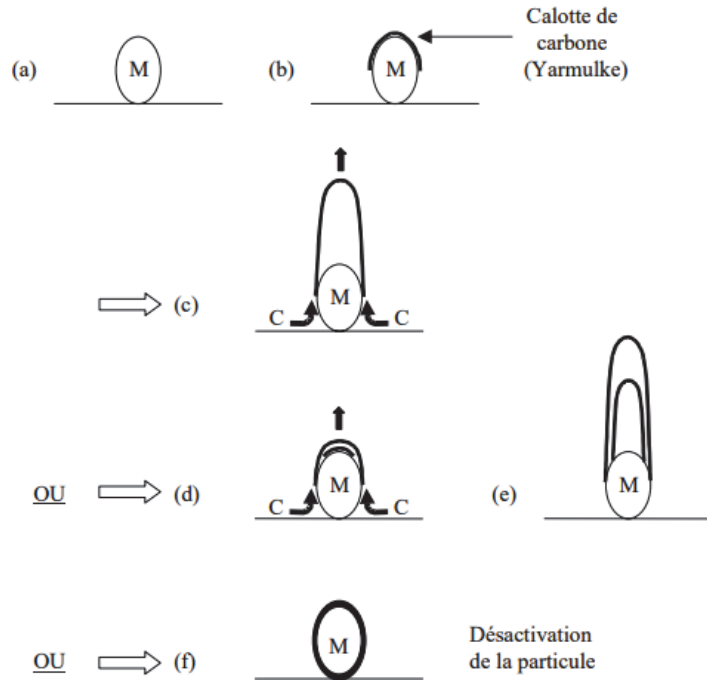


FIGURE I.8 – Schémas du mécanisme de Yarmulke, de la thèse de E. Flahaut [46].

catalytique [43]. Les différents chemins possibles de la diffusion du carbone dans la nanoparticule catalytique peuvent être en volume, en surface et en subsurface [44].

D'autres mécanismes et modèles ont été proposés depuis Baker. Noor Mohammad *et al.* suppose qu'en réalité la particule catalytique est dans un état quasi-solide. Une variante du modèle VLS est alors le modèle VQS (*vapor-quasisolid-solid*) [45].

I.2.1.2 Mécanisme yarmulke

En 1996, Dai *et al.* [47] propose un mécanisme de croissance basé sur les propriétés spécifiques des nanoparticules liées à leur haute surface spécifique. En effet, une nanoparticule a un pourcentage d'atome de surface très élevé par rapport à sa taille ce qui génère donc une énergie de surface très élevée. Lors d'un excès de carbone sur la surface d'une nanoparticule, un recouvrement en graphène va se former à la surface de la nanoparticule comme montré sur la figure I.8 (a) et (b) [46]. La faible énergie de surface du recouvrement en graphène minimise l'énergie de surface des atomes métalliques de la nanoparticule. Ce recouvrement est appelé yarmulke (signifie *la calotte* en Yiddish) et donnera le nom de mécanisme de yarmulke. Ce mécanisme peut s'appliquer à la fois à la synthèse de nanotubes mono-paroi et multi-parois. En effet, le carbone déposé sur la surface peut venir

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

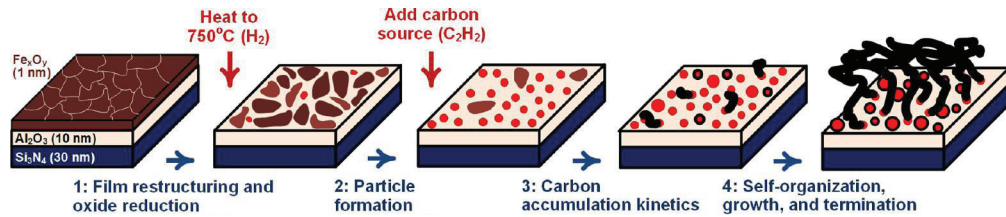


FIGURE I.9 – Schémas montrant les étapes successives de la nucléation et de la croissance de nanotubes de carbone verticalement alignés, par Bedewi *et al.* en 2016 [48]

s'ajouter au réseau du nanotube permettant de continuer la croissance, c'est le cas du mono-paroi, figure I.8 en (c). Il peut également contribuer à la formation d'une nouvelle calotte et former une deuxième parois comme il est montré en (d) et (e) de la figure I.8. Sinon, il existe une troisième possibilité qui est le recouvrement total de la nanoparticule, ce qui occasionne sa désactivation catalytique (en (f) de figure I.8).

I.2.1.3 Croissance de nanotubes de carbone verticalement alignés

La croissance de tapis de nanotubes de carbone implique la nucléation d'une population de nanoparticule catalytique dans un temps limité afin d'être activée conjointement et dans des mêmes conditions. Les différentes étapes de croissance schématisées sur la figure I.9 par Bedewi *et al.* [48], implique :

1. Formation de nanoparticules catalytiques, avec une phase de réduction et de démouillage selon le catalyseur (détaillé dans la partie I.3.2) et le procédé utilisé (section I.4) ;
2. Etape de nucléation : adsorption, dissociation, diffusion du carbone dans les nanoparticules et extrusion des nanotubes de carbone ;
3. Auto-organisation des nanotubes entre eux due aux contraintes inter-tubes amorçant ainsi leur alignement vertical si les nanoparticules activés sont suffisamment denses. Cette valeur de densité critique est proportionnelle au diamètre, à la longueur et aux interactions inter-tubes [48]. ;
4. Croissance de tapis de nanotubes de carbone jusqu'à la désactivation d'un assez grand nombre de nanoparticule ne permettant plus de continuer la croissance du tapis.

La densité des nanoparticules activées et l'auto-organisation des nanotubes entre eux gouvernent par la suite, la densité et la morphologie du tapis de nanotubes de carbone. La densité du tapis est en effet limitée par la densité de nanoparticules activées sur le substrat. Cependant, les nanotubes localement proches et poussant

I.2. MÉCANISMES DE CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

quasiment à la même vitesse simultanément, s'auto-organisent entre eux afin de s'orienter perpendiculairement à la surface du substrat. Ils forment ainsi un faisceau fin de nanotubes, appelé *bundle* engendrant des différences de densité locales à l'intérieur du tapis [49].

I.2.2 États physiques et chimiques du catalyseur

La distribution en taille, en phase et l'activité catalytique de la population des nanoparticules catalytiques complique la compréhension des mécanismes de croissance. Depuis la croissance de fibres de carbone, de nombreux auteurs se sont posés la question de l'état physique et chimique du catalyseur avant et pendant la croissance permettant de comprendre les mécanismes de croissance. Aujourd'hui, l'observation *in situ* du catalyseur par HR-TEM (en complément d'autres méthodes de caractérisation) a permis d'établir des théories plus précises sur l'état de la nanoparticule. Cependant, les observations peuvent être contradictoires d'un procédé à un autre, ce qui engendre encore des controverses à ce sujet.

I.2.2.1 États physiques du catalyseur

Un matériau garde les mêmes propriétés physiques et chimiques à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique. A partir de la centaine de nanomètre, lorsque la taille de la particule diminue, les propriétés physiques évoluent. Cette évolution est causée par l'augmentation du ratio du nombre d'atomes en surface par rapport au nombre d'atomes dans la particule. En effet, lors de la diminution de la taille de la nanoparticule, sa solubilité en carbone augmente tandis que sa température de fusion diminue. La température de fusion d'une nanoparticule peut être modifiée par :

1. Incorporation du carbone dans un métal ayant un eutectique dans son diagramme de phase métal-carbon. Dans ce cas, la température de fusion peut diminuer de quelques degrés [50]. Wirth, Hoffman et Robertson ont calculé que le point de fusion de particules de fer de 1 à 2 nm peut être réduit [51]. Ding *et al.* l'ont confirmé avec des simulations d'un composé fer/carbone ayant une température de fusion plus basse que le fer pur (figure I.11) [52].
2. Diminution de la taille de la particule inférieure à une centaine de nanomètre. La température de fusion diminue légèrement puis drastiquement lorsqu'elle dépasse le seuil de la dizaine de nanomètre (Figure I.10 [53]).

L'état physique de la nanoparticule pendant la croissance n'est quand même toujours pas clair aujourd'hui. Elle peut être liquide ou solide [54]. La déformation de la particule visible par TEM dans le nanotube a causé cette controverse sur

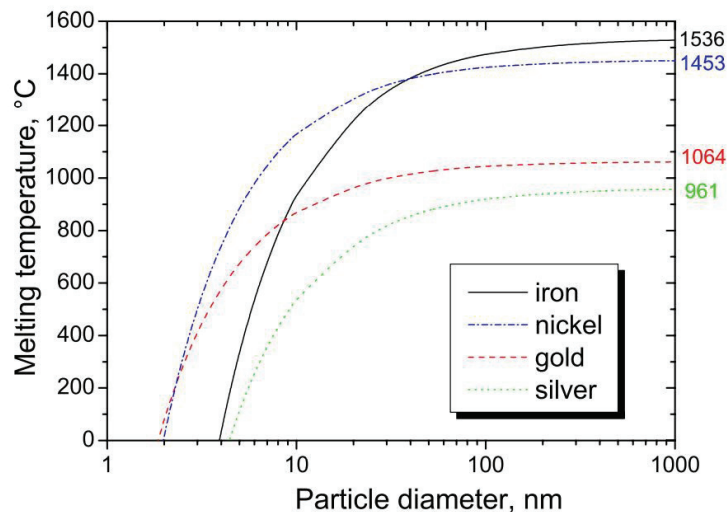


FIGURE I.10 – Évolution de la température de fusion du fer, du nickel, de l'or et de l'argent en fonction de leur diamètre nanométrique (Moisala *et al.*) [53].

l'état de la nanoparticule. Mais des images TEM *in situ* ont montré que les nanoparticules restaient cristallines pendant la croissance de nanotube [42, 55, 56].

I.2.2.2 États chimiques du catalyseur

L'état chimique du catalyseur fait encore l'objet de discussion surtout sur la carburation ou l'oxydation du métal avant ou pendant la croissance. Il y a plusieurs théories sur la carburation du métal et certaines sont même contradictoires. Par exemple, pour la croissance sur des nanoparticules de fer, la formation de la cémentite Fe_3C entraîne la fin de vie du catalyseur [57]. Or, Yoshida et son équipe ont montré en 2008 sur des images hautes résolutions au TEM observées *in situ* que la nanoparticule était sous forme de Fe_3C à l'état solide [54]. Tandis que Wirth et son équipe [51] ont constaté par XPS que les nanoparticule de nickel, de cobalt et de fer sont métalliques durant la croissance de nanotube de carbone, confirmé par Lin *et al.* pour le nickel. [58]. Esconjauregui *et al.* [59] et d'autres auteurs [60] [61] ont montré le contraire avec la présence d'une phase intermédiaire de carbure dans le nickel. Cette dernière observation n'a pas été confirmée au TEM à cause des paramètres cristallins qui sont similaires et qui ne sont donc pas distinguables en diffraction [51]. En 2004, de Los Arcos [62] a observé que le fer était métallique sur certains supports tels que le TiN mais était oxydé (FeO) quand il était sur de l'alumine.

Néanmoins, il se peut que la nanoparticule ne soit pas seulement métallique

I.2. MÉCANISMES DE CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

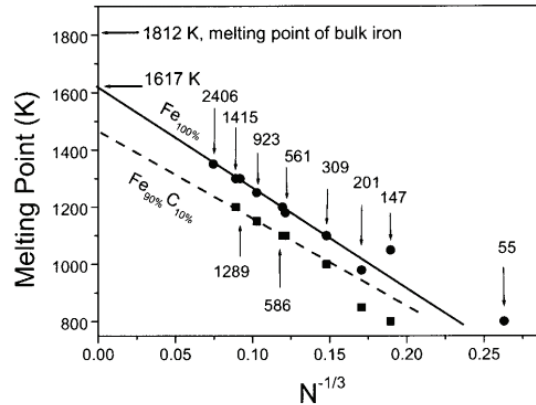


FIGURE I.11 – Comparatif de l'évolution de la température de fusion dans des nanoparticules de fer pur et dans des nanoparticules composées de Fe/C en fonction de leur taille N , par Ding *et al.* en 2004 [52].

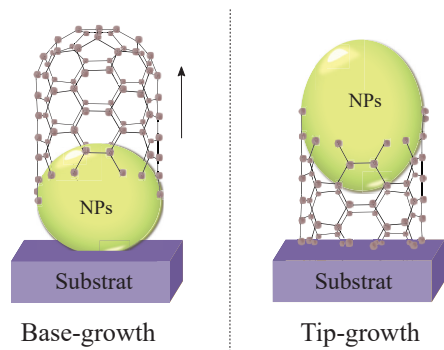


FIGURE I.12 – Schéma de la croissance en *base* et *tip-growth*.

ou un carbure. La présence de Fe_3C pourrait être en effet juste partielle dans la nanoparticule [63]. La nanoparticule peut être à un carbure seulement en surface ou sur la zone de l'extrusion du nanotube et elle est métallique au coeur. La formation de carbure peut également être présente juste avant la croissance [64] et devenir métallique durant la croissance des nanotubes. Il se peut aussi que la nanoparticule se carbure pendant la croissance et soit de nouveau métallique dès que la croissance est terminée. L'origine de la formation de cémentite peut provenir de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) d'après Bedewi *et al.* [48]. Wirth *et al.* [65], quant à eux, remarquent qu'il peut avoir un mélange de phase (alpha ou gamma) dans les nanoparticules de fer. Du fer α pourrait engendrer un carbure de fer tandis que le fer γ restait métallique pendant la croissance.

I.2.3 Croissance en *tip* ou *base-growth*

La particule catalytique a des affinités plus au moins fortes avec le substrat. Cette affinité est à l'origine des interactions substrat-catalyseur entraînant un angle de démouillage plus au moins ouvert.

Si l'interaction est faible, l'angle de démouillage est grand. Les espèces gazeuses se décomposent au dessus de la nanoparticule et le nanotube de carbone précipite entre la nanoparticule et le substrat. Lors de croissance de tapis de nanotubes, le catalyseur est localisé en haut du tapis. Cette croissance est appelée « *tip-growth* ».

Lorsque l'interaction entre la nanoparticule et le substrat est forte, l'angle de contact est faible. La diffusion des espèces carbonées dans la particule se fait par le bas et la précipitation du nanotube est par le haut de la particule. Cette croissance est appelée « *base-growth* ». Ces deux modes de croissance sont schématisés sur la figure I.12. La croissance de tapis en *base-growth* a été observée sur du Co obtenant des multi-wall de 7 nm [66] à 30 nm de diamètre [67]. Le *base-growth* peut être observé sur du silicium avec lequel il forme un siliciure avec le catalyseur [68] et également sur du fer/alumine. Cependant le mode *base-growth* ou *tip-growth* est difficilement identifié dans un tapis de nanotubes de carbone. Ces modes sont plus souvent observés lors de croissance d'un nanotube individuel, *in situ* par du MET haute résolution (*HR-TEM, High Resolution Transmission Electronic Microscopy*) [32]. Une méthode efficace pour l'identification du mode de croissance est la méthode de « croissance pulsée » (décrite dans le chapitre suivant) mais elle est peu utilisée.

Des tendances ont quand même été remarquées pour la croissance de tapis de nanotubes de carbone. En effet, Goyer *et al.* montrent en 2008 que la taille de la nanoparticule influencerait le mode de croissance [69]. Une nanoparticule inférieure à 5 nm privilégierai le mode *base-growth* en favorisant ainsi la croissance de nanotubes mono-parois ou avec quelques parois (moins de 7 parois). Tandis que le *tip-growth* favoriserait la croissance de multi-parois en sélectionnant des nanoparticules supérieures à 5 nm. En 2010, l'équipe de J. Dijon montre qu'en réalisant un pré-traitement du catalyseur sous plasma, le mode de croissance pouvait être modifié [70]. Le mode de croissance pourrait donc être affecté par le degré d'oxydation du catalyseur.

I.2.4 Désactivation du catalyseur, arrêt de croissance du tapis de nanotubes de carbone

La hauteur de tapis de nanotubes de carbone dépend des conditions de croissance, entraînant ainsi plus au moins précocement l'arrêt de sa croissance. Il est difficile de déterminer la raison exacte de la fin de vie du catalyseur et/ou les interruptions de croissance. Il existe plusieurs hypothèses, dont :

I.2. MÉCANISMES DE CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

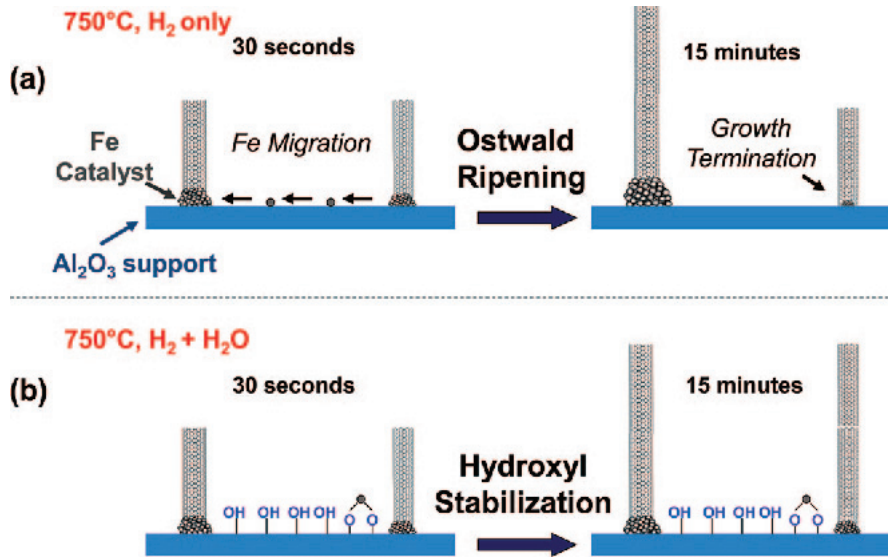


FIGURE I.13 – Schémas des mécanismes du mûrissement d'Ostwald (a) sans apport d'eau dans la phase gazeuse et (b) avec de l'eau par Amama *et al.* [71]

- l'épuisement du catalyseur par diffusion dans le support ;
- la formation d'un carbure comme la cémentite pour le fer ;
- le dépôt de carbone amorphe sur les nanoparticules ;
- les interactions entre les tubes à l'intérieur du tapis ;
- la formation de graphène autour des nanoparticules ;
- la diffusion des nanoparticules catalytiques en surface par mûrissement d'Ostwald (schématisé sur la figure I.13(a) [71]) et/ou en subsurface de la sous-couche du substrat [72, 57].

La fin de vie du catalyseur est étroitement liée à la vitesse de croissance qui est elle-même dépendante de la température et de la pression. En effet, Chen *et al.* mettent en évidence en répertoriant environ 330 tapis de nanotubes que la durée de vie est inversement proportionnelle à la vitesse de croissance [73]. La vitesse de croissance augmente avec la pression et la température. Par contre, une température trop élevée peut engendrer la formation et un dépôt de carbone amorphe sur le catalyseur entraînant une fin de vie précipitée. Bronikowski *et al.* [74] a observé la durée de croissance τ et la hauteur totale du tapis de nanotubes λ en fonction de la température T , utilise la formule :

$$\lambda(T) = \rho(T) \times \tau(T) \quad (\text{I.2})$$

$\rho(T)$ étant une approximation d'une vitesse constante pour atteindre la hauteur totale du tapis lors de l'arrêt de croissance à une température T donnée. Ils en

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

ont déduit qu'il existe une compétition entre la vitesse de croissance plus rapide et une désactivation du catalyseur également plus rapide lorsque la température augmente.

L'arrêt de croissance du tapis est causé par une désactivation progressive des nanoparticules catalytiques. Les nanoparticules se désactivent en effet les unes après les autres et plus au moins rapidement selon les conditions de croissance. Cette désactivation engendre une perte de densité en nanotubes dans le tapis. La durée de croissance du tapis ne dépend pas seulement de la durée de vie du catalyseur mais de la densité critique permettant de surélever l'ensemble des nanotubes et de former ainsi un tapis. Si la densité de nanotubes est inférieure à la densité critique pour avoir un tapis, alors l'ensemble des nanoparticules encore actives ne suffit pas pour continuer la croissance du tapis. La croissance du tapis de nanotubes est alors stoppée. Jeong *et al.* a ainsi proposé un modèle de croissance en 2016 basé sur la perte de densité entraînant l'arrêt de croissance du tapis. Il a déterminé que le mûrissement d'Ostwald et la diffusion du catalyseur dans le substrat engendrent un décollement des nanotubes de la surface du substrat, provoquant ainsi l'arrêt de la croissance d'un tapis [75].

L'interruption de la croissance d'un tapis de nanotubes de carbone a également souvent été expliquée par la difficulté du précurseur gazeux d'atteindre le catalyseur. À partir d'une certaine épaisseur de tapis, les gaz n'arrivent plus à diffuser à travers et atteindre le catalyseur pour poursuivre la croissance. C'est d'ailleurs pour cette raison que longtemps le mécanisme avancé pour la croissance de tapis millimétriques était expliquée par un mécanisme *tip-growth*. Certains auteurs ont démontré à partir de cette théorie que la diffusion dans le tapis avait un impact sur la fin de vie du catalyseur en réduisant la largeur du tapis par la croissance de nanotube de carbone sur des plots de catalyseur. En effet, lors d'une croissance sur des plots de catalyseurs, le gaz pourrait venir diffuser entre les colonnes de nanotubes et atteindre le catalyseur par les pieds des colonnes, comme montré sur le schéma de Zhong (figure I.14) [76]. Cependant, Zhu *et al.* a démontré en étudiant la cinétique de croissance de tapis de nanotubes de carbone et a montré que les gaz pouvaient diffuser entre les tubes à partir d'un modèle cinétique. Son modèle montre que la diffusion des gaz dans le tapis de nanotubes est par la diffusion de Knudsen (utilisée pour la diffusion des gaz à travers des pores sous forme de capillaires de diamètre très petits). Le coefficient de diffusion des gaz dans le tapis calculé par ce modèle est de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [77].

Les cinétiques de croissance de tapis de nanotubes de carbone ont été activement étudiées. La croissance de nanotube est caractérisée par la vitesse de croissance. Si la cinétique de croissance était basée seulement sur la durée de vie du catalyseur, alors elle serait définie par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2C}{d\tau^2} = -\frac{1}{\nu} \tag{I.3}$$

I.3. FACTEURS CLÉS DE LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

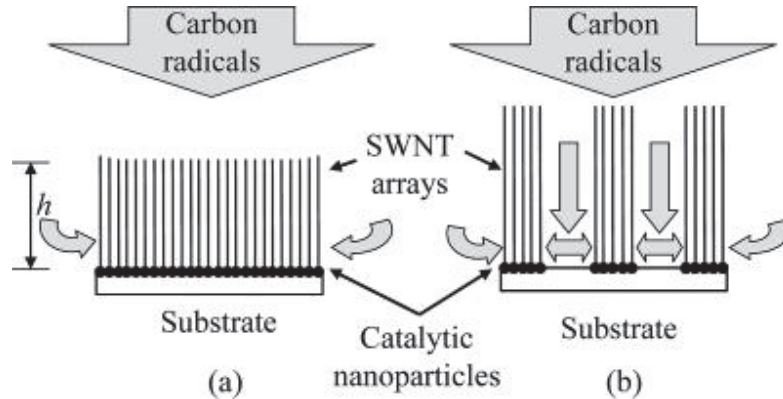


FIGURE I.14 – Modèle de diffusion du gaz pendant la croissance proposé par Zhong en 2007 [76].

où C est la quantité de nanotubes de carbone, τ est la durée de synthèse et ν est la durée de vie du catalyseur. L'équation (I.3) intégrée devient :

$$C(\tau) = \gamma\nu \left(1 - \exp \frac{-\tau}{\nu}\right) \quad (\text{I.4})$$

où $C(\tau)$ est la variation de la quantité de nanotubes, γ est la vitesse de croissance initiale. Ce modèle cinétique peut correspondre à certaines courbes obtenues par la mesure de la hauteur du tapis en fonction du temps [78]. Cependant il ne prend pas en compte les facteurs énoncés précédemment, engendrant la désactivation précoce du catalyseur.

I.3 Facteurs clés de la croissance de tapis de nanotubes de carbone

La croissance de tapis de nanotubes de carbone s'effectue dans une fenêtre étroite de condition regroupant plusieurs paramètres tels que la pression (totale et partielle), la température (des gaz et du substrat) et l'environnement qui varient en fonction du catalyseur, du précurseur gazeux et du substrat. Ces paramètres ont une influence sur l'activité du catalyseur, la densité et la longueur du tapis de nanotubes en plus de la structure du nanotube. Le choix d'un couple catalyseur/substrat et du précurseur gazeux doit être adapté pour la croissance d'un tapis de nanotubes de carbone. Cette partie présente les principaux catalyseurs et précurseurs efficaces pour la croissance de tapis de nanotubes de carbone en abordant les théories sur l'origine de cette efficacité.

I.3.1 La phase gazeuse réactive

Le choix du précurseur carboné dans la croissance de tapis de nanotubes est basé sur différents critères tels que sa stabilité thermique son apport en hydrogène et celui en oxygène. Les précurseurs carbonés pour la synthèse de nanotubes de carbone peuvent être des hydrocarbures insaturés (acétylène ou éthylène) [57, 79], des hydrocarbures saturés (méthane) [80], composés oxygénés (éthanol, monoxyde de carbone) [81, 82], composés alicycliques (cyclohexane) [83] ou aromatiques (xylène, toluène, benzène) [? 84].

La phase gazeuse peut être complétée par d'autres espèces gazeuse telles que H_2 [85], H_2O [86], NH_3 [87], N_2 [17] et même du CO_2 [88] afin d'améliorer la croissance des nanotubes et/ou la durée de vie du catalyseur. Hata *et al.* [89] ont montré les effets bénéfiques d'un ajout de quelques ppm d'eau à la phase gazeuse sur la durée de vie du catalyseur. Amama *et al.* ont supposé que les groupements hydroxyles provenant de l'eau s'intercalent entre les nanoparticules catalytiques réduisant le mûrissement d'Ostwald et augmentant ainsi leur durée de vie [71]. Cette théorie est schématisée sur la figure I.13(b). Les composés à base d'azote sont moins utilisés à cause de son effet dopant [90]. Par contre, l'effet de l'oxygène et de l'hydrogène sur les défauts pendant la croissance des nanotubes n'est pas encore totalement compris [91].

La réactivité du précurseur carboné, ou sa stabilité thermique, peut être représentée par son énergie libre de Gibbs (enthalpie libre) en fonction de la température dans l'approximation d'Ellingham [50] (figure I.15). La plupart des précurseurs carbonés utilisés pour la croissance de nanotubes se décompose exothermiquement, sauf le méthane. Le méthane devient stable thermodynamiquement à des températures plutôt élevées. La pyrolyse du méthane pure commence en effet à des températures supérieures à 1 050 °C [92]. En plus, le méthane est plus stable que le graphite pour des températures plus faibles que 600-700 °C, ce qui n'est pas le cas pour l'acétylène, l'éthylène et l'éthanol, à pression atmosphérique.

Zhong *et al.* montrent que l'acétylène est le principal précurseur de croissance [93] et Sugime *et al.* soulignent que l'acétylène est le précurseur clé pour les croissances rapides de tapis de nanotubes dépassant le millimètre [94]. Sur environ 70 croissances de tapis de nanotubes de carbone recensées depuis 1996 pendant cette thèse, la moitié a été réalisée directement par l'emploi de l'acétylène, montrant ainsi l'efficacité de ce précurseur carboné dans ce domaine. L'acétylène est en effet plus efficace que l'acétone ou les autres hydrocarbures d'après l'étude par jet moléculaire d'Eres et son équipe [95]. Esconjauregui *et al.* calculent la variation de l'enthalpie de réaction de l'acétylène, l'éthylène, le méthane et le monoxyde de carbone sur du nickel en fonction de la température. Ces calculs, présentés sur la figure I.16, montrent que la réaction avec la plus haute variation d'enthalpie libre, à n'importe quelle température, est l'acétylène [59]. En plus l'enthalpie de

I.3. FACTEURS CLÉS DE LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

formation de l'acétylène est plus élevée que celle des autres espèces gazeuse, ce qui explique pourquoi l'acétylène est le précurseur carboné le plus réactif pour la croissance de nanotubes de carbone, principalement à basse température.

Le précurseur carboné peut également être combiné avec un stimulateur oxygéné de croissance tel que l'eau ou l'éthanol. L'efficacité de la croissance de tapis de nanotubes peut alors être augmentée. En effet, l'équipe de Fatuba [96] a étudié la relation entre la hauteur du tapis et le couple précurseur carboné/stimulateur oxygéné (figure I.17). La hauteur est largement plus importante en présence d'un couple précurseur/stimulateur par rapport à la présence de seulement un précurseur carboné, composé ou non d'oxygène. Le stimulateur oxygéné a pour rôle d'activer le catalyseur en nettoyant la couche de carbone amorphe qui le recouvrait. Par ailleurs, de leur côté, l'équipe de Chen en 2013 a étudié l'effet d'un supplément de méthane sur la croissance. Ils ont montré qu'une faible quantité de méthane ajoutée à de l'acétylène peut prévenir l'augmentation de la taille de particules de fer, augmenter la durée de la croissance [97] et améliorer une croissance activée par de l'acétylène.

I.3.2 Le catalyseur

Les nanotubes de carbone peuvent être synthétisés à partir de catalyseurs métalliques ou non-métalliques (exemple du diamant par Takagi en 2009 [98]). Les plus connus et efficaces sont les nanoparticules de fer, de nickel et de cobalt. D'ailleurs, seuls ces catalyseurs sont utilisés pour la croissance de tapis de nanotubes de carbone. Le plus couramment employé pour avoir des tapis long est le fer. Sur 70 publications recensées sur la croissance de tapis de nanotubes de carbone durant cette thèse, plus de 80 % sont réalisées sur des catalyseurs à base de fer (dont deux tiers seulement avec du fer). Ces tapis font globalement une centaine de micromètres [17, 99] et peuvent atteindre le millimètre en présence d'un additif gazeux [88, 89, 96]. Cependant, il est plus difficile d'atteindre le millimètre de hauteur avec du Co [67, 99, 100] ou du Ni [101]. L'emploi du nickel conduit à des tapis qui dépassent rarement la dizaine de microns [102, 103], tandis que le cobalt peut amener à des tapis de l'échelle du millimètre (Sugime *et al.* [81, 94]) ce qui est assez rare .

Afin d'augmenter leur activité catalytique, ils peuvent être mélangés entre eux [104] [105] ou avec d'autres éléments comme du molybdène [25] ou du gadolinium [57]. Utiliser un alliage de fer peut être un facteur pour diminuer le diamètre des tubes [106]. Le molybdène, utilisé comme co-catalyseur, est souvent mélangé avec du cobalt [104] ou fer [25]. Il prévient notamment le mûrissement d'Ostwald. Cho et son équipe sont les premiers à avoir utilisé le gadolinium comme co-catalyseur. Ils ont observé en 2014, qu'un mélange Fe/Gd augmente dramatiquement la hauteur et la durée de croissance du tapis de nanotubes de carbone permettant d'atteindre

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

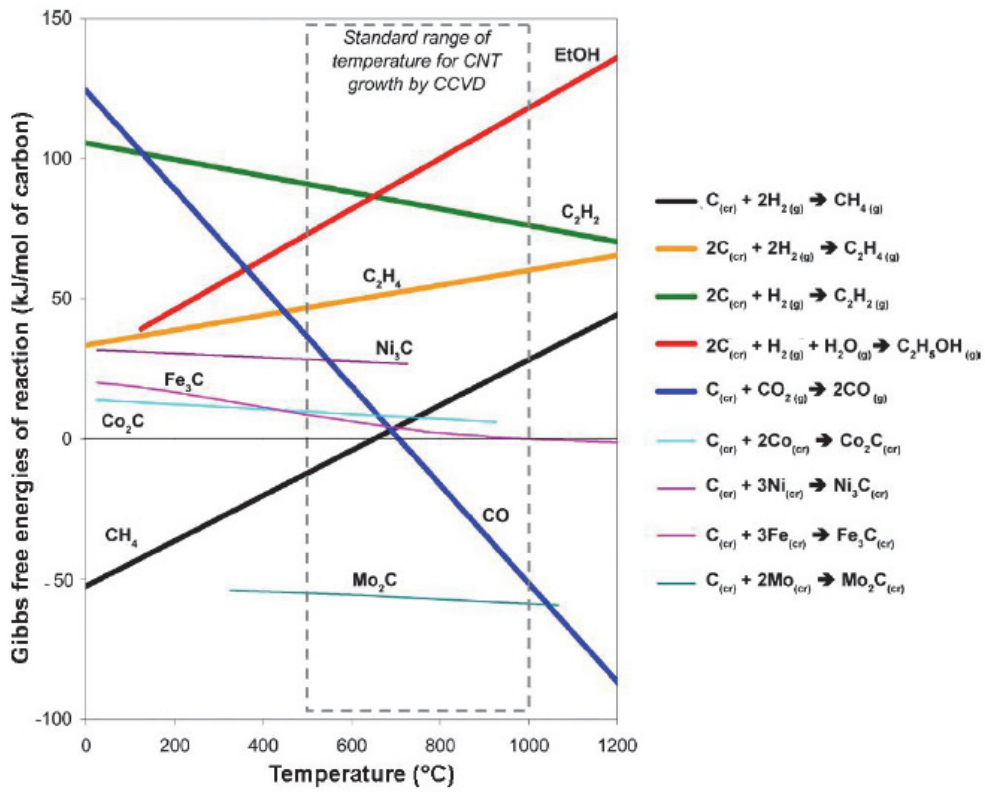


FIGURE I.15 – Les énergies libres de Gibbs de réaction par mole de carbone pour la formation de carbone et de carbures métalliques (à pression atmosphérique)

I.3. FACTEURS CLÉS DE LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

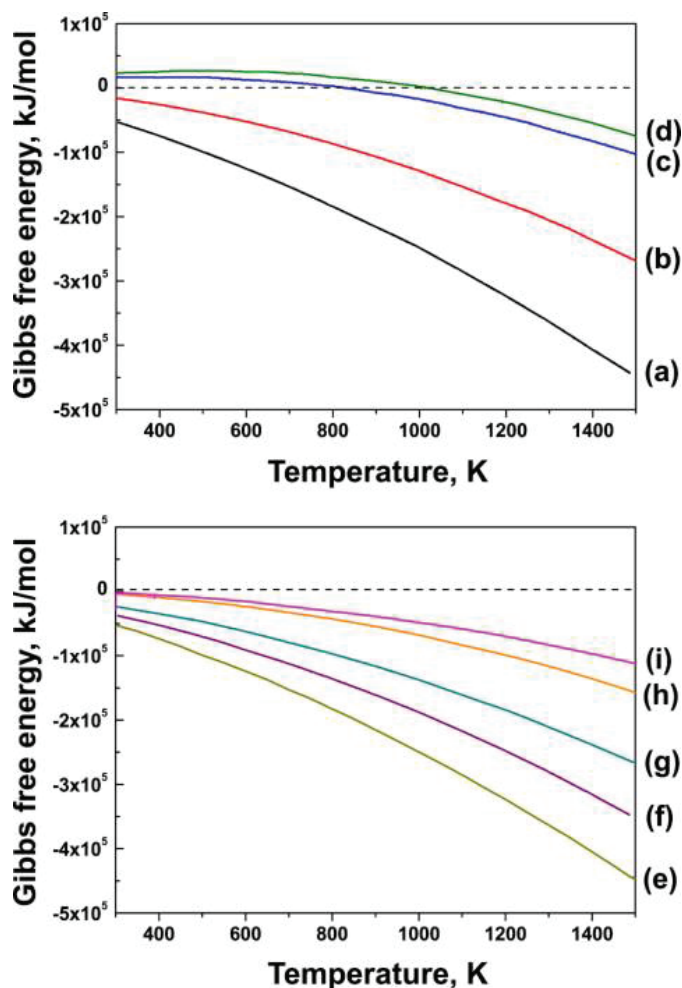


FIGURE I.16 – Calculs de la variation d'enthalpie libre (énergie de Gibbs) pour les réaction entre le nickel et (a) C_2H_2 , (b) C_2H_4 , (c) CH_4 et (d) CO . Estimation de l'enthalpie libre de réaction entre C_2H_2 et (e) Ni, (f) Co, (g) Fe, (h) W et (i) Mo (Esconjauregui *et al.*, 2009) [59].

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

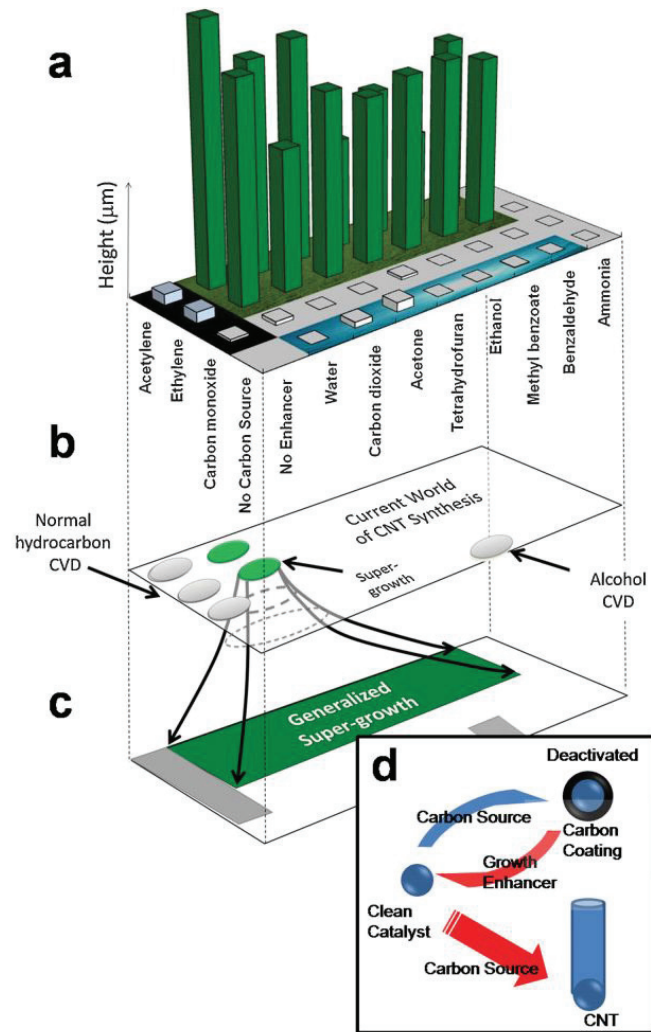


FIGURE I.17 – Effets de la nature de la phase gazeuse sur la hauteur des tapis (de Futaba, 2009) [96].

I.3. FACTEURS CLÉS DE LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

le centimètre de hauteur [57].

Comme pour les précurseurs gazeux, Esconjauregui *et al.* ont effectué des calculs sur la variation de l'enthalpie libre de réaction de l'acétylène sur différents métaux (nickel, cobalt, fer, tungstène et molybdène) en fonction de la température. Ils ont constaté que les plus hautes variations d'enthalpie libre étaient pour le nickel, le cobalt et le fer (figure I.16). L'activité catalytique dépend fortement de la structure électronique du métal. Les métaux ayant peu d'orbitales d vacantes comme Ni, Co et Fe sont les meilleurs catalyseurs pour la nucléation et la croissance de nanotubes de carbone. Ils peuvent à la fois former des carbures métastables et rejeter des atomes de carbone pour synthétiser des nanotubes. L'acétylène étant très réactif par son enthalpie de formation ($\Delta_f H^\ominus$) très élevée, a une grande variation d'enthalpie libre (ΔG^\ominus) avec ces 3 métaux.

I.3.3 Les interactions nanoparticules/substrat

Afin d'améliorer les conditions de croissance, l'effet de l'environnement du catalyseur sur la croissance a été de nombreuses fois étudié. Comme il a été vu dans la partie I.2.2, l'état chimique du catalyseur peut varier d'une croissance à une autre. En effet, il a été remarqué que son environnement pouvait avoir une influence sur l'état du catalyseur. Le catalyseur peut subir différents traitements avant la croissance qui influencent par la suite son activité catalytique. La nature du substrat peut également avoir un impact sur l'efficacité de croissance. C'est pour ces raisons que les choix d'un pré-traitement et du type de substrat sont des facteurs importants à prendre en compte pour optimiser la croissance de tapis de nanotubes de carbone.

I.3.3.1 Pré-traitements du catalyseur

Le catalyseur peut subir avant le début de la croissance un pré-traitement sous oxygène (la calcination) et/ou sous hydrogène. Un pré-traitement sous oxygène a pour objectif d'éliminer les contaminants carbonés et de réduire le phénomène de mûrissement d'Ostwald [91]. Les catalyseurs du type nickel, cobalt ou fer s'oxydent très facilement sous air, engendrant une modification de la morphologie. Le diagramme d'Ellingham permet d'évaluer la prédisposition d'un élément à s'oxyder. Par exemple, nous pouvons lire sur le diagramme d'Ellingham (figure I.18) que le FeO est plus difficile à réduire que le NiO ou le CoO. Les oxydes et les hydroxydes du Fer, du Nickel et du Cobalt peuvent être réduits sous hydrogène [107], ammoniac [108] ou sous un hydrocarbure tel que l'acétone ou le méthane à haute température [109] ou l'acétylène [70]. Il y a eu quelques études sur les effets d'un pré-traitement sous hydrogène sur la croissance de tapis de nanotubes de carbone.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

Un pré-traitement thermique du catalyseur sous hydrogène juste avant la croissance modifie la morphologie et l'activité catalytique du film métallique [110]. Il faut optimiser les paramètres du pré-traitement sous hydrogène pour améliorer l'efficacité de la croissance. Ajuster le temps et la température du pré-traitement peut permettre en effet de contrôler le diamètre des tubes [106] et la densité du tapis par la suite [107, 111]. Un plasma d'hydrogène peut également avoir une influence sur le film de catalyseur métallique, à la fois sur la taille des nanoparticules et sur leur distribution en taille [112, 102]. La croissance de nanotubes de carbone verticalement alignés obtenue après un plasma d'hydrogène, conduit à un haut degré d'homogénéité sur une grande surface de substrat [112]. Kim *et al.* utilisent de l'hydrogène atomique comme pré-traitement du catalyseur. Ils montrent qu'en diminuant la température du pré-traitement, le diamètre des tubes peut également être réduit [111]. Par contre un traitement de di-hydrogène peut ne pas toujours avoir l'effet espéré. L'hydrogène en excès peut dégrader l'activité catalytique en frittant les nanoparticules et en modifiant l'interaction entre les nanoparticules et la couche d'oxyde. L'hydrogène en petite quantité peut amener un meilleur démouillage et augmenter l'angle de contact entre la nanoparticule et le substrat.

I.3.3.2 Support : barrière de diffusion

La stabilité chimique des nanoparticules peut être modifiée par l'interaction qu'elles ont avec leur support. Le diagramme d'Ellingham (figure I.18) montre que certains oxydes tels que la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3) ou la magnésie (MgO) sont très stables et difficiles à réduire. Ces oxydes peuvent être utilisés comme support du catalyseur dans la croissance de nanotubes de carbone verticalement alignés [86, 108, 113], sachant qu'ils n'ont aucune activité catalytique en présence d'hydrocarbure [114]. Pendant le traitement thermique, le rôle du support est de réduire la mobilité du catalyseur en surface et ainsi, le mûrissement d'Ostwald. Certains supports ont le rôle d'éviter la diffusion du catalyseur en surface, mais également dans le substrat.

En 2004, de Los Arcos et son équipe a étudié la croissance de tapis de nanotubes de carbone sur différents supports. Ils ont remarqué que l'efficacité de croissance était nettement améliorée sur de l'alumine, silice ou sur du nitrure de titane par rapport au silicium [115]. Ils ont également étudié par DRX l'état chimique du catalyseur (Fe) sur différents supports. Le fer étant oxydé (Fe_2O_3) après recuit, devient FeO sur de l'alumine pendant la croissance. Tandis que sur du nitrure de titane ou sur de l'oxyde de titane, il reste métallique Fe(0). L'état chimique du fer peut être à l'origine des différentes morphologies de la particule catalytique et de son orientation cristalline. Le tapis obtenu sur du FeO serait beaucoup plus dense avec des tubes fins et peu de parois par rapport à ceux obtenus sur du fer métallique. Ils ont également observé qu'il n'y avait quasiment pas d'inclusion du

I.3. FACTEURS CLÉS DE LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

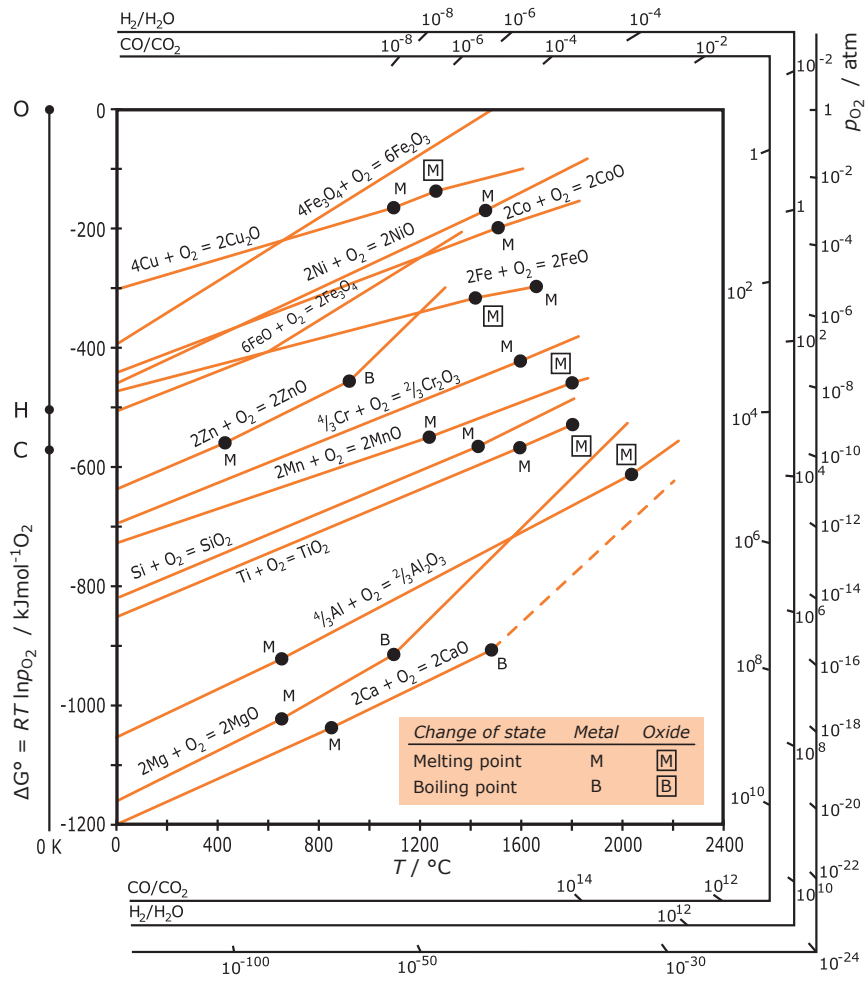


FIGURE I.18 – Diagramme d'Ellingham des oxydes

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

fer dans le tapis [62]. L'observation de Fe^{2+} et de Fe^{3+} sur l'alumine serait peut être en réalité liée à la formation d'un nouveau composé du type aluminat de fer [114]. La majorité des croissances de tapis de nanotubes de carbone a été réalisée sur du $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

De nombreuses études ont ainsi été réalisées sur le couple $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Il a été constaté qu'un pré-traitement hydrogène pouvait entraîner une diffusion du fer dans l'alumine formant ainsi un alliage Fe-Al ou Fe-Al-O et engendrant une diminution de l'activité catalytique des nanoparticules. La rugosité de l'alumine joue un rôle important sur la diminution du phénomène d'Ostwald [110]. Amama *et al.* ont même examiné l'influence du type de dépôt d'alumine sur la croissance de tapis de nanotubes. Ils concluent que l'activité et la durée de vie du catalyseur sur l'alumine dépend fortement de la porosité de l'aluminium [86].

I.4 Procédés de synthèse de tapis nanotubes de carbone

Les techniques les plus connues pour la synthèse de nanotubes de carbone sont souvent classées en 2 catégories : la voie « haute température » et la voie « moyenne température ». Les techniques répertoriées « haute température » (3 000 à 4 000 K) ont toutes le point commun de synthétiser des nanotubes de carbone en sublimant du carbone à haute température avant de recondenser les atomes de carbone pour former des tubes. Les moyens d'y parvenir sont soit par un arc électrique [1], une ablation laser [116] ou à l'aide d'un four solaire [117]. Ces techniques permettant d'obtenir des tubes globalement de très hautes qualités ont l'inconvénient de produire d'autres formes carbonées causant ainsi un rendement faible de nanotubes et un taux d'impureté important.

La voie « moyenne température » (600 à 1 200 K) englobe toutes les techniques dérivées de la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : *Chemical Vapor Deposition*). Ce procédé est le plus répandu et le plus adapté pour la production en masse de nanotubes de carbone verticalement alignés. Le procédé CVD peut se décliner en plusieurs variantes comme la PE-CVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) ou la HF-CVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*), favorisant ainsi la synthèse de tapis de nanotubes. Les nanotubes de carbone verticalement alignés peuvent être également synthétisés par d'autres méthodes telles que la méthode flamme [118] mais elles sont plus rarement employées. La méthode CVD reste néanmoins de loin la meilleure technique pour produire des tapis de nanotubes de carbone et être adaptable à l'échelle industrielle.

I.4. PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE DE TAPIS NANOTUBES DE CARBONE

I.4.1 Les variantes de la méthode CVD (*Chemical Vapor Deposition*)

La méthode CVD consiste à décomposer les gaz par un chauffage thermique sur un support pour réaliser en général des dépôts de couches mince de semi-conducteur. La synthèse par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (C-CVD, *Catalytic Chemical Vapor Deposition*) de nanotubes de carbone, quant à elle, est basée sur la décomposition d'une vapeur carbonée avec un catalyseur qui joue le rôle de site de nucléation des nanotubes. Il existe de nombreuses variantes de la méthode CVD catalytique. Deux grands groupes peuvent être distingués : la synthèse en une étape et la synthèse en 2 étapes.

I.4.1.1 Les synthèses C-CVD en une étape, ou dites homogènes

La synthèse C-CVD en une étape, ou autrement dit C-CVD homogène, signifie que la préparation du catalyseur et la croissance de nanotubes de carbone se font quasiment simultanément. En effet, la préparation du catalyseur est réalisée *in situ* pendant la croissance, toujours dans un réacteur en flux continu.

La croissance est une pyrolyse thermique de précurseur carboné et de précurseur métallique, souvent sous forme d'un organo-métallique, qui sont amenés dans un gaz vecteur sur un substrat pour former des nanotubes de carbone alignés ou des tapis. Cette pyrolyse thermique est également connue sous les noms de CVD en catalyseur flottant (FC-CVD, *floating catalyst CVD*) et d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD, *metalorganic CVD*). Pour ce mode de croissance, deux types de réacteurs peuvent être utilisés : le réacteur avec un four (comme pour la plupart des synthèses en CVD) ou le réacteur à deux fours. Le premier four est le four haute température ce qui correspond à la zone réactionnelle permettant la croissance des nanotubes de carbone. Le deuxième four est dit à plus basse température et est responsable de la vaporisation et la sublimation du précurseur métallique. Il est placé en amont du premier four (figure I.19). En 2008, Zhang *et al.* ont obtenu avec cette méthode à partir de ferrocène et d'éthylène sur des sphères en céramique, des nanotubes de carbone verticalement alignés de plus de 1 mm de hauteur (figure I.20)[119].

Dans cette catégorie de synthèse en une étape, la méthode pyrolyse de flamme est également utilisée pour produire des nanotubes alignés. La méthode flamme consiste à produire en masse des nanotubes de carbone qui s'alignent verticalement sous l'effet d'un champ électrique. Cependant, ces techniques ne permettent pas d'obtenir une haute qualité cristalline. Le manque de contrôle de la zone réactionnelle conduit à une faible sélectivité et à beaucoup de sous-produits [120].

Par ce procédé C-CVD homogène, les nanotubes de carbone sont souvent bien alignés et de hautes qualités. Cependant, la localisation du dépôt n'est pas contrô-

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

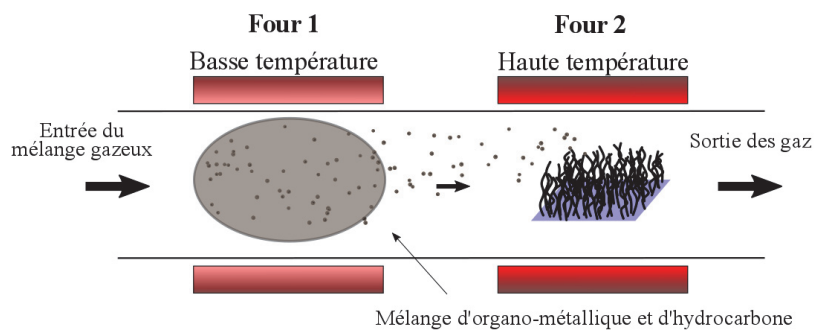


FIGURE I.19 – Schéma simplifié du réacteur double four pour la synthèse de tapis de nanotubes de carbone en FC-CVD.

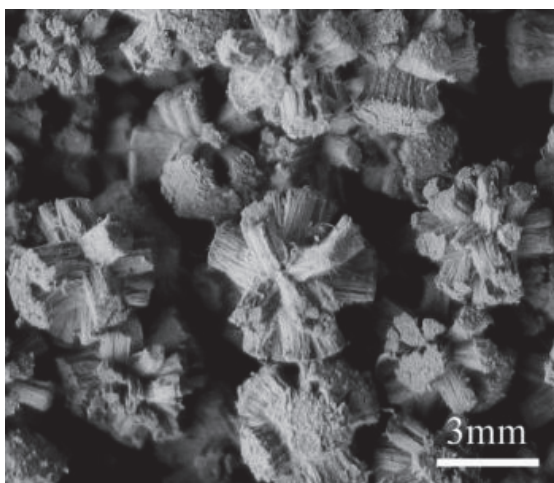


FIGURE I.20 – Photographie MEB de tapis de nanotubes de carbone en FC-CVD (Zhang *et al.* 2008) [110].

I.4. PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE DE TAPIS NANOTUBES DE CARBONE

lée et les nanotubes peuvent être déposés sur les parois chaudes du réacteur CVD à parois froides. L'entretien du réacteur est donc très fastidieux ce qui peut rendre ce procédé onéreux. Malgré cet inconvénient, la pyrolyse thermique reste une des techniques les plus populaires [120, 121].

I.4.1.2 Les synthèses C-CVD en deux étapes, ou dites hétérogènes

La C-CVD hétérogène, contrairement à l'homogène, distingue l'étape de préparation du catalyseur de l'étape de croissance de nanotubes. Cette étape de préparation consiste à déposer un film de catalyseur sur un substrat et de lui faire subir des pré-traitements avant la croissance.

Préparation du catalyseur

Les méthodes de dépôts de film de catalyseur peuvent être référencées en deux catégories : la voie sèche, qui comprend les techniques de dépôt physique par phase vapeur (PVD, *physical vapourisation deposition*), et la voie humide. Les techniques de PVD les plus répandues pour la croissance de nanotubes de carbone alignés sont la pulvérisation cathodique [122, 123], l'Electron Beam PVD (EBPVD) connue également sous les noms d'évaporation e-beam [124, 125] et d'évaporation sous vide [126, 99]. En ce qui concerne des méthodes en voie humide, les méthodes sol-gel [104, 127] et d'imprégnation [128] sont les plus connues pour la croissance de nanotubes de carbone alignés également utilisées pour la C-CVD homogène comme les pyrolyses thermique et de flamme [118, 128].

Les variantes de la C-CVD

La méthode C-CVD également connue sous le nom de CVD thermique est un procédé pouvant être utilisé en lit fixe ou en lit fluidisé. Ce dernier présente de nombreux avantages tels que la production homogène de nanotubes de carbone et une bonne flexibilité du procédé. Cependant, son mode de fonctionnement ne permet pas de synthétiser des nanotubes sur un substrat et d'obtenir un tapis. Les techniques C-CVD adaptées à la croissance de tapis de nanotubes de carbone sont seulement dans un réacteur à lit fixe. Il existe néanmoins de nombreuses variantes de cette méthode afin d'améliorer les conditions de croissance. Par exemple, pour améliorer la hauteur des tapis, Hata *et al.* utilisent la CVD assistée par de l'eau (*water-assisted CVD*) [89]. Il est supposé que l'oxygène a des vertus pour retarder l'arrêt de croissance et d'être un atout indispensable pour la synthèse de nanotubes de carbone verticalement alignés ultra-longs (figure I.21). Certains hydrocarbures peuvent être même remplacés par un alcool (*alcohol C-CVD* [130]) pour améliorer

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

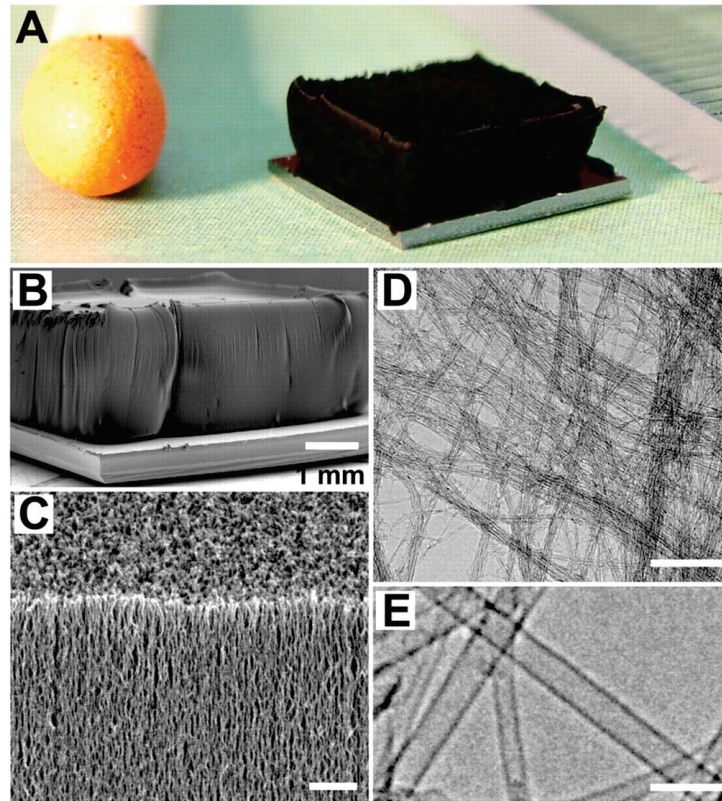


FIGURE I.21 – Photographies de tapis de nanotubes de carbone obtenus par *super-growth* (Hata *et al.*) [89].

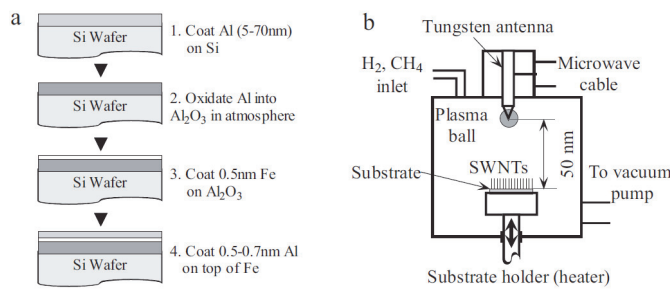


Fig. 5. Schematic diagrams of a) substrate preparation by coating a sandwich-like structure Al_2O_3 (0.5–0.7 nm, top)/Fe (0.5 nm)/ Al_2O_3 (5–70 nm, bottom) on Si wafers by high frequency, magnetron sputtering, where the Al_2O_3 is naturally oxidized from Al at room temperature under atmospheric pressure; b) the point-arc MPCVD apparatus used for the growth of SWNTs.

FIGURE I.22 – Schéma de la préparation du catalyseur et réacteur CVD assisté par arc électrique et micro-onde plasma de Zhong *et al.* [129].

I.4. PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE DE TAPIS NANOTUBES DE CARBONE

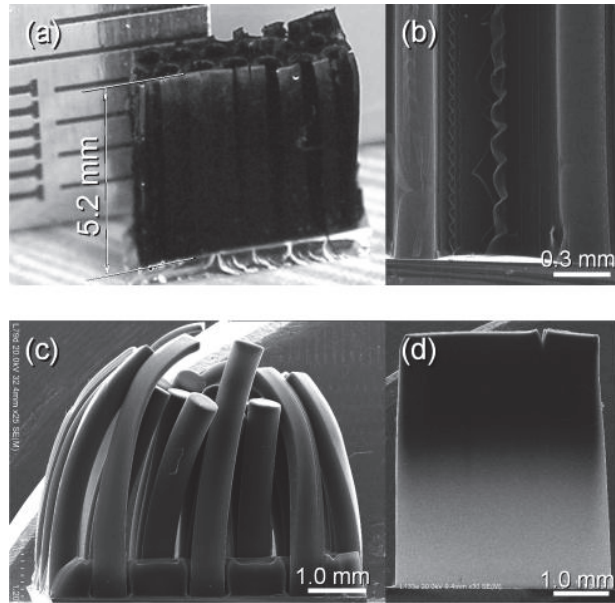


FIGURE I.23 – Images d'un tapis d'un demi centimètre obtenu par « point arc » micro-onde plasma-CVD par l'équipe de Zhong en 2007 [76]

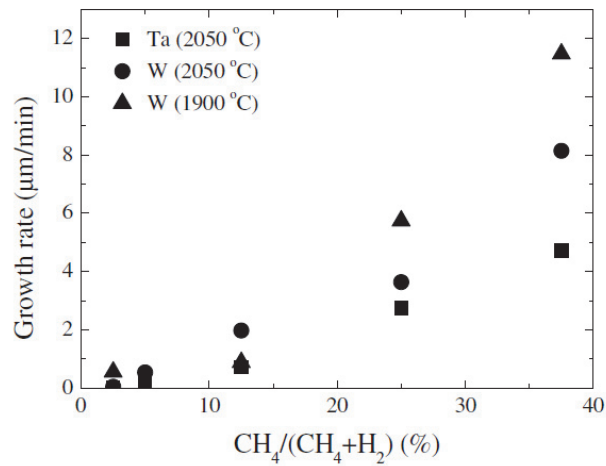


FIGURE I.24 – Comparaison des vitesses de croissance en fonction du ratio $\frac{\text{CH}_4}{(\text{CH}_4 + \text{H}_2)}$ et de la température du filament (W ou Ta) [131].

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

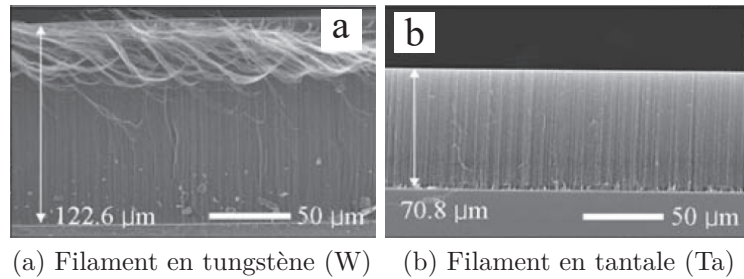


FIGURE I.25 – Images MEB de nanotubes de carbone verticalement alignés obtenus dans des mêmes conditions de croissance sous HF-CVD en tungstène ou en tantale [134] [131].

la durée de vie. L'inconvénient est la nécessité de contrôler de faible concentration (quelques ppm) pour avoir l'effet escompté.

D'autres méthodes de C-CVD sont intéressantes dans le cas de la microélectronique où des substrats à basse température de fusion comme l'aluminium sont utilisés. En effet, ces matériaux sensibles aux températures des conditions CVD (généralement comprises entre 600 °C et 1 000 °C) peuvent être utilisés seulement si la température est abaissée. Pour pallier ce problème de température, la CVD thermique est assistée par un plasma (PECVD, *Plasma-enhanced-CVD*) [132] qui permet d'activer la phase gazeuse en produisant des radicaux et de réaliser le dépôt à plus basse température. Cette activation de la phase gazeuse étant indépendante de la température, la température du substrat au moment du dépôt peut être plus faible que dans les conditions standards de C-CVD. Ce plasma est en général engendré soit par une source micro-onde [87, 76, 129], comme il est montré sur la figure I.22 représentant le réacteur plasma utilisé par G.F. Zhong *et al.* [129], soit par un filament en tungstène. Ces deux techniques de PECVD peuvent également être combinées pour augmenter la quantité de paramètres de croissance afin d'en affiner son contrôle [133, 103]. Les réacteurs micro-ondes ont l'intérêt d'avoir un meilleur contrôle de la puissance injectée et d'avoir un caractère homogène du plasma engendré. La figure I.23 montre des photographies de tapis de nanotubes de carbone obtenus par micro-onde plasma-CVD. Cependant, ces procédés sont très complexes et peu flexibles. La PECVD favorise une chimie différente de la C-CVD par la formation d'une grande quantité de radicaux libres et d'électrons. Dans le même but d'abaisser la température du substrat, il existe également la CVD assistée seulement par des filaments chauds métalliques (HF-CVD, *Hot-Filament CVD*).

I.4. PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE DE TAPIS NANOTUBES DE CARBONE

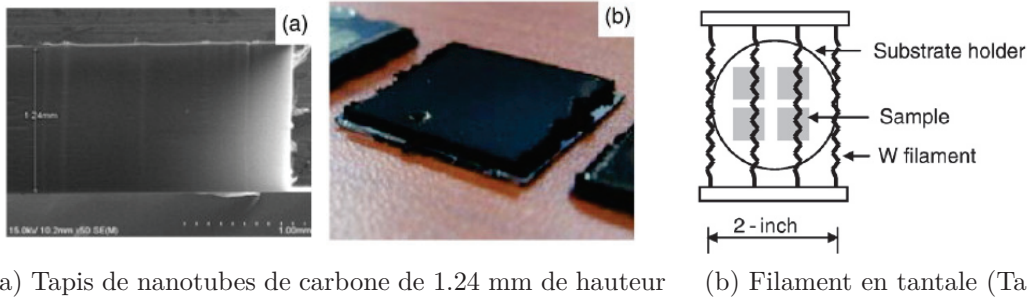


FIGURE I.26 – Tapis de nanotubes de carbone de plus de 1 mm de hauteur obtenus par l'équipe de Hong *et al.* en 2009) par un procédé HF-CVD de filaments en tungstène [135].

I.4.2 La méthode HF-CVD (*Hot filament chemical vapor deposition*)

La méthode filaments chauds CVD (HF-CVD) est plus couramment utilisée pour la croissance du diamant. La particularité des filaments métalliques est d'avoir une capacité catalytique de dissocier en grande quantité des molécules de dihydrogène en hydrogène atomique, lorsqu'ils atteignent des températures au delà de 2 000 °C par effet joule. Cet hydrogène atomique optimise la croissance du diamant [136] en créant des sites de chimisorption des espèces carbonées et participant à la gravure préférentielle du graphite ou du carbone amorphe.

Dans le but d'améliorer la qualité des nanotubes de carbone par une contribution en grande quantité de l'hydrogène atomique, la méthode HF-CVD a été également adaptée à la synthèse de tapis de nanotubes de carbone. Les filaments sont toujours des métaux de transition dits 3d du tableau périodique. Les plus courants en HF-CVD sont les filaments en tungstène, mais il existe également des filaments en tantale (Ta) [127], en rhénium (Re) ou en molybdène (Mo) [104]. Ces deux derniers sont beaucoup plus rares, et encore plus en croissance de tapis de nanotubes de carbone. La nature des filaments a un impact sur la croissance des nanotubes. Lors de la croissance de tapis de nanotubes de carbone, les filaments en tantale ont été comparés aux filaments en tungstène à une température égale de filament ($T_{filament}=2\ 050\text{ °C}$). Choi *et al.* en 2007 [131] trouvent que les filaments en tungstène ont une plus grande activité catalytique et dissocient mieux les molécules de méthane et de dihydrogène en radicaux. Une des conséquences visibles a été des vitesses de croissance plus élevées avec des filaments de tungstène et ainsi des hauteurs de tapis de nanotubes de carbone plus élevées à des conditions de croissance identiques comme il est montré sur les figure I.24 et figure I.25. Le graphe de la figure I.24 montre également que la température des filaments W

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

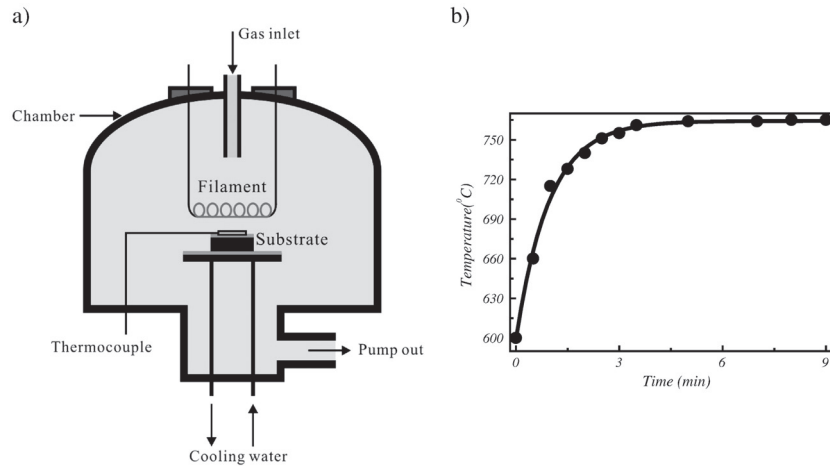


FIGURE I.27 – Schéma du procédé HF-CVD l'équipe de Hong *et al* (a) et leur courbe de la dérive en température de l'échantillon (b).

sur la vitesse de croissance a une réelle incidence. En effet, lorsque la température du filament W est diminuée à $1\,900\text{ °C}$, la vitesse de croissance augmente, surtout lorsque le ratio du méthane par rapport à l'hydrogène est élevé, la vitesse de croissance peut augmenter significativement d'un facteur 1,5. Par ce procédé, les tapis de nanotubes de carbone sont beaucoup plus hauts qu'en CVD thermique et atteignent des hauteurs de l'ordre du millimètre [126, 135, 122]. Hong *et al.* ont en effet obtenus un tapis de nanotubes de $1,24\text{ mm}$ de haut sur un substrat de $3\times 3\text{ cm}^2$, illustré sur la figure I.26. Quatre filaments de tungstène ont été positionnés parallèlement au dessus de l'échantillon afin d'obtenir un tapis de hauteur uniforme. Avec ces méthodes d'HF-CVD, les tapis sont globalement longs et propres grâce à la production d'une grande quantité d'hydrogène atomique [135, 122].

Cette méthode a également l'avantage de pouvoir dissocier des gaz comme le méthane à des températures beaucoup plus élevées que celle du substrat, favorisant ainsi les croissances à des températures du substrat plus faibles qu'en C-CVD classique. En effet, les filaments permettent d'activer thermiquement la phase gazeuse à $2\,000\text{ °C}$ et de chauffer en même temps le substrat aux alentours de 600 °C . La montée brutale en température sous hydrogène atomique permet d'avoir une nucléation à plus faible température pour Xu *et al.* [126]. L'équipe de Kim *et al.* en 2015 estime en effet que l'hydrogène atomique réduit mieux le catalyseur métallique [111]. Cependant le chauffage par filaments chauds n'a pas que des avantages. Étant radiatif, les filaments chauffent le substrat progressivement après la rampe de température brutale, rendant la température du substrat non fixe en début de croissance comme le montre la figure I.27 [122] pour le réacteur de Hong en 2011. Les changements de température peuvent également être liés au

I.4. PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE DE TAPIS NANOTUBES DE CARBONE

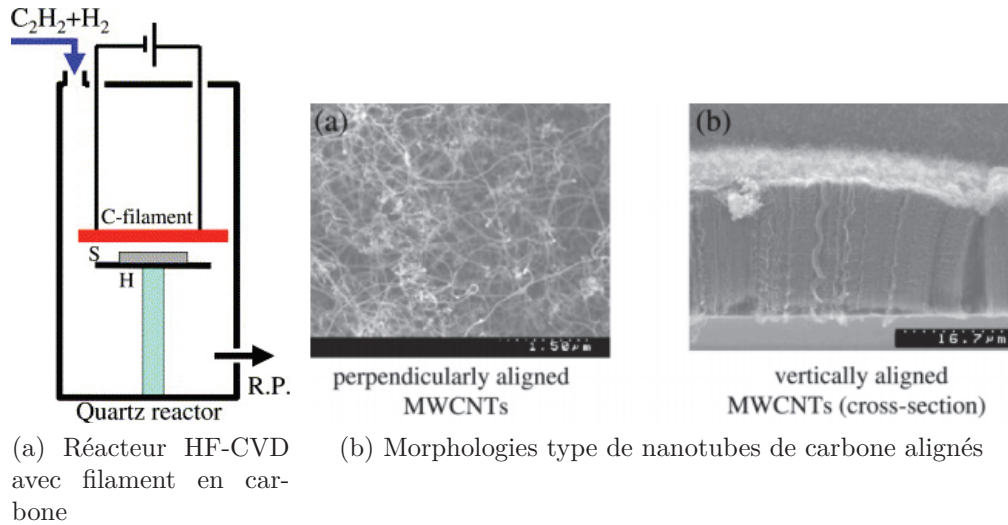


FIGURE I.28 – Schéma du réacteur HF-CVD avec un filament de carbone utilisé par l'équipe de Chaisitsak *et al.* (a) et des photographies MEB de nanotubes de carbone alignés types obtenus avec ce procédé (b) [104].

dépôt de carbone sur la surface des filaments. Haubner *et al.* en 2008 a remarqué que ce dépôt carboné sur les filaments engendrait des changements de propriétés électriques des filaments durant le procédé HF-CVD et entraînait une diminution de température des filaments pour une même puissance électrique. Pour remédier à cette diminution de température, ils installèrent un régulateur de puissance qui compense cette perte de température. Cette méthode leur a permis d'utiliser plusieurs fois leurs filaments en gardant une même température de substrat[127].

Les filaments chauds métalliques permettent de réaliser des croissances à des températures de substrat plus basse qu'en C-CVD grâce à la dissociation des espèces gazeuses. Ils agissent comme une source thermique pour décomposer les gaz et pour chauffer le substrat. La grande production d'hydrogène atomique permet de réduire le catalyseur métallique plus rapidement mais également de prévenir des dépôts de carbone amorphe [111]. Les vitesses de croissance semblent plus rapide permettant d'atteindre des tapis à l'échelle du millimètre. Cependant, ces filaments métalliques se carburent en présence d'espèces carbonées. Dans le cas des filaments en tungstène, un changement de phase des filaments en W_2C et/ou WC est observé. Cette carburation favorise leur déformation et les fragilise, les rendant cassants. Ce changement de phase augmente également leur résistivité, ce qui nécessite un ajustement régulier du courant appliqué aux filaments afin de maintenir une température constante des filaments et donc également celle du substrat. C'est une technique simple à mettre en oeuvre, peu coûteuse [104] et applicable aux grandes surfaces.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LA CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE

Cependant, cette technique contamine de façon assez importante les nanotubes par des métaux constitutifs des filaments. C'est une contrainte non négligeable pour l'application de tapis de nanotubes de carbone en micro-électronique. Pour pallier la contamination métallique, le remplacement de filament métallique par un filament en carbone a été envisagé par Chaisitsak *et al.* [104]. Ils ont utilisé un filament en carbone sous acétylène sur un catalyseur Fe-Co pour obtenir des nanotubes de carbone alignés voire même un tapis d'une dizaine de microns comme il est montré sur la figure I.28. Cette nouvelle technique n'a jamais été explorée et plus approfondie par la suite.

L'objet de cette thèse est une étude approfondie des effets des filaments chauds en carbone sur la croissance de tapis de nanotubes de carbone. Nous montrerons les différences et avantages de cette technique par rapport aux autres précédés de C-CVD dans les chapitres suivants.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Une nouvelle méthode de filaments chauds a été utilisée pendant cette thèse pour synthétiser des tapis de nanotubes de carbone. Afin d'observer les effets de cette nouvelle méthode par rapport à la CVD catalytique (C-CVD), il est important de développer des techniques d'analyse cinétique adaptées à notre procédé et à notre réacteur. Ces analyses cinétiques sont couplées à des mesures de température de substrat et aux caractérisations de la structure des nanotubes de carbone afin d'observer le rôle des filaments chauds sur la croissance. Trois techniques de caractérisation structurale sont incontournables pour les nanotubes de carbone : les microscopies électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB) pour la taille, le nombre de paroi et le diamètre, et la spectroscopie Raman pour la qualité structurale. Cependant, les filaments chauds étant également une source de chaleur pour le substrat, ils induisent sur celui-ci une dérive de température, compliquant ainsi la comparaison du nouveau procédé HF-CVD à celui de la C-CVD dans les mêmes conditions de croissance.

Il est expliqué dans ce chapitre les moyens entrepris pour caractériser les tapis et la façon dont sont interprétés les résultats. Le carbone étant un matériau très absorbant, il est difficile d'appliquer les techniques optiques couramment utilisées pour l'analyser cinétique *in situ*. Une technique de reflectométrie, déjà utilisée pour analyser la cinétique en début de croissance, a été modifiée et adaptée pour observer la hauteur et les arrêts de croissance en temps réel. Cette technique a fait l'objet d'un dépôt de brevet pendant cette thèse. L'alternative de cette technique a été d'utiliser une méthode dite pulsée qui consiste à répéter des arrêts et reprises de croissance, également connue sous le nom de croissances séquencées. Ces interruptions de croissance sont visibles *ex situ* en microscopie électronique à balayage (MEB) et permettent de remonter à des vitesses de croissance par la mesure de hauteur entre deux arrêts. La vitesse de croissance est alors assimilée à une température de substrat mesurée préalablement à l'aide d'un wafer instrumenté par un thermocouple dans des conditions de croissance.

II.1 Analyse structurale

Afin de pouvoir maîtriser la synthèse de tapis de nanotubes de carbone pour une application donnée, il est très important d'avoir une idée de la structure des nanotubes produits. Les défauts, le nombre de parois et le diamètre des nanotubes sont des critères qui jouent un rôle important sur leurs propriétés intrinsèques. Les caractérisations en spectroscopie Raman pour l'estimation de la qualité structurale et par microscopie électronique en transmission (MET) pour celle du nombre de parois et du diamètre, sont donc incontournables pour comprendre les mécanismes de croissance de tapis. Cependant, la caractérisation de ce matériau n'est pas toujours triviale, surtout en spectroscopie Raman dont le signal est très sensible à l'environnement et son interprétation peut devenir complexe dès que le nombre de parois ou le diamètre augmente.

II.1.1 Spectroscopie micro-Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation non destructive apportant des informations sur la structure d'un matériau par l'observation des modes vibrationnels. En ce qui concerne les nanotubes de carbone, elle permet de donner une idée sur la pureté, les défauts, l'alignement des tubes et ainsi de pouvoir distinguer les nanotubes de carbone multi-parois des autres types de carbone [137].

La caractérisation des nanotubes de carbone multi-parois est bien plus compliquée que celle des mono-parois. Les propriétés optiques observées dans les mono-parois sont liées au confinement électronique unidirectionnel, notamment des densités d'état électronique présentant des singularités de Van Hove. La spectroscopie Raman permet d'extraire des informations sur la structure et le caractère électronique des nanotubes de carbone. Chaque paroi pouvant avoir une structure différente, les informations structurales obtenues sur des nanotubes multi-parois peuvent devenir très denses, rendant l'analyse structurale plus compliquée.

II.1.1.1 Généralités sur la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone

Principe de la spectroscopie Raman

La diffusion Raman est une diffusion inélastique de la lumière dans la matière mettant en jeu des phonons optiques. Lorsque la diffusion de la lumière n'implique pas de perte d'énergie, c'est-à-dire que l'énergie du rayonnement diffusé est la même que celle du rayonnement incident, le processus de diffusion est élastique. Ce processus est la diffusion Rayleigh. La diffusion inélastique, quant à elle, est un processus par transfert d'une partie de l'énergie d'un photon incident avec un état

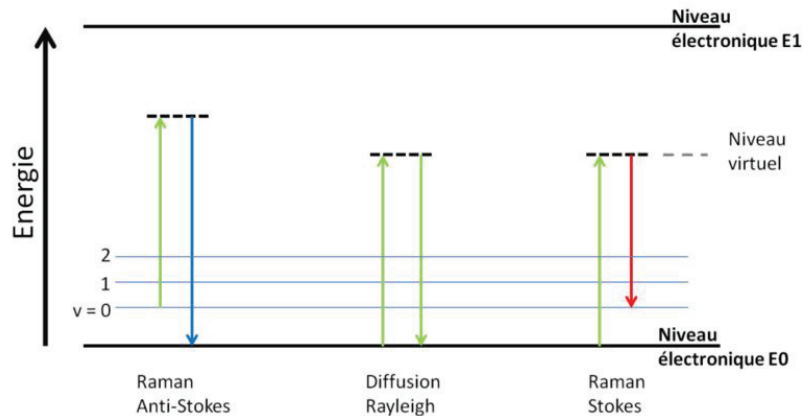


FIGURE II.1 – Représentation schématisée des diffusions Rayleigh, Stokes et Anti-Stokes, issues de la thèse de Y. Almadori [138].

vibrationnel du matériau (phonon). Lorsqu'il y a création d'un phonon durant le processus, la diffusion est appelée Stokes. Si le phonon est au contraire annihilé, le processus de diffusion est Anti-Stokes. Ces modes de vibrations sont représentés sur un spectre raman avec un décalage en énergie (convertie en fréquence) entre le phonon, annihilé ou créé, et la source d'excitation. L'intensité du signal Stokes est plus intense que celle de l'Anti-Stokes, car seul les phonons thermiquement activés peuvent contribuer à l'intensité du processus Anti-Stokes, ce qui est donc plus rare. Ces différents processus sont schématisés sur la figure II.1 [138].

L'intensité du signal Rayleigh domine de plusieurs ordres de grandeur les processus de diffusion inélastique, empêchant ces derniers d'être détectés si elle n'est pas filtrée. Le signal Raman (Stokes et Anti-Stokes) a ainsi une intensité de raies bien inférieure à celle des raies Rayleigh. Lorsque les niveaux d'énergie de transition sont virtuels, le phénomène Raman est dit non-résonant et il est peu probable qu'il ait lieu. Néanmoins, si l'énergie du photon incident est proche d'un niveau d'une transition électronique, le couplage entre l'électron de la transition électronique et le phonon peut amplifier le signal Raman. Cet effet de diffusion Raman accompagné de transition électronique est dit résonant. Étant de plus forte probabilité en intensité, le Raman Stokes est utilisé par défaut lors des analyses.

Un spectre Raman est représentatif du décalage en énergie des modes vibrations (Stokes) par rapport à la source d'excitation monochromatique (laser). Le spectre Raman est donc l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la fréquence du photon diffusé.

Les modes Raman caractéristiques aux nanotubes de carbone

La spectroscopie Raman de résonance est un bon outil pour comprendre la na-

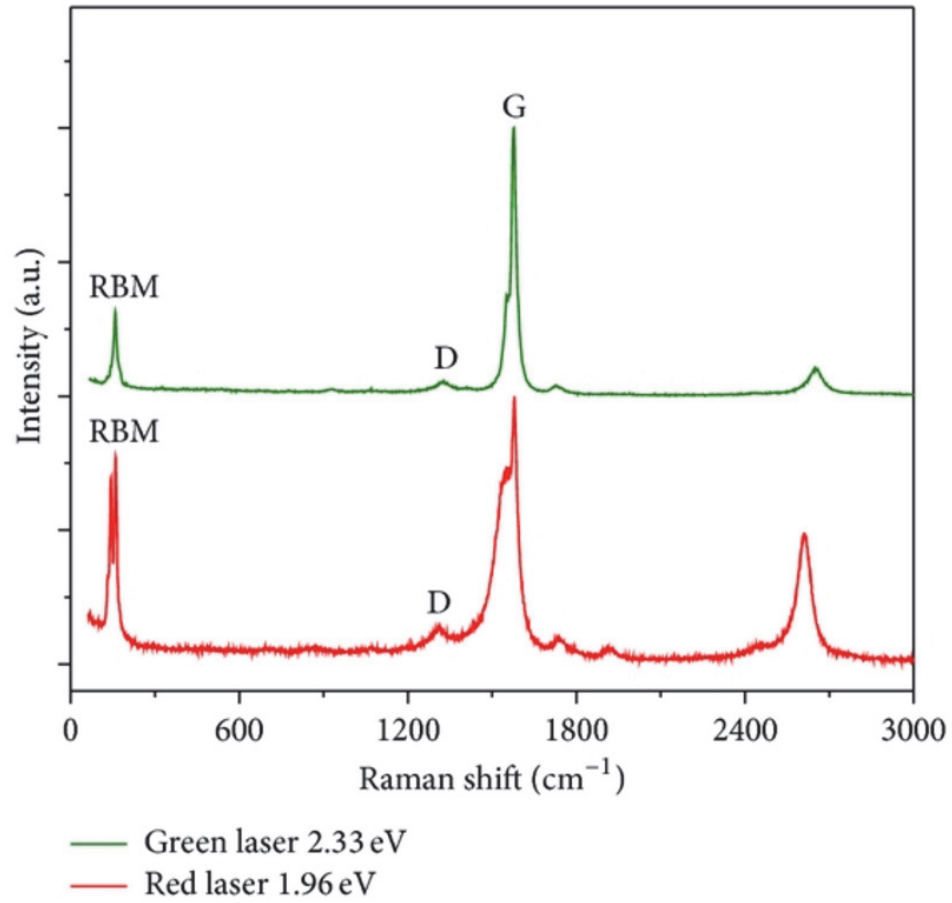


FIGURE II.2 – Spectres Raman de nanotubes de carbone obtenus avec un laser vert et avec un laser rouge, de Al-Zanganawee *et al.* [139].

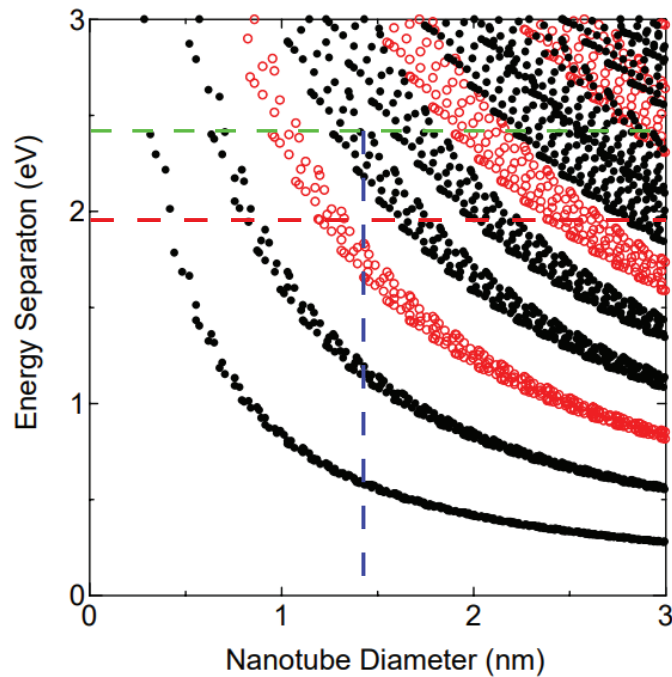


FIGURE II.3 – Diagramme de Kataura montrant la relation entre les énergies de transition correspondant à un diamètre de nanotube et l'énergie d'excitation.

nostructure de composés carbonés tels que les nanotubes de carbone. Cependant, l'allure d'un spectre obtenu en résonance est très sensible à la longueur d'onde du laser utilisé. D'une énergie d'excitation à une autre, un décalage de la fréquence des modes vibrationnels est observé sur les spectres Raman (figure II.2). Le diagramme de Kataura sur la figure II.3 montre qu'une longueur d'onde laser sélectionne les nanotubes en fonction de leur diamètre qui dépend également de leurs transitions électroniques. Lorsque le diamètre augmente, les transitions électroniques ne sont plus distingués par l'énergie du laser. La figure II.4 montre que l'allure d'un spectre de nanotubes de carbone peut ainsi être différent en fonction de l'énergie d'excitation laser utilisée. Afin d'avoir un aperçu de toute une population de nanotubes de carbone, l'analyse Raman sur plusieurs longueurs d'onde de laser est à privilégier. La spectroscopie Raman est également très sensible à l'environnement et aux diamètres des nanotubes de carbone. C'est pour ces raisons que la caractérisation de nanotubes de carbone peut devenir très complexe. Plus les nanotubes sont gros, plus la caractérisation précise de leur structure devient fastidieuse car de nombreux tubes de structure différente ont des signatures proches.

La technique Raman dans cette thèse étant appliquée à des tapis de nanotubes de carbone, la caractérisation des nanotubes est orientée sur le taux de défauts

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

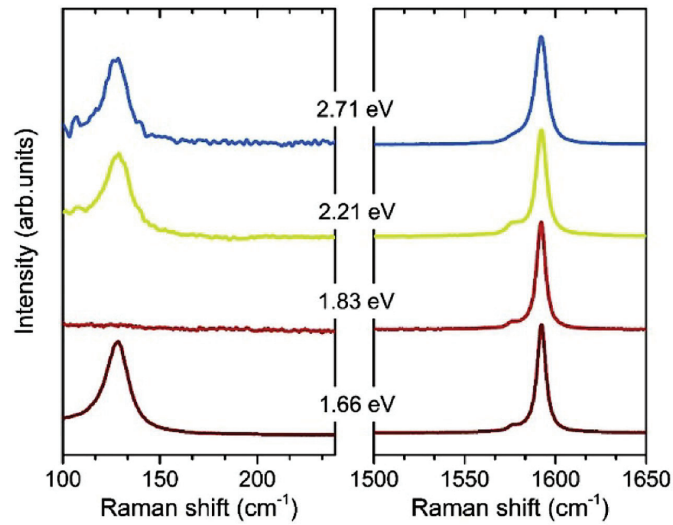


FIGURE II.4 – Spectres de RBM à basse fréquence (100 à 200 cm^{-1}) et de la bande G ($1\ 560$ à $1\ 600\text{ cm}^{-1}$) mettant en évidence que la présence et la forme de la bande dépendent de l'énergie d'excitation du laser (Levshov *et al.*) [140].

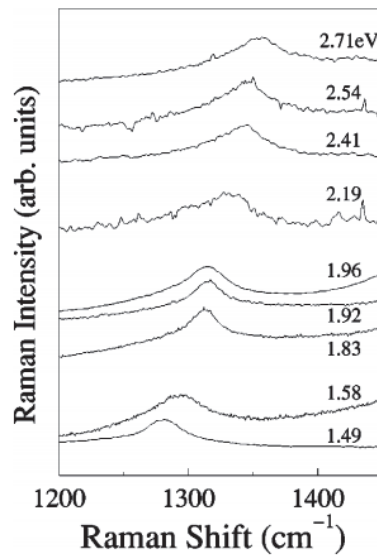


FIGURE II.5 – Spectre Raman de nanotubes de carbone dans le domaine de $1\ 200$ à $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ montrant la dispersion de la fréquence du mode D en fonction de l'énergie d'excitation [141].

II.1. ANALYSE STRUCTURALE

présent dans les nanotubes et moins sur l'analyse des propriétés intrinsèques du nanotube (chiralité, diamètre, nombre de parois, et de leur caractère métallique ou semi-conducteur) observée surtout sur des petits mono-parois ou double-parois individuels.

Un spectre Raman typique de nanotube de carbone (figure II.2 [139]) est composé de 4 modes vibrationnels principaux et caractéristiques :

- A basse fréquence ($<350\text{ cm}^{-1}$) sont observés les modes radiaux de respiration (*radial breathing mode, RBM*). Ces pics sont observés seulement pour les nanotubes mono-parois voire double-parois et de petits diamètres (inférieurs à 2 nm). La fréquence RBM d'un nanotube est inversement proportionnelle au diamètre du tube. Le diagramme de Kataura met en évidence la relation entre l'énergie excitatrice et le diamètre des nanotubes sondés qui dépend de ses transitions d'énergie (figure II.3). Si l'énergie excitatrice ne correspond pas à une transition énergétique du nanotube sondé d'un certain diamètre alors il n'y aura pas de pic sur le spectre Raman. Les RBM des nanotubes mono-parois ne sont donc pas toujours présents sur un spectre Raman. Leur présence dépend fortement de l'énergie d'excitation choisie (figure II.4). Les nanotubes multi-parois, généralement avec un diamètre plus important, sont souvent également absents sur un spectre Raman. À cause de la restriction des modes de vibration engendrés par les interactions inter-parois (inter-tubes), le signal des RBM est en effet beaucoup trop faible pour être observé sur un spectre Raman. Cependant, si le diamètre est assez faible et que le nanotube est un double-paroi, les modes RBM de chaque paroi peuvent être détectés.
- Aux fréquences autour de $1\ 300$ à $1\ 350\text{ cm}^{-1}$ sont observés les modes D, caractéristiques de la présence de désordre structural d'un cycle aromatique (présence d'atome substitutionnel ou de lacune dans le réseau hexagonal, formant ainsi des cycles penta- ou hepta-gones) et d'impureté. Son intensité augmente avec le nombre de défauts. La principale information qui peut ainsi être extraite est la variation de la densité des défauts d'un nanotube de carbone à un autre. Ce mode D est fortement dispersif avec l'énergie d'excitation comme il est montré sur la figure II.5 de Brown [141] et suivant l'énergie d'excitation, la fréquence de ce mode vibrationnel peut être déplacée de quelques dizaines de cm^{-1} et son intensité varie (figure II.5). La qualité structurale d'un nanotube estimée à partir de l'intensité de la bande D est comparable seulement à une même énergie d'excitation laser.
- Dans le domaine de $1\ 550$ à $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ se situe les modes de vibrations tangentielles G, faisant référence aux modes du graphite. Ces modes sont associés aux élongations des liaisons sp^2 des cycles aromatiques le long de la paroi des nanotubes. La fréquence et la forme du pic G sont comparables

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

à celles associées au phonon E_{2g} du graphite dont la largeur à mi-hauteur est plus étroite que chez les nanotubes de carbone multi-parois. Son allure diffère s'il s'agit d'un nanotube métallique (allure Breit-Wagner Fano) ou semi-conducteur (allure Lorentzienne). Cette bande G peut regrouper plusieurs modes dont leur forme et visibilité sur le spectre dépend de l'énergie d'excitation du laser et du caractère électronique du nanotube. En général, la bande G est la résultante de la combinaison de deux modes : G^- (partie basse fréquence du mode G) et G^+ (partie haute fréquence du mode G). Les modes G^+ et G^- peuvent également être nommés TO (Transverse Optique) ou LO (Longitudinal Optique). La fréquence, l'intensité et l'allure des modes TO et LO peuvent être un moyen d'identifier la chiralité et le caractère semi-conducteur ou métallique d'un nanotube mono-paroi individuel. Comme pour les RBM, la présence et la forme des modes TO et LO sur un spectre Raman dépendent de la chiralité et du diamètre du ou des nanotubes sondés à une énergie d'excitation donnée, comme il est montré sur la figure II.4 [140]. Dès que les nanotubes ont plusieurs parois ou sont nombreux, les modes TO et LO ne sont plus identifiables sur un spectre Raman. L'analyse est alors basée sur la dissociation approximative en deux pics G^+ et G^- , respectivement à $1\,555\text{--}1\,570\text{ cm}^{-1}$ et $1\,580\text{--}1\,600\text{ cm}^{-1}$, de la bande G.

- Le mode 2_D (aux environs de $2\,600\text{ cm}^{-1}$, également appelé G') est l'harmonique du second ordre (2 phonons émis dans des directions opposées) du mode D. Ce mode n'a donc pas besoin de défauts pour être actif. Il est représentatif de la vibration d'atome le long de la circonférence du nanotube. Comme pour le mode D, le mode 2_D est dispersif en énergie. Ce mode ne donne pas directement des informations sur la structure des nanotubes de carbone.

Les modes RBM et G proviennent tous les deux de la diffusion Raman du 1^{er} ordre, c'est-à-dire qu'il y a émission d'un seul phonon. Par un effet de distribution de diamètres de tubes dans un tapis de nanotubes de carbone à multi-parois, le pic G est faiblement intense et est étalé, tandis que les pics des modes RBM, quant à eux, disparaissent. La caractérisation d'un tapis de nanotubes de carbone à quelques parois est donc réduite à l'évaluation de la qualité structurale par le taux de défauts présents à partir de l'intensité de la bande D.

Afin de quantifier la qualité structurale d'un échantillon de nanotubes en spectroscopie Raman, l'approche typique est de réaliser un rapport d'intensité du pic D et du pic G. A cause des effets liés aux impuretés de carbone, le I_D/I_G n'est pas une interprétation facile et le remplacement de la mesure du pic G par la bande $2D$ pourrait être une alternative intéressante à cause de son interprétation plus directe [142] mais moins courante. Une autre méthode est d'utiliser un rapport d'aire sous

II.1. ANALYSE STRUCTURALE

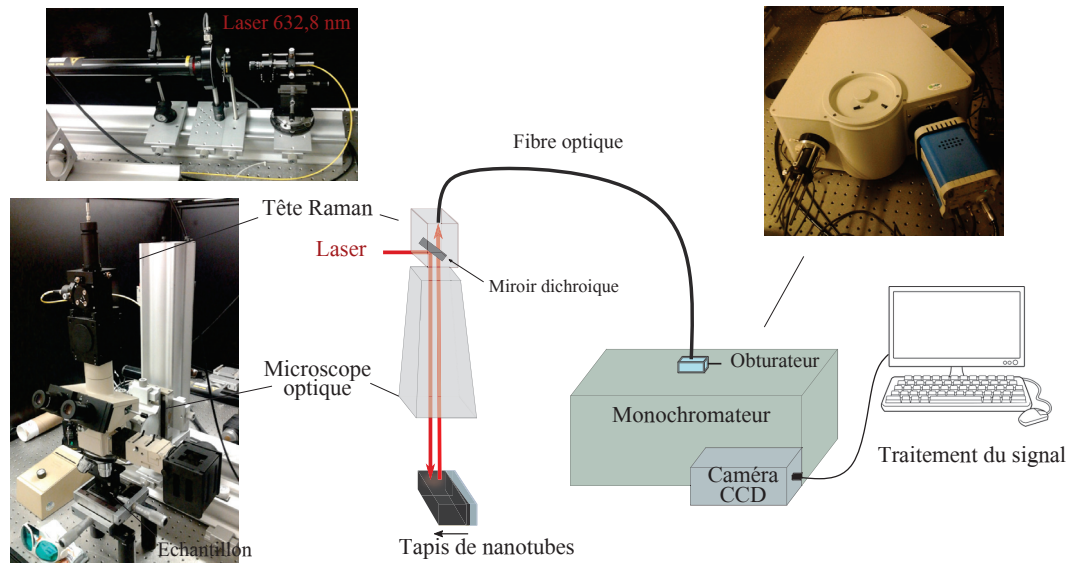


FIGURE II.6 – Schéma et photographies de l'appareillage du spectromètre Raman.

les bandes de D et G à la place de leur rapport d'intensité. L'inconvénient de cette méthode de rapport d'aire sous pic, est l'éclatement du pic G en plusieurs pics qui sont représentatifs des différentes symétries de phonon, sensibles à la polarisation lors de la mesure. Ces pics sont plus ou moins visibles et peuvent être l'explication d'une forme asymétrique du pic G normalement attendu de forme lorentzienne. Il est plus difficile d'obtenir l'aire exacte de ce pic. Le meilleur moyen reste donc le rapport d'intensité et la plus utilisée est le rapport des modes D et G.

II.1.1.2 Caractérisation structurale de tapis de nanotubes en spectroscopie Raman

Dispositif expérimental

Techniquement, l'échantillon à caractériser est éclairé par une lumière monochromatique. La source lumineuse est un laser HeNe de 17 mW et de longueur d'onde de 632,8 nm. L'échantillon est observé à travers un microscope optique Olympus BH2 millésime 1984, sur lequel est greffée, une tête Raman couplée à 2 fibres optiques pour l'injection du laser Raman et pour la collection de la lumière diffusée. Un miroir dichroïque est utilisé pour injecter le laser vers l'échantillon et laisser passer la lumière diffusée. La lumière de la diffusion Stokes est envoyée dans un monochromateur où elle sera dispersée avant d'être détectée par une caméra CCD tandis que la diffusion Rayleigh est filtrée. Le monochromateur est un spectromètre imageur Jobin-Yvon de focale 32 cm à 3 réseaux. Le réseau est utilisé pour disperser la lumière diffusée, dont son intensité est ensuite détectée par un

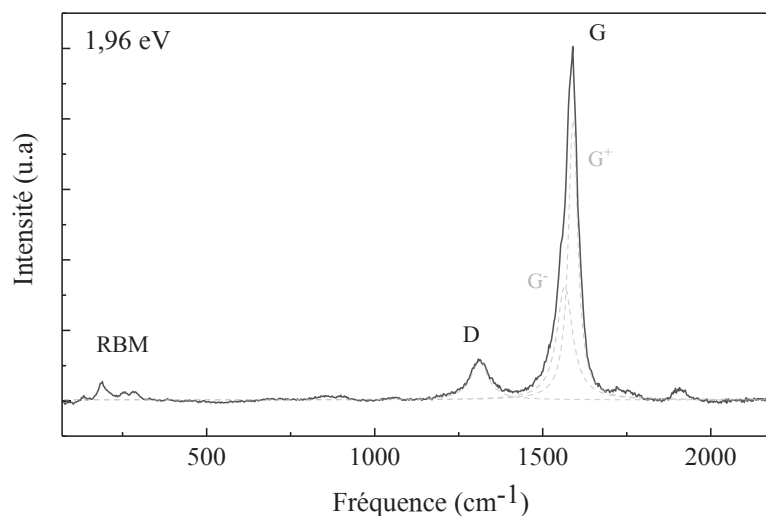


FIGURE II.7 – Spectre Raman de tapis de nanotubes de carbone obtenu à 645 °C avec un faible rapport I_D/I_G et présentant des RBM.

détecteur CCD. Le pilotage de la manipulation et l’acquisition des spectres sont par le logiciel Labview. Le schéma et les photographies du spectromètre Raman sont représentés sur la figure II.6.

Analyse des spectres de tapis de nanotubes de carbone obtenus

Nos tapis de nanotubes de carbone ont été analysés par spectroscopie micro-Raman, avec un laser He-Ne à 632,8 nm, ce qui équivaut à une énergie d’excitation de 1,96 eV. Le tapis est sondé sur sa tranche de façon à accéder à la structure et à son évolution comme représentée sur la figure II.6. La caractérisation de la structure sera basée sur une étude comparative du rapport I_D/I_G entre plusieurs tapis. Afin de s’assurer que le rapport d’intensité entre D et G n’est pas influencé par un autre facteur que celui des défauts, les spectres sont analysés de façon la plus reproductible possible.

La bande G est en effet beaucoup plus large qu’en théorie. En considérant que l’élargissement des pics D et G est dû à des défauts en plus de l’effet de l’environnement inter et intra-tube, trois autres modes sont utilisés afin d’ajuster au mieux nos spectres et être répétable. Les 3 autres modes caractéristiques du carbone [143, 144] pouvant être présents dans nos tapis de nanotubes sont :

- Le mode D_2 (également appelé D'), entre 1 605 et 1 625 cm^{-1} , est représentatif des défauts structuraux en surface. Il est proportionnel au mode D,

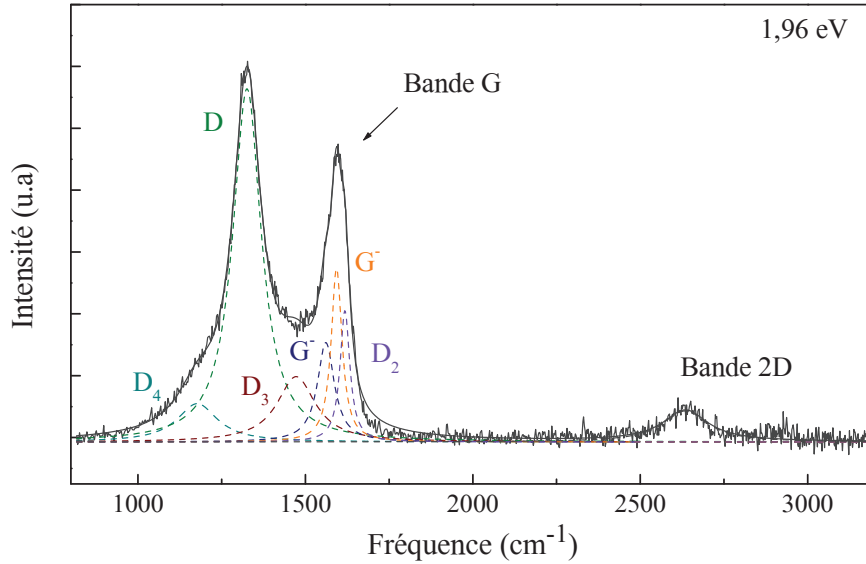


FIGURE II.8 – Spectre Raman de nanotubes de carbone multi-parois avec identification des pics D, G, 2D et d’autres composantes (D_2 , D_3 , D_4) qui peuvent permettre d’expliquer la forme des bandes D et G.

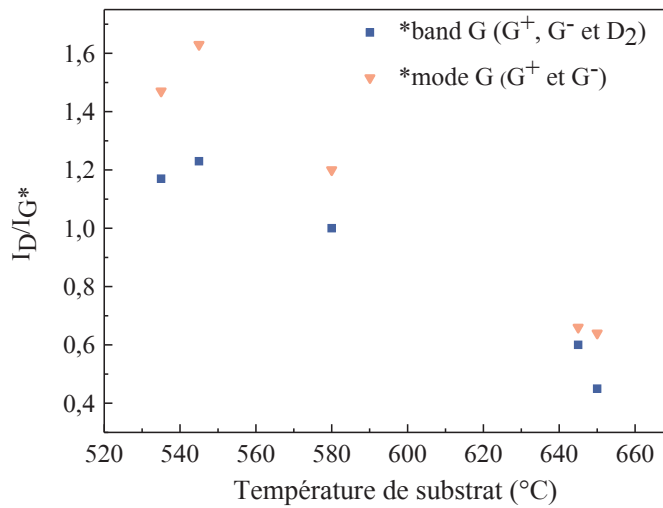


FIGURE II.9 – Comparaison de l’évolution du rapport I_D/I_G en fonction de la température de substrat lorsque le pic D_2 est pris en compte dans la bande G. La dispersion des points est plus faible dans ce dernier cas.

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

c'est à dire que plus le mode D est intense, plus le mode D_2 apparaîtra dans la bande G.

- Il y a également les modes D_4 (1 150 à 1 200 cm^{-1}) [145] et D_3 (1 450 à 1 500 cm^{-1}) [146]. Ils sont représentatifs de la présence de carbone amorphe (D_3), d'impureté ionique et de désordre dans le graphite (D_4). D'ailleurs, ils sont souvent présents sur les spectres de nanotubes obtenus à basse température de croissance (figure II.8). Ils disparaissent dès que la température de substrat dépasse les 600 °C (figure II.7).

Un spectre Raman d'un tapis de nanotubes de carbone obtenu dans des conditions de température inférieures à 600 °C présente une allure où tous les modes énumérés jusqu'à maintenant sont retrouvés (sauf les modes RBM), sur la figure II.8. L'estimation de la qualité structurale est par le rapport des intensité D et G. Cependant, le pic D_2 est présent dans la bande G et rentre en compte dans l'intensité observée sur le spectre Raman. Lorsque la température de croissance augmente, l'allure du spectre change. L'intensité de la bande D s'affaiblit et le pic D_2 devient alors négligeable (figure II.7) dans la bande G. D'ailleurs, nous avons remarqué que lorsque la bande D est faible devant la bande G, les RBM peuvent apparaître sur nos spectres Raman dans ces conditions de croissance.

Afin d'évaluer l'impact de D_2 sur nos analyses structurales du tapis, une comparaison de l'évolution des rapports I_D/I_G en fonction de la température, en prenant en compte le pic D_2 ou non, a été réalisée. Sur la figure II.9 est représentée la variation de ces deux rapports d'intensité et il est observé qu'ils ont le même comportement en fonction de la température de substrat. Pour la suite, l'analyse des spectres Raman sera toujours une comparaison des rapports I_D/I_G , dont G est la bande représentant les modes G et D_2 .

II.1.2 Microscopie électronique en transmission, MET

La microscopie électronique en transmission est une technique de caractérisation structurale permettant d'obtenir principalement des informations sur le diamètre et le nombre de parois des nanotubes de carbone.

La caractérisation de la structure des nanotubes dans cette thèse a été effectuée en microscopie électronique en transmission haute résolution (MET-HR), sur un microscope FEI Tecnai Osiris, avec une tension d'accélération de 200 kV (microscope régulièrement calibré). Le MET-HR a la particularité d'obtenir une image qui est le résultat d'interférences entre un faisceau transmis avec un faisceau diffracté. Le contraste obtenu par cette méthode permet d'observer les plans de graphène et de distinguer le nombre de parois du nanotube représenté par projection en deux dimensions (figure II.10). Les conditions d'observation sont ajustées de façon à minimiser la modification des nanotubes sous le faisceau.

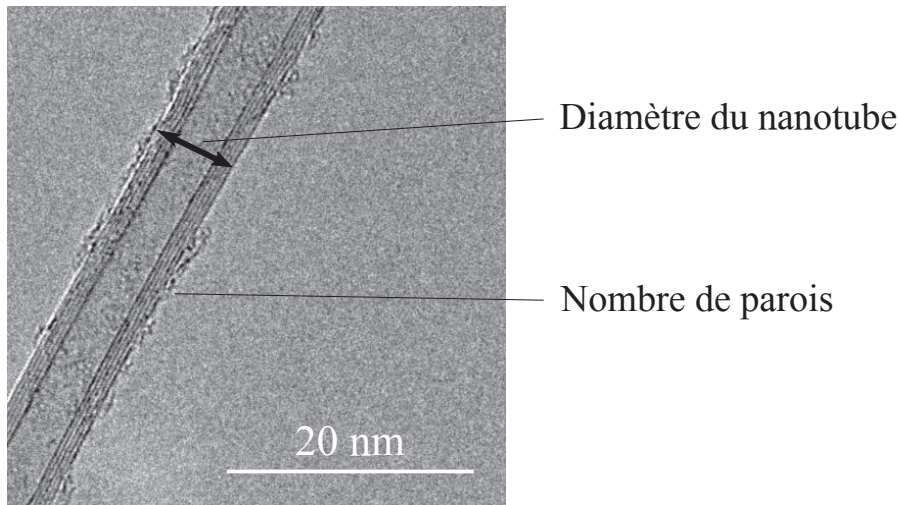


FIGURE II.10 – Photographie en MET-HR d'un nanotube de carbone à 5 parois.

La préparation des échantillons consiste à disperser les nanotubes du tapis dans l'isopropanol. La solution est brièvement placée dans un bain ultrasonique de faible puissance afin de séparer les tubes les uns des autres et de les détacher du substrat. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille TEM en cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe troué (*lacey carbon film*).

Lors de l'analyse MET-HR, les pieds et les têtes des nanotubes de carbone peuvent être distingués. Le changement de structure lors de la croissance de tapis (diamètre et nombre de parois) peut être observé. Cependant la longueur idéale pour observer les nanotubes au MET sur ce type de grille est de 10–20 μm , la durée de croissance est souvent trop faible pour observer des changements de structure notables. Durant l'observation des nanotubes au MET-HR, l'analyse est focalisée sur différents endroits de la grille MET (différents faisceaux de nanotubes) et suffisamment d'images y sont enregistrées pour reconstituer un échantillonnage fidèle de la population de nanotubes. Typiquement, au moins 30 images à un grossissement de 255 k sont enregistrées, de manière à disposer d'une centaine de mesures de diamètres et de nombres de parois.

Les images sont analysées avec le logiciel Digital Micrograph. Il permet de mesurer le diamètre et le nombre de parois des nanotubes. Les données sont représentées sous la forme d'un histogramme avec un pas de 0,5 nm sur le diamètre externe (histogram bin). Pour comparer les structures de nanotubes obtenus dans différentes conditions de croissance, deux métriques sont utilisées :

- Le diamètre médian de la population de nanotubes ;
- Et la distribution normalisée du nombre de parois de l'échantillon. L'ajustement est effectué avec une loi log-normale et le maximum de cette distribu-

tion est utilisé comme nombre de parois « moyen » de l'échantillon.

II.2 Analyse cinétique *ex situ* et *in situ*

Le suivi de la cinétique de croissance de tapis de nanotubes de carbone peut être réalisé à partir de techniques *in situ* (réflectométrie, ellipsométrie ou imagerie vidéo) et *ex situ* (méthode de croissance pulsée). Jusqu'à maintenant, il n'existe pas de technique *in situ* permettant de suivre la cinétique de croissance tout au long de la croissance de tapis de nanotubes de carbone. Les raisons sont propres aux techniques utilisées. Par exemple, l'ellipsométrie et la réflectométrie sont des techniques de mesures physiques idéales pour estimer des épaisseurs, par la modification de la polarisation (ellipsométrie) ou de l'intensité (réflectométrie/interférométrie) de la lumière après réflexion sur la surface du tapis de nanotubes de carbone. En ce qui concerne l'imagerie vidéo, elle est réservée à des échantillons de petites tailles ne présentant pas d'effet de bord et ne peut être mise en œuvre au sein de réacteur CVD industriel. Une méthode alternative à l'analyse de la cinétique est une technique de mesure d'épaisseur *ex situ* de tranche de tapis de nanotubes de carbone correspondant à un temps de croissance. C'est une méthode indirecte qui permet d'estimer la variation de la cinétique durant la croissance. Durant cette thèse, deux techniques sont utilisées pour l'analyse cinétique : la technique *in situ* par réflectométrie et la méthode *ex situ* de la croissance pulsée, détaillées ci-dessous.

II.2.1 Analyse *ex situ* : méthode de « croissance pulsée »

En 2005, Liu *et al.* ont analysé la croissance de tapis de nanotubes de carbone en répétant plusieurs fois des arrêts/reprises de croissance par l'interruption des gaz quelques instants. Ils ont remarqué que l'interruption et la reprise de croissance laissaient une trace visible en microscopie électronique (MEB). En effet, le changement de débit du gaz, voire même l'arrêt total de l'injection des gaz avant la reprise engendre un changement de contraste de la coupe transversale du tapis observée par MEB (figure II.11). Cette méthode dite « croissance pulsée », ou « croissance séquencée », s'est révélée utile pour déterminer le mode de croissance (*tip-* ou *base-growth*) [147][148] et mesurer les vitesses de croissances [149]. En effet, entre deux marques générées par les interruptions de croissance, une hauteur de tapis est mesurée. Cette hauteur est corrélée à la durée entre deux pulses et est ramenée à une vitesse de croissance [150]. Zhu *et al.* a vérifié que la diffusion des gaz à travers le tapis n'influçait pas le régime cinétique et que cette méthode pouvait être utilisée pour mener une analyse cinétique de croissance tapis de nanotubes de carbone [77].

Durant cette thèse, la méthode de « croissance pulsée » a été appliquée pour

II.2. ANALYSE CINÉTIQUE *EX SITU* ET *IN SITU*

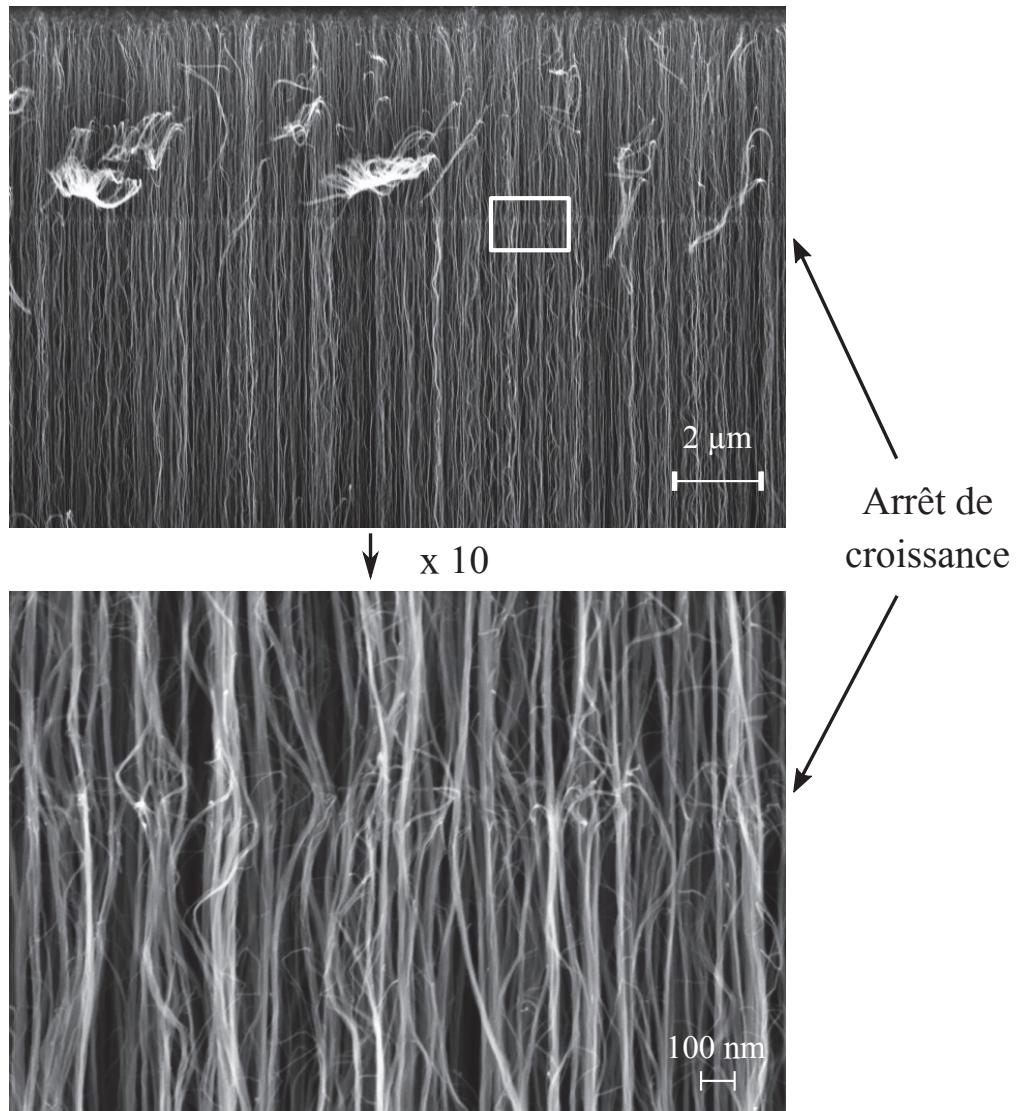


FIGURE II.11 – Photographies MEB d'un tapis de nanotubes de carbone ayant subi un arrêt puis une reprise de croissance. L'arrêt est marqué par une ligne horizontale.

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

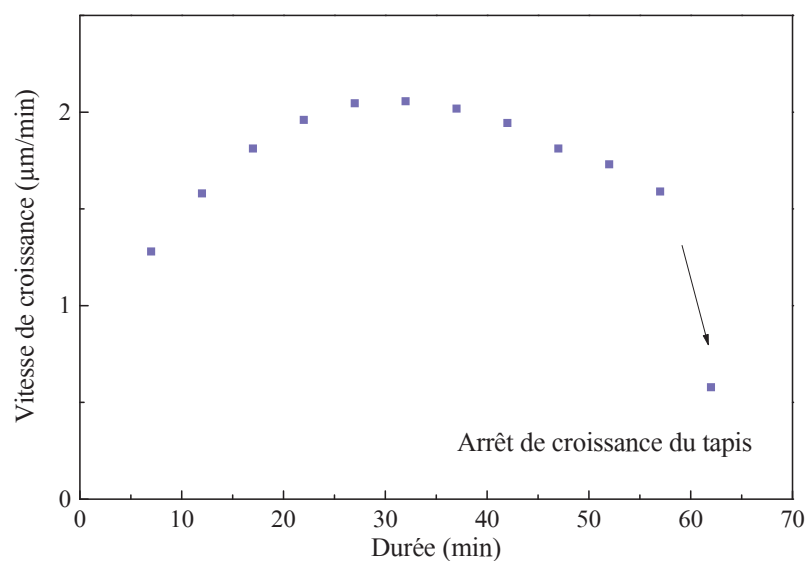


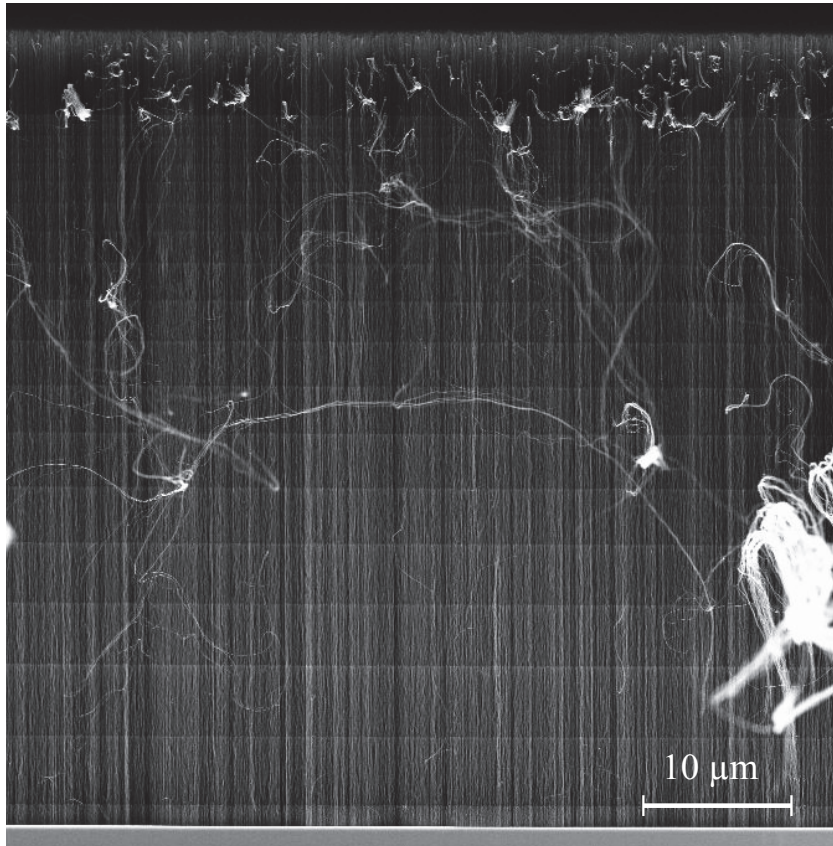
FIGURE II.12 – Évolution, au cours de l’élaboration d’un tapis de nanotubes de carbone, de la vitesse de croissance déterminée par la méthode de « croissance pulsée ».

analyser la cinétique de l’ensemble de la croissance de tapis de nanotubes, de la nucléation à l’arrêt de croissance du tapis. Cette méthode nous a permis d’observer :

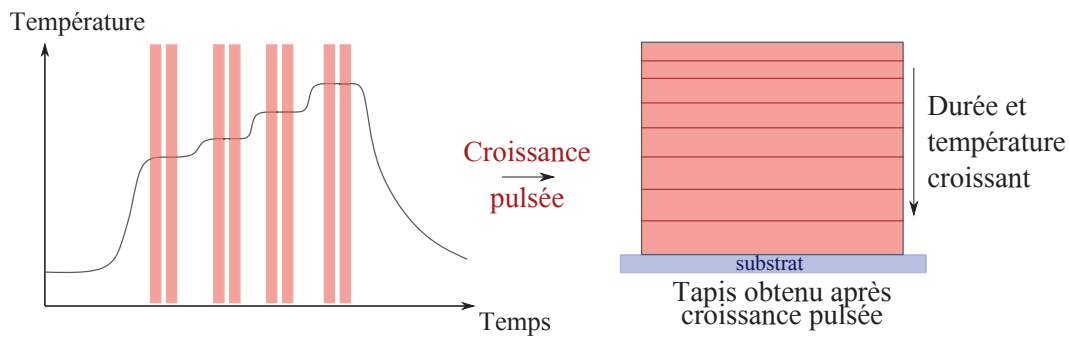
- l’évolution de la vitesse de la croissance au cours du temps
- et l’influence de la température sur les vitesses de croissance.

Pendant la croissance, les gaz et les filaments, sont arrêtés durant une minute et sont redémarrés pendant une durée déterminée permettant de remonter à une vitesse. La variation de la vitesse jusqu’à l’arrêt du tapis a été observée. La vitesse augmente pendant les 30 premières minutes puis diminue plus au moins rapidement jusqu’à l’arrêt total de croissance du tapis, comme il est représenté sur la figure II.12. Ce résultat montre que la vitesse n’est pas constante pendant la croissance et que la comparaison d’une vitesse à une température donnée et à un temps donné peut être faussée. L’approche a donc été de mesurer des vitesses de croissance sur des temps très courts (généralement une minute) répétés plusieurs fois dans les mêmes conditions pour vérifier sa fiabilité. Ces mesures de vitesses sont toujours réalisées dans les 30 premières minutes de croissance, correspondant ainsi à un régime qui n’est pas encore celui de la désactivation de la croissance du tapis comme le montre la figure II.12. La figure II.13 montre la démarche entreprise pour mesurer des vitesses en fonction de la température de substrat pour obtenir des courbes d’Arrhenius afin de remonter à des énergies d’activation. Les

II.2. ANALYSE CINÉTIQUE *EX SITU* ET *IN SITU*



(a) Photographie MEB d'un tapis de nanotubes obtenu après une croissance pulsée



(b) Schéma d'une croissance pulsée

FIGURE II.13 – Photographie MEB d'un tapis de nanotube pulsé en (a) et schéma d'une croissance pulsée avec une température de substrat toujours croissante au cours du temps (b). La croissance étant en *base-growth*, le haut du tapis correspond au début de croissance.

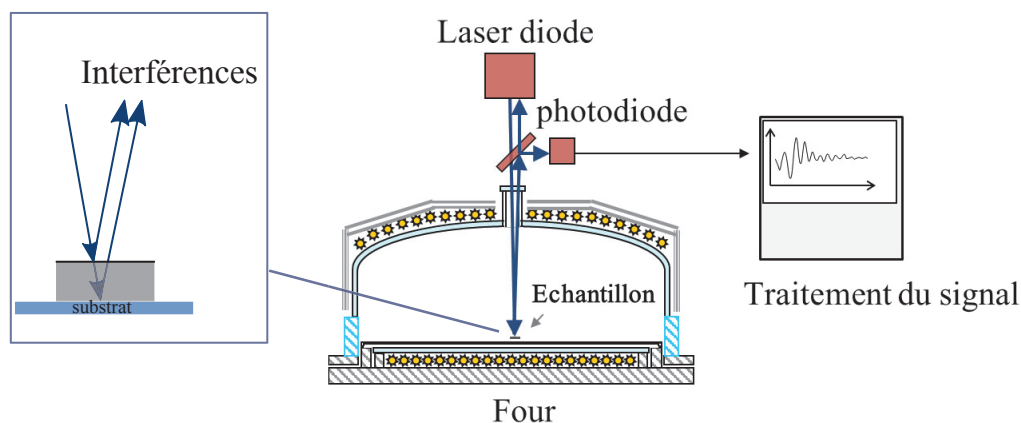


FIGURE II.14 – Schéma du montage de l'interféromètre à 90° dans un four CVD pour la croissance de tapis de nanotubes de carbone.

changements de température sont toujours réalisés de manière à être augmenter au cours de la croissance, comme schématisé sur la figure II.13b, pour éviter des changements de régime du catalyseur. Sur une même croissance peuvent être extraites toutes les vitesses de croissance afin de réaliser une courbe d'Arrhenius. Sur la figure II.13a est présentée une photographie MEB de la coupe transversale d'un tapis de nanotubes dont la croissance a été pulsée dans le but d'obtenir une courbe d'Arrhenius.

Cette méthode est ainsi appliquée dans le chapitre IV pour comparer les cinétiques de croissance entre le procédé HF-CVD et C-CVD.

II.2.2 Analyse *in situ* : technique de réflectométrie

La réflectométrie est une technique de mesures d'interférences de deux rayons lumineux. Elle permet de mesurer des épaisseurs et des indices de réfraction dans des procédés de dépôt de type CVD. Ces paramètres peuvent être reliés aux propriétés du matériau, telles que le taux de croissance, la composition et la qualité cristallographique. Un faisceau incident émis d'une diode laser peut être réfléchi à la fois sur la surface du substrat et à la surface du matériau. Les deux faisceaux réfléchis interfèrent et sont détectés sur la photo-diode. Ces interférences sont traduites par des oscillations du signal de la photo-diode.

Le réflectomètre utilisé durant cette thèse (schématisé sur la figure II.14) est constitué d'une diode laser à 636 nm placée en haut du réacteur, par lequel le

II.2. ANALYSE CINÉTIQUE *EX SITU* ET *IN SITU*

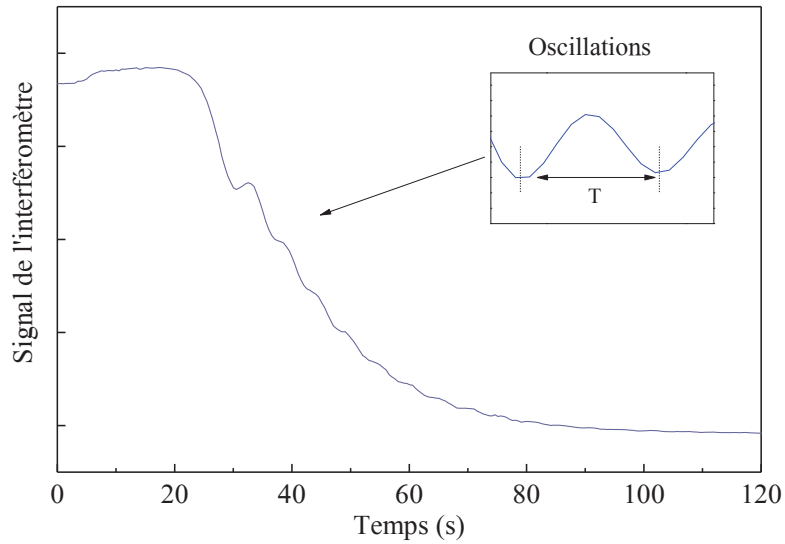


FIGURE II.15 – Évolution du signal de l'interféromètre en début de croissance de tapis de nanotubes de carbone. Le signal décroît rapidement avec une atténuation des oscillations lorsque le signal atteint son minimum après une minute de croissance. La période T d'une oscillation permet de remonter à une vitesse de croissance.

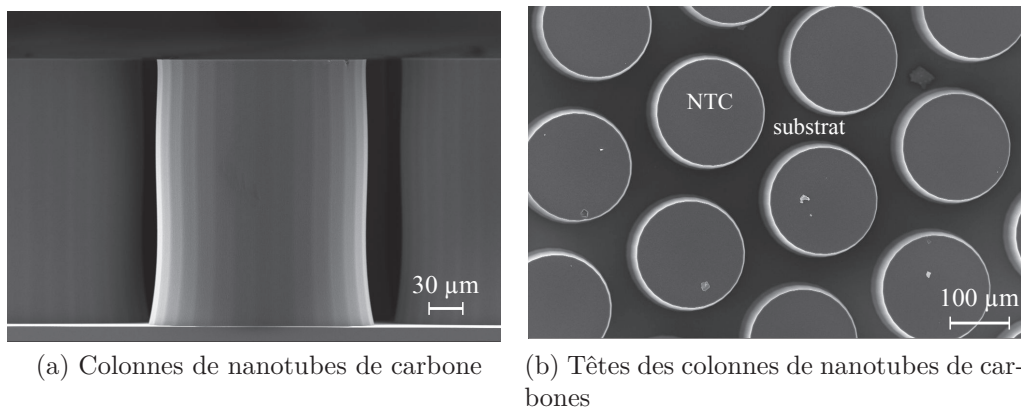


FIGURE II.16 – Photographies MEB de colonnes de nanotubes de carbone, vu de coupe (a) et du haut de l'échantillon (b).

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

faisceau lumineux est émis à travers une fenêtre optique en quartz. Il est réfléchi sur l'échantillon puis détecté par une photo-diode silicium avec un amplificateur. Lors de la croissance de tapis de nanotubes de carbone, l'intensité I mesurée par le détecteur décroît en oscillant. Les oscillations sont atténuées dès qu'une certaine hauteur de tapis est franchie. Le tapis de nanotubes de carbone est un matériau trop absorbant pour que la lumière réfléchie sur le substrat puisse le traverser sur des épaisseurs notables. Des interférences sont alors observées seulement en début de croissance, le temps que les nanotubes de carbone s'auto-organisent et se densifient pour former un tapis qui par la suite sera trop épais pour laisser traverser la lumière. Le faisceau n'atteint plus le substrat pour créer des interférences avec la surface des nanotubes. Le signal détecté par le détecteur est faible et constant durant la suite de la croissance (figure II.15).

Les premières oscillations de l'interféromètre permettent d'estimer des valeurs de vitesse de croissance. La vitesse de croissance est en fonction de la longueur d'onde du laser divisée par $2n$, n étant l'indice du milieu, par la période T d'une oscillation (figure II.15) et d'angle d'incidence Θ du faisceau. La vitesse de croissance $v(t)$ est [151] :

$$v(t) = \frac{1}{T} \times \frac{\lambda}{2n \times \cos(\Theta)} \quad (\text{II.1})$$

Le faisceau incident ayant un angle de $\Theta = 0^\circ$ et le milieu du tapis étant constitué majoritairement de vide, nous supposons par la suite $n = 1$ et $\cos(\Theta) \times n = 1$, soit,

$$v(t) = \frac{1}{T} \times \frac{\lambda}{2n} \quad (\text{II.2})$$

Cette technique est idéale pour observer la nucléation et la cinétique *in situ* en début de croissance. Afin de pouvoir suivre cette analyse cinétique sur toute la croissance, des plots de catalyseurs ont été lithographiés comme il est montré sur les photographie MEB de la figure II.16b. L'objectif était que le faisceau incident ait un accès au substrat lors de la croissance de colonne de nanotubes de carbone (figure II.16a). Cependant, l'espacement entre les colonnes n'étant pas suffisant et/ou la tête des nanotubes de carbone n'étant pas un matériau réfléchissant, l'allure du signal a continué de décroître et à être constant après la première minute de croissance. L'idée a donc été de dévier le faisceau de 45° afin de pouvoir mesurer, par effet d'ombrage, la hauteur du tapis au cours de la croissance. C'est une nouvelle méthode d'analyse cinétique *in situ* réalisée par réflectométrie à 45° .

II.2.2.1 Nouvelle technique de réflectométrie à 45°

Une nouvelle technique, ayant fait l'objet d'un dépôt de brevet, a été inventée au sein de l'équipe du CEA de Grenoble pour suivre en temps réel la hauteur du tapis de nanotube de carbone durant sa croissance par CVD catalytique. Cette

II.2. ANALYSE CINÉTIQUE *EX SITU* ET *IN SITU*

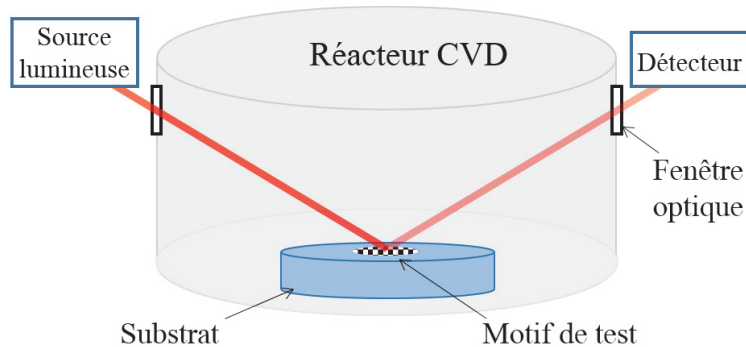


FIGURE II.17 – Schéma de principe du dispositif expérimental selon l'invention.

l'invention peut être mise en œuvre sur des réacteurs industriels, elle est non-invasive et n'est pas limitée en terme d'épaisseur (utilisable sur des tapis de nanotubes de carbone de plusieurs centaines de micromètres). Cette technique optique est une dérivée de la technique de réflectométrie décrite précédemment.

Principe de réflectométrie à 45°

Le principe de l'invention est décrit ci-dessous :

1. Un motif de test est créé (par exemple par localisation du catalyseur nécessaire à la croissance des nanotubes) sur le substrat. Ce motif de test est constitué de zones où des nanotubes de carbone pousseront et de zones qui resteront vierges de nanotubes. Ce motif pourra par exemple être placé au centre du substrat, entre les dispositifs d'intérêt ou dans les lignes de découpe comme il est d'usage en micro-électronique par exemple (figure II.17).
2. Le substrat avec son motif de test est placé dans le réacteur de croissance CVD et un faisceau lumineux est envoyé sur le motif de test avec un angle d'incidence α ($\alpha \neq 90^\circ$). Le faisceau réfléchi est collecté sur un détecteur optique et une intensité lumineuse I_1 est mesurée (figure II.17 et figure II.18).
3. La croissance de tapis de nanotubes de carbone est initiée : les zones du motif de test sans catalyseur restent inchangées (de même que leur coefficient de réflexion du faisceau lumineux), alors que les zones couvertes de catalyseur deviennent rapidement totalement absorbantes (lorsque les nanotubes atteignent quelques microns de hauteur). L'intensité lumineuse réfléchie diminue alors rapidement d'un facteur proportionnel au taux de couverture de nanotubes dans le motif de test (une intensité I_2 est alors mesurée, figure II.18). Durant cette période, comme pour la technique de réflectométrie décrite précédemment, des interférences peuvent être observées tant que le tapis de nanotubes de carbone n'absorbe pas totalement le faisceau.

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

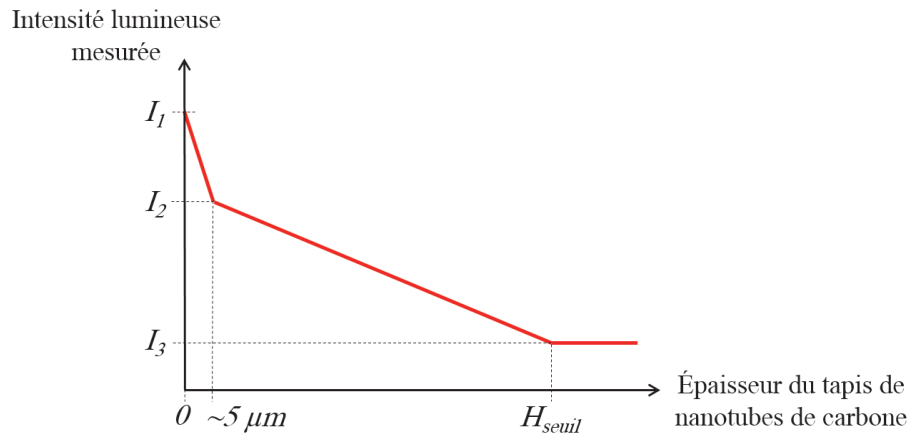


FIGURE II.18 – Représentation schématique de l'évolution de l'intensité lumineuse mesurée en fonction de l'épaisseur du tapis de nanotubes de carbone. I_1 , I_2 , I_3 et H_{seuil} sont connus et ne dépendent que du dispositif expérimental.

4. La croissance de tapis de nanotubes de carbone se poursuit : les zones du motif de test couvertes de nanotubes de carbone absorbent totalement la lumière incidente et projettent une ombre sur les zones vierges de nanotubes. Par cet effet d'ombrage géométrique, l'intensité lumineuse mesurée (I) décroît progressivement à mesure que la hauteur H des nanotubes augmente. La relation entre I et H peut être calculée en fonction de la forme du motif de test et de l'angle d'incidence du faisceau lumineux (figure II.19).
5. Lorsque l'épaisseur du tapis de nanotubes dépasse une hauteur seuil H_{seuil} telle que leur ombre couvre totalement les zones vierges de nanotubes, l'intensité lumineuse réfléchie est nulle et une intensité I_3 est mesurée (bruit du détecteur et lumière parasite).

La mise en place de cette invention ne nécessite ainsi que :

- 2 ports optiques visant une même zone au sein du réacteur CVD, ce qui peut aisément être implémenté sur des réacteurs industriels,
- et la définition d'un motif de test sur le substrat d'intérêt (pratique courante dans l'industrie pour le suivi de procédé en ligne).

Cette invention permet ensuite de connaître en temps réel l'épaisseur de tapis de nanotubes de carbone simplement en mesurant l'intensité lumineuse réfléchie, et ce jusqu'à une épaisseur seuil (dépendant du motif de test et de α). Il est ainsi aisé de créer un motif de test qui permettra de suivre la croissance jusqu'à la hauteur désirée et d'arrêter le procédé lorsque celle-ci est atteinte.

Premiers essais de réflectométrie à 45°

II.2. ANALYSE CINÉTIQUE *EX SITU* ET *IN SITU*

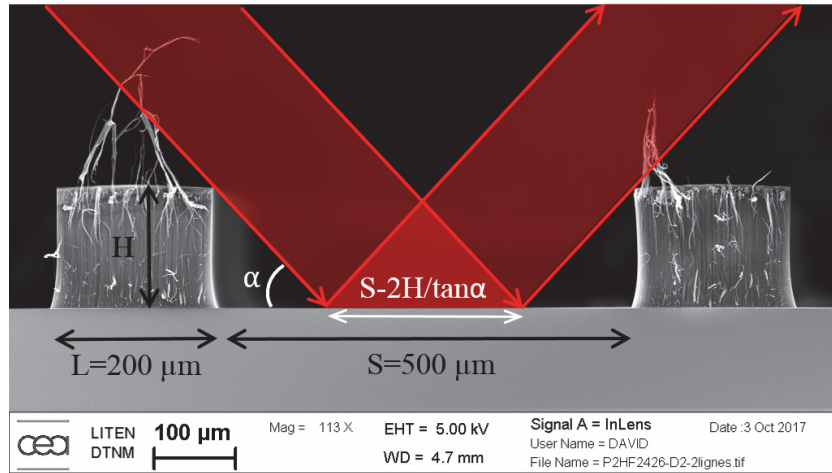


FIGURE II.19 – Photographie MEB du réseau de lignes de nanotubes de carbone alignés illustrant l’atténuation du faisceau réfléchi par ombrage géométrique.

Durant cette thèse, cette nouvelle technique a été mise en place dans notre four réactionnel, décrit dans le chapitre III. Le faisceau lumineux émis de la diode laser ($\lambda = 636 \text{ nm}$) est cette fois-ci injecté au centre du substrat avec un angle d’incidence de $\alpha = 42^\circ$.

Par lithographie optique, un motif de catalyseur a été créé sous forme de lignes parallèles permettant de suivre la croissance sur des nanotubes de carbone faisant plusieurs centaines de microns. Le substrat est positionné au centre du réacteur (figure II.17) et de façon que les lignes de catalyseur soient perpendiculaires au plan d’incidence du laser. Le motif testé permet d’obtenir des lignes de nanotubes de carbone de $200 \mu\text{m}$ de large. Ces lignes de nanotubes de carbone sont espacées de $500 \mu\text{m}$ les unes par rapport aux autres. En effet, lorsque la hauteur H des lignes de nanotubes de carbone augmente, la taille de leurs ombres sur les zones vierges de nanotubes de carbone augmente et l’intensité du faisceau laser réfléchi diminue en proportion (figure II.19). On peut aisément calculer l’atténuation de l’intensité I mesurée par le détecteur en fonction des paramètres géométriques du réseau de lignes :

$$\frac{I - I_3}{I_1 - I_3} = \frac{S - \frac{2H}{\tan(\alpha)}}{S + L} \quad (\text{II.3})$$

avec I_1 l’intensité mesurée par le détecteur avant la croissance des nanotubes et I_3 l’intensité mesurée pour $H \geq H_{seuil}$ (il s’agit du signal provenant du bruit du détecteur et de la lumière parasite). L’équation II.3 est valide à partir du moment où la hauteur H des nanotubes de carbone est suffisante pour absorber totalement le rayonnement incident (soit quelques microns), et jusqu’à une hauteur

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

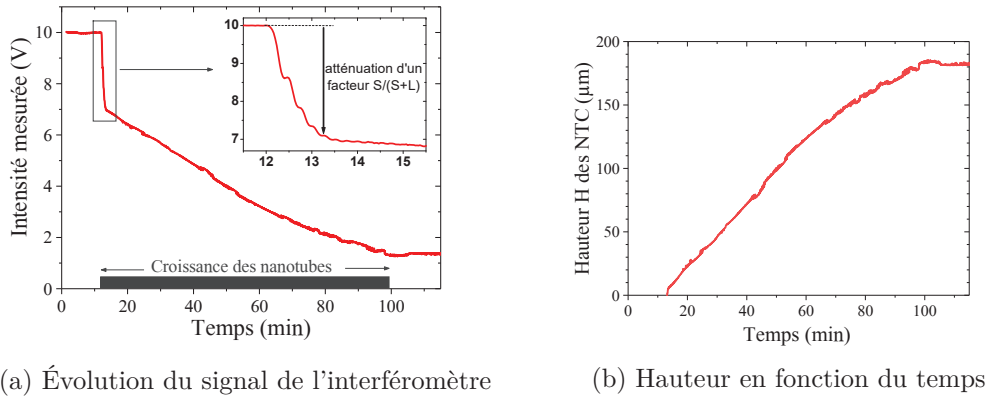


FIGURE II.20 – Évolution de l’intensité lumineuse mesurée par le détecteur pendant la croissance d’un réseau de lignes de nanotubes de carbone alignés (a) et résultat du calcul permettant de connaître la hauteur des lignes de nanotubes de carbone en temps réel (b).

$$H_{seuil} = \frac{S \times \tan(\alpha)}{2}.$$

Au début de la croissance, le signal mesuré décroît rapidement à mesure que les zones couvertes de catalyseur deviennent totalement absorbantes. A ce moment, les nanotubes de carbone font quelques microns et l’intensité mesurée I_2 vérifie :

$$\frac{I_2 - I_3}{I_1 - I_3} = \frac{S}{S + L} \quad (\text{II.4})$$

Tant que $I > I_2$, les lignes de nanotubes de carbones sont semi-transparentes et des interférences sont observées sur le signal réfléchi (technique de réflectométrie standard, comme décrit précédemment). Pour $I \leq I_2$, l’effet d’ombrage géométrique prend le relais et on peut utiliser l’équation II.3 pour calculer en temps réel la hauteur H des lignes de nanotubes de carbone à partir de l’intensité I mesurée. L’évolution du signal mesuré pendant la croissance de lignes de nanotubes de carbone est présentée sur la figure II.20a. Le résultat de ce calcul est quant à lui présenté en figure II.20b. Dans cet exemple, la croissance a été arrêtée avant d’atteindre H_{seuil} . La figure II.20b permet également d’estimer l’épaisseur minimale pour que la ligne de nanotubes de carbone soit totalement absorbante, qui est ici de $5,5 \mu\text{m}$.

Cette nouvelle méthode a été mise en place durant cette thèse. Des interférence entre le milieu du four (température, gaz et les éléments du réacteur) et le faisceau ont perturbé les mesures d’intensité du faisceau réfléchi. Des améliorations du réacteur permettant d’éliminer ces perturbations ont été mis en place et ont permis

II.3. ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE

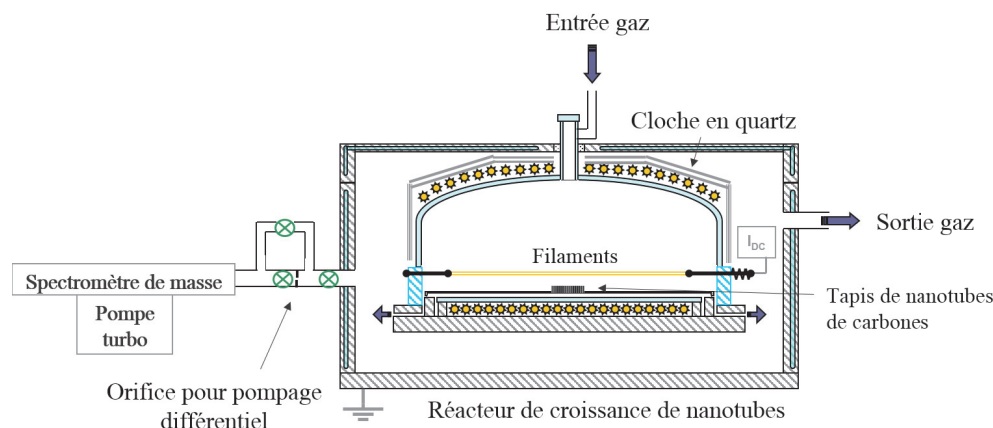


FIGURE II.21 – Schéma du spectromètre de masse greffé au réacteur de croissance de tapis de nanotubes de carbone.

de réaliser plusieurs essais afin de retrouver les hauteurs mesurées au MEB sur la pente du signal du réflectomètre. En attendant que cette méthode soit au point, toute l'analyse cinétique réalisée pendant cette thèse a été effectuée par réflectométrie à 90° pour l'étude la nucléation et par la méthode de « croissance pulsée » pour l'étude de la durée de croissance et les courbes d'Arrhenius.

II.3 Analyse de la phase gazeuse

La détection des espèces gazeuses participant à la croissance de nanotubes de carbone permettrait de mieux comprendre les mécanismes de croissance. Certaines molécules sont favorables à la croissance de nanotubes et d'autres peuvent être à l'origine de carbone amorphe, ce qui peut dégrader la croissance de nanotubes de carbone. Plusieurs auteurs ont essayé de déterminer la molécule carbonée responsable de la précipitation du nanotube de carbone de la nanoparticule. Certains ont démontré que la solubilité du carbone était à partir d'unité de carbone à un atome (C1) ou de deux atomes (C2). Hart et son équipe proposent un mécanisme où les précurseurs ne se dissocient pas forcément en unité et en présence d'alcyne peuvent être utilisés intacts, comme dans les mécanismes de polymérisation [85].

Dans le cadre de cette thèse sur le rôle des filaments chauds sur la croissance et les propriétés des nanotubes synthétisés, il nous a semblé particulièrement judicieux de s'intéresser à la production éventuelle de radicaux réactifs par les filaments. Plusieurs techniques ont ainsi été envisagées et mises en œuvre pour tenter de détecter de tels radicaux : la spectrométrie de masse, la spectroscopie d'absorption UV-visible et la spectroscopie d'émission optique.

II.3.1 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse permet en principe de détecter voire quantifier des espèces neutres réactives. Cela nécessite toutefois de positionner la tête du spectromètre de masse au plus proche, et si possible dans la ligne de visée, de la zone de production des radicaux (les filaments chauds dans notre cas). Une telle installation n'a pas été possible sur notre réacteur qui ne permet pas un accès direct à la phase gazeuse sous la cloche en quartz.

Le spectromètre de masse n'a pu être installé que sur la paroi externe du réacteur (figure II.21). Le trajet des espèces gazeuses jusqu'à la tête d'ionisation du spectromètre est alors relativement sinueux puisque celles-ci doivent tout d'abord diffuser à l'extérieur de la cloche en quartz, puis au travers de l'orifice de 100 μm nécessaire au pompage différentiel. La pression dans le spectromètre de masse doit être inférieure à la pression du réacteur durant la synthèse des nanotubes.

Les analyses de la phase gazeuse conduites grâce à cette installation n'ont pas été concluantes et aucun radical réactif n'a pu être détecté ainsi.

II.3.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible large bande est une technique puissante permettant l'identification et la quantification de divers radicaux carbonés (CH , CH_3 , C_2) et des impuretés (atomes métalliques, OH) en phase gazeuse.

Cette technique consiste à faire passer au travers du milieu à analyser un faisceau lumineux large bande et à analyser spectralement l'absorption du faisceau par le milieu par la loi de Beer-Lambert. Dans la bande spectrale UV-visible, ce sont essentiellement des transitions électroniques des espèces moléculaires qui sont sondées. Cette technique est assez peu utilisée en CVD mais est pourtant bien adaptée à la détection des radicaux carbonés et à l'analyse de la phase gazeuse des procédés CVD basse pression [152].

Le montage de cette technique nécessite toutefois idéalement de disposer de deux hublots face à face permettant d'injecter un faisceau lumineux au travers du milieu réactif à analyser. Notre réacteur étant dépourvu de tels hublots, le montage présente l'originalité d'utiliser un seul hublot placé au sommet du réacteur au-dessus de la raquette de filaments chauds (figure II.22).

La lumière émise par une source UV-visible ultra stable haute brillance (lampe à arc stabilisé par laser EQ-99X commercialisée par Energetiq) fut injectée dans une des jambes d'une fibre optique en Y (faisceaux de fibres optiques). La lumière sortant de la fibre est collimatée et envoyée dans le milieu réactionnel via un hublot en saphir au sommet du réacteur. Un miroir placé sur la sole en graphite du réacteur renvoie ce faisceau lumineux vers le hublot et le faisceau de fibres optiques. La lumière transmise dans la deuxième jambe de la fibre en Y est analysée spectrale-

II.3. ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE

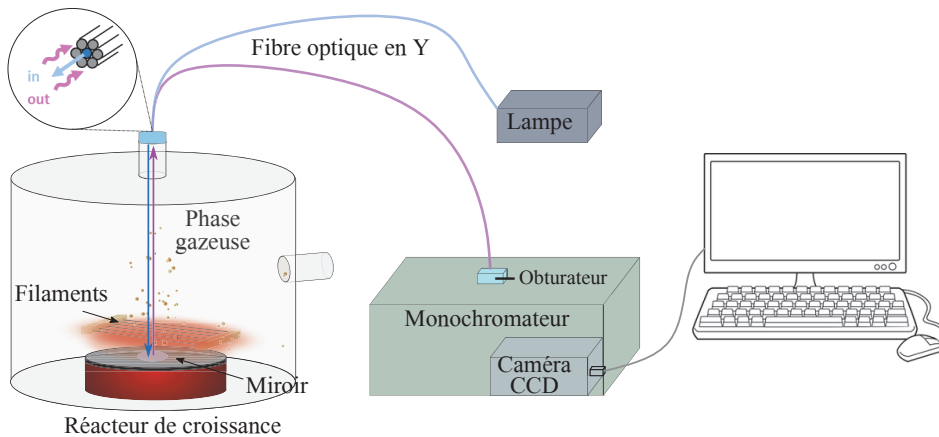


FIGURE II.22 – Schéma du dispositif de spectrométrie d’absorption UV-visible.

ment par un monochromateur équipé d’un détecteur multicanal (monochromateur IHR320 et caméra CCD Synapse d’Horiba Jobin Yvon).

La technique étant sur un seul hublot, il nécessite donc qu’un miroir soit placé dans le réacteur et soit exposé aux conditions de croissance des nanotubes de carbone. Nous avons développé un miroir optique large bande à base de platine (couche mince de platine évaporée sur un substrat silicium avec une couche d’accroche adaptée) présentant une bonne réflectivité, stable en température (jusqu’à au moins 700 °C) et dont la réflectivité varie peu lorsqu’il est exposé aux conditions de croissance des nanotubes.

L’autre difficulté majeure pour tenter de détecter par absorption optique d’éventuels radicaux créés par les filaments chauds a été d’éliminer la contribution au signal optique mesuré de la lumière émise par les filaments chauds eux-mêmes. La solution envisagée pour cela fut d’effectuer 4 mesures consécutives distinctes pour calculer un spectre d’absorption : deux mesures en conditions de croissance avec gaz et filaments chauds allumés (une fois avec la lampe, $LHF(\lambda)$ et une fois sans la lampe, $HF(\lambda)$) suivies de 2 mesures effectuées avec les filaments chauds éteints (une fois avec la lampe, $L(\lambda)$, et une fois sans la lampe, $B(\lambda)$, qui correspond au bruit de fond). Ces 4 mesures permettent de calculer le spectre d’absorption :

$$A(\lambda) = \frac{LHF - HF}{L - B} \quad (\text{II.5})$$

Différentes campagnes de mesures furent réalisées pour tenter de détecter des espèces radicalaires avec cette méthode, mais sans succès. Puisque nous verrons plus loin que des radicaux, au moins le radical CH^\bullet , étaient bel et bien présents, cela signifie simplement que leur absorption n’était pas suffisamment intense par rapport au bruit de mesure. La principale source de bruit dans ces expériences est la modulation de l’émission des filaments chauds à 50 Hz (les filaments chauds

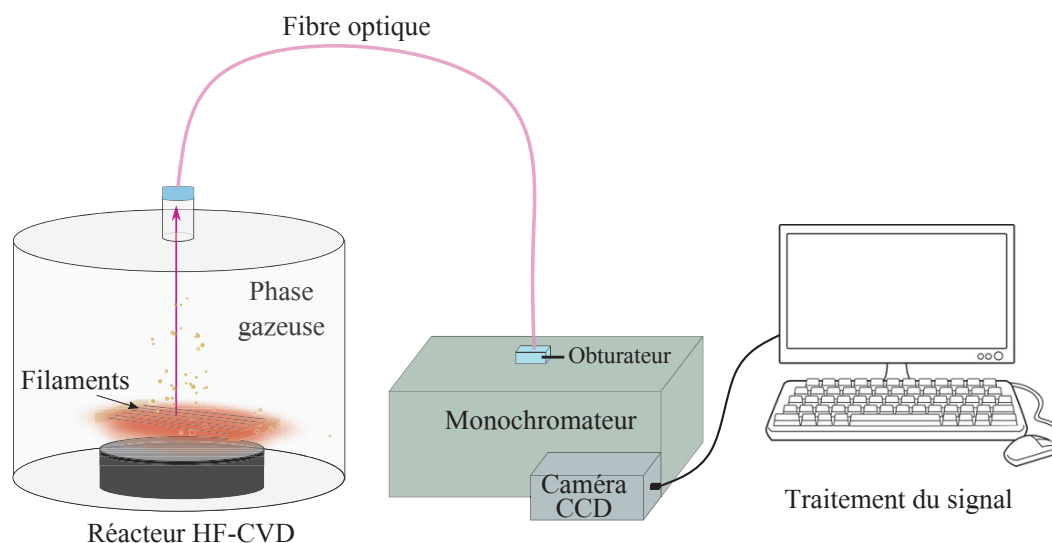


FIGURE II.23 – Schéma du montage de la spectroscopie d'émission dans un réacteur CVD. Excitation des molécules gazeuses par une source IR, générée par filaments chauds.

sont alimentés via un transformateur), qui introduit une erreur significative lors du calcul du spectre d'absorption. Cette modulation n'a pas pu être lissée par des temps d'acquisitions plus longs sur la caméra CCD, car celle-ci est plus adaptée à la détection de faibles flux lumineux qu'à la détection de faibles variations d'un fort flux lumineux. Les autres sources de bruits sont essentiellement liées à la dérive du signal mesuré en raison de la dilatation thermique des optiques et du système mécanique global lors des cycles d'allumage/extinction des filaments chauds et à la dérive spectrale du système (émission de la lampe et changement de réflectivité du miroir en platine au cours des mesures).

Ces multiples sources de bruit n'ont malheureusement pas pu être éliminées durant la période de la thèse. En revanche, lors de ces campagnes de mesures nous avons observé sur les spectres HF(λ) des raies d'émissions caractéristiques superposées au spectre d'émission des filaments chauds, ce qui nous a amené à mettre en place une expérience de spectroscopie d'émission optique.

II.3.3 Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission est utilisée comme une technique pour analyser les espèces excitées créées lors de la décomposition thermique du précurseur gazeux (dans notre cas, l'acétylène) sur les filaments chauds. La création d'espèces excitées demandant beaucoup d'énergie, la spectroscopie d'émission optique est plutôt utilisée en PECVD qu'en C-CVD. En HF-CVD, aucune détection optique

II.3. ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE

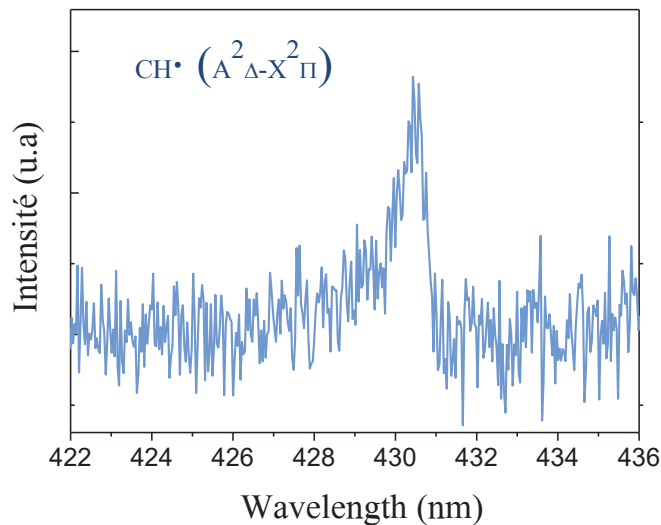


FIGURE II.24 – Spectre d'émission du radical CH^\bullet observé en HF-CVD.

n'a déjà été détectée jusqu'à maintenant s'il n'y pas de plasma [153]. Les filaments chauffent et excitent la phase gazeuse des températures supérieures à 1 000 °C. Suite aux mesures d'absorption, une tentative de détection de radicaux par cette technique a été réalisée. La lumière émise a été récupérée par une lentille puis une fibre optique. Cette fibre optique est directement relié à un monochromateur pour analyser le signal qui est ensuite détecté par une caméra CCD comme schématisé sur la figure II.23. Deux mesures sont réalisées. La première est dans des conditions de croissance (filaments chauds activés et les gaz injectés). La seconde est seulement avec les filaments activés. L'émission est la différence de ces deux mesures. Il n'y a pas besoin d'être plus rigoureux dans ce cas de figure à cause du résultat qui est une émission de raie superposée à une émission large bande plate du type cours noir (les filaments chauds).

Peu d'essais ont été réalisés durant cette thèse. Cependant, un signal permettant de détecter un radical a pu être observé grâce à cette technique. Le pic du CH^\bullet a été observé à 431 nm (figure II.24). C'est donc la première fois qu'un radical excité est observé en HF-CVD sans plasma avec cette technique d'émission. Même s'il n'y a pas eu la détection d'autres radicaux, ce résultat a permis de vérifier que la dissociation thermique de l'acétylène par les filaments chauds engendrait bien des espèces radicalaires.

II.4 Mesure de températures du substrat

La température de substrat a une réelle influence sur la croissance de tapis de nanotubes de carbone. Afin de pouvoir effectuer une étude comparative entre différentes conditions de croissance, l'estimation exacte de la température est impérative. Cependant, il est difficile d'estimer la température réelle du substrat au moment de la croissance. Dans notre cas de figure, un thermocouple est placé sous le porte échantillon en carbone. Ce thermocouple permet d'atteindre les températures de consigne. Néanmoins, il n'est pas représentatif de la température réelle du substrat.

Dans le cas d'un procédé CVD assisté par des filaments chauds, le substrat n'est plus seulement chauffé par les résistances du réacteur mais également par le rayonnement des filaments. La température du substrat lorsque les filaments sont activés ne peut être exactement estimée si une analyse de la variation de la température n'est pas entreprise. L'estimation de la température est réalisée en générale hors croissance. Cependant, lors de la croissance des échanges d'énergie ont lieu et peuvent également influencer la température de substrat. Une croissance directement sur le wafer d'un thermocouple a donc été réalisée et comparée aux mesures sans croissance pour déterminer les effets de celle-ci sur la température de substrat.

II.4.1 Méthodologie expérimentale pour estimer la température du substrat

Un thermocouple de type K de *Thermo Electric Company Inc.*, soudé à un wafer de silicium de 5 cm, est placé sur la sole en carbone, à la place de l'échantillon. Ce wafer instrumenté est conçu pour supporter des températures élevées, jusqu'à 1 200 °C et être dans un environnement de CVD. Il est connecté directement à une unité de traitement de données (picoLog) où sont enregistrées en temps réel les variations de température. Le montage expérimental est représenté sur la figure II.25. La mesure de température est réalisée sans acétylène, mais en essayant de reproduire exactement les mêmes conditions. La pression des gaz, la position de l'échantillon sous les filaments et l'état du four avant la croissance, peuvent influencer de plusieurs degrés voire même une dizaine de degrés la température de substrat. De plus, le chauffage du substrat par les filaments entraîne une dérive de température plus au moins longue en fonction de la température de consigne. Cette dérive de température est une résultante de l'inertie thermique du four qui engendre un état transitoire plus au moins long avant d'atteindre l'état d'équilibre.

Dans ce cas de figure, les paramètres externes comme la température de consigne, la pression partielle et totale des gaz ou la position de l'échantillon par rapport aux filaments, peuvent être reproduit et affranchit pour la mesure de température

II.4. MESURE DE TEMPÉRATURES DU SUBSTRAT

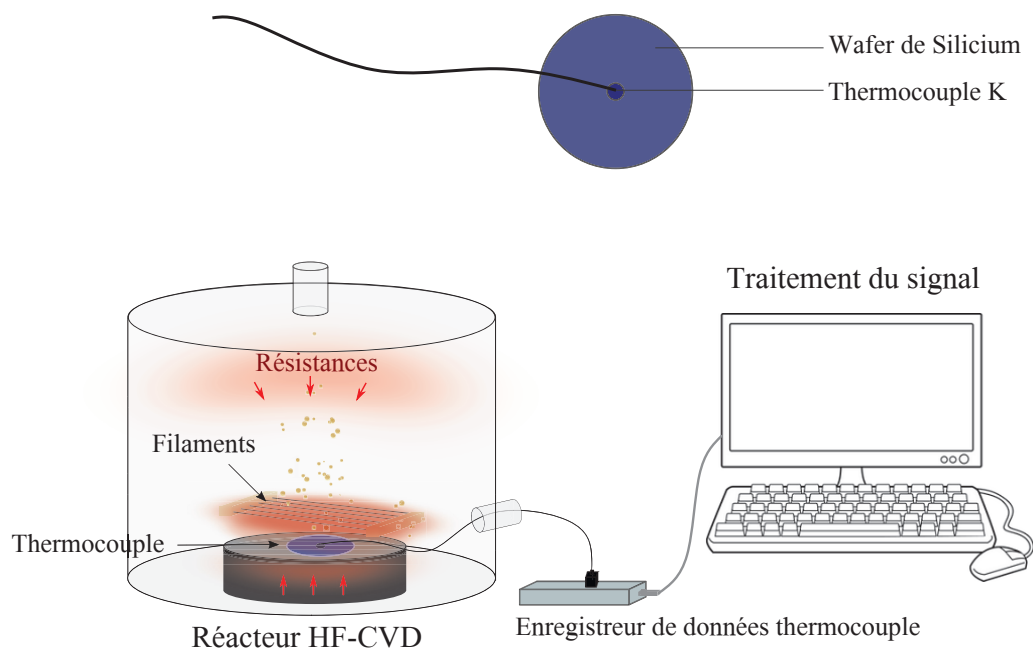


FIGURE II.25 – Schéma du dispositif mis en place pour mesurer en temps réel la température du substrat avec un thermocouple K greffé sur un wafer de silicium.

de substrat. Cependant, les échanges d'énergie et le changement d'émissivité du substrat pendant la croissance n'est pas pris en compte. Afin d'observer leurs effets sur la température du substrat, la croissance a été directement sur le wafer du thermocouple permettant d'enregistrer les variations de température en temps réel pendant la rampe de température, la nucléation et la croissance.

II.4.2 Observation *in situ* de la variation de températures du substrat lors de la croissance

La température peut être différente d'une condition de mesure à une autre. Les facteurs telles que la pression, le débit de gaz, la puissance des filaments, de l'état initial du four avant la croissance peut engendrer une variation de la température du substrat lors de la croissance. La température peut également varier en fonction de l'émissivité du matériau. Le wafer de silicium a une émissivité n'excédant pas 0,7 [154]. Tandis que le graphite a une émissivité quasiment de 1. Pour s'affranchir de toutes ces différences de conditions de mesures et de les comparer aux mesures de température hors croissance, une croissance de tapis de nanotubes de carbone a été effectuée directement sur le wafer du thermocouple de 2 pouces, représenté schématiquement sur la figure II.25.

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Le wafer de silicium du thermocouple a subit avant la croissance un dépôt de 10 nm d'alumine par ALD et 1 nm de fer par évaporation *e-beam*. Afin de préserver le thermocouple, il n'y a pas eu de pré-traitement sous plasma d'air du film de fer avant la croissance. Le thermocouple a été placé sous les filaments, au centre du porte échantillon, comme il est montré sur la figure II.25. La montée en température les douze premières minutes sont sous gaz inerte (l'hélium). Sur la figure II.26, il est observé que la montée de température de substrat est plus lente, avec une rampe de $0,59\text{ °C s}^{-1}$, que celle des résistances chauffantes au dessus et en dessous du porte échantillon (schématisées sur la figure II.25), avec une rampe de $0,69\text{ °C s}^{-1}$. L'échantillon n'a pas encore atteint 400 °C au démarrage des filaments et à l'injection des précurseurs gazeux. Les filaments chauffent brutalement l'échantillon. La température du substrat augmente rapidement, $11,8\text{ °C s}^{-1}$ les dix premières secondes et atteint 600 °C en 37 s. Par la suite, la température du substrat continue de croître, mais avec des rampes de plus en plus faibles (de $0,04\text{ °C s}^{-1}$ à $0,02\text{ °C s}^{-1}$). La première minute sous filaments chauds, l'échantillon est à 625 °C , puis à 657 °C après 4 min et $669,5\text{ °C}$ à 15 min sous filaments à 600 W.

L'expérience a été répétée avec un thermocouple de wafer de silicium n'ayant pas subit de dépôt de catalyseur permettant la croissance de nanotubes de carbone, nommé « thermocouple vierge ». Une différence de mesure de température a été remarquée entre le thermocouple avec croissance et le thermocouple vierge, comme il est montré sur la figure II.27. Le thermocouple vierge mesure en effet des températures plus faibles d'une dizaine de degrés de 2 à 15 min après l'activation des filaments. Cependant, le four au départ était légèrement plus chaud de 7 °C pour l'expérience avec le thermocouple vierge et monte en température plus rapidement ($0,62\text{ °C s}^{-1}$). Il y a également un écart de température lors du refroidissement (figure II.27), ce qui concorde avec un transfert de chaleur avec l'environnement plus important pour le thermocouple couvert de nanotubes de carbone qui a une émissivité plus grande.

En résumé, la température du substrat lors d'une croissance de tapis de nanotubes est plus élevée que sur un substrat sans croissance malgré une température initiale avant croissance plus faible. Ces résultats montrent alors que la croissance de nanotubes de carbone sur le support du thermocouple a une incidence sur la température de substrat. Afin de mieux comprendre ces observations, une analyse *in situ* de la nucléation a été réalisée par réflectométrie, et est détaillée dans le chapitre suivant.

II.4. MESURE DE TEMPÉRATURES DU SUBSTRAT

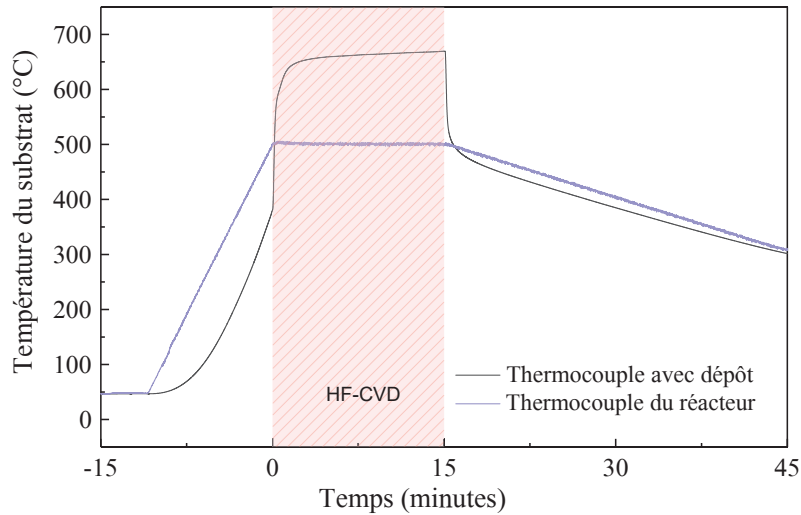


FIGURE II.26 – Comparatif de mesures de températures lues par le thermocouple du réacteur et par un thermocouple greffé sur le substrat où il y a la croissance de nanotubes de carbone sous HF-CVD et gaz réactif ($C_2H_2/H_2/He$), à une température programmée à 500 °C.

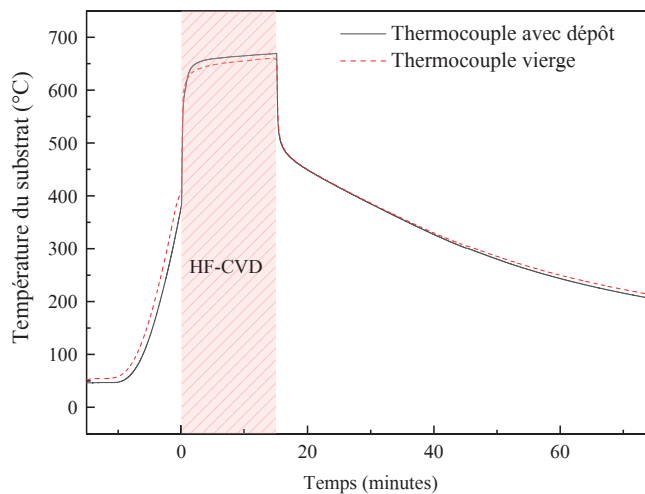


FIGURE II.27 – Comparatif de mesures de températures d'un thermocouple vierge et d'un thermocouple avec un dépôt de catalyseur (croissance de nanotubes de carbone sous HF-CVD et gaz réactif $C_2H_2/H_2/He$) évaluant ainsi l'effet du changement d'émissivité sous chauffage radiatif sur la température du substrat.

II.5 Conclusion

Ce chapitre a repris toutes les techniques d'analyses et de caractérisation qui sont utiles pour observer les effets des filaments chauds sur la croissance et comprendre les mécanismes de croissances.

La structure des tapis de nanotubes de carbone sont ainsi analysées par spectroscopie Raman permettant d'évaluer le taux de défauts. Les distributions en nombre de parois et en diamètre sont déterminées à partir des photographies obtenues en microscopie électronique à transmission (MET). La morphologie du tapis et la hauteur des tapis de nanotubes, quant à elles, sont observée par microscopie à balayage (MEB).

Afin de comprendre les mécanismes de croissance, il est important de pouvoir attribuer la structure et la morphologie des nanotubes à la cinétique de croissance. Dans le but de pouvoir suivre la cinétique pendant la croissance, une technique de réflectométrie à 45° a été mise en place durant cette thèse. En parallèle, la nucléation peut être observée par réflectométrie à 90° et la cinétique de croissance peut être analysée à partir d'une méthode *ex situ* appelée « croissance pulsée ».

Dans ce chapitre, nous avons également vu les différentes techniques pour analyser la phase gazeuse : le spectromètre de masse, les spectroscopies d'émission et d'absorption. La spectroscopie d'émission nous a permis d'observer un radical CH^\bullet en HF-CVD, ce qui n'avait jamais été vu jusqu'à maintenant.

Toutes ces analyses sont réalisées dans une gamme de température. Il est important de connaître précisément la température du substrat et les effets de la variation d'émissivité lors de la croissance. Une croissance de tapis de nanotubes a ainsi été réalisée directement sur un wafer instrumenté d'un thermocouple permettant de mesurer *in situ* la température de substrat dans les conditions de croissance.

Ces techniques, dont la plupart, sont couramment utilisées pour la caractérisation des nanotubes de carbone ont été adaptées à notre nouveau procédé de filaments chauds, à nos tapis et même développés pour suivre la cinétique et la mesure de température de substrat tout au long de la croissance. Les chapitres suivants présenteront les principaux résultats de ces analyses de tapis obtenus par notre nouveau procédé de HF-CVD.

Chapitre III

Impact du nouveau procédé de HF-CVD sur les conditions de nucléation et de croissance.

Une nouvelle méthode de croissance de tapis de nanotube de carbone par filaments chauds est présentée et détaillée dans ce chapitre. Jusqu'à présent, seulement Chaisitsak *et al.*, en 2004, avaient utilisé un filament en carbone pour craquer les hydrocarbures de la phase gazeuse afin de produire des nanotubes de carbone sur du Fe-Co/SiO₂. Depuis cette technique n'a jamais été utilisée. L'équipe du CEA Grenoble a développé cette technologie de filaments chauds en carbone, en mettant en place un jeu de plusieurs filaments au dessus d'un substrat de Fe/Al₂O₃, permettant ainsi une meilleure uniformité de croissance sur le substrat.

Les filaments chauds apportent de nouveaux paramètres au procédé CVD catalytique (C-CVD), en dissociant le chauffage de la phase gazeuse et du substrat. La possibilité d'injecter différentes intensités de courant dans les filaments permet de chauffer les filaments à différentes températures. L'activation de la phase gazeuse peut donc être à des températures bien supérieures de celle du substrat.

Afin de déterminer les effets des filaments chauds en carbone, la nucléation et la croissance de tapis de nanotubes de carbone ont été observées *in situ* par une technique de réflectométrie (principe détaillé dans le chapitre II.2.2) et *ex situ* par microscopie électronique à balayage. Cette nouvelle technique de filaments chauds a également permis de vérifier l'influence de la sous couche d'oxyde ou du précurseur gazeux sur la nucléation et la croissance.

CHAPITRE III. IMPACT DU NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD SUR LES CONDITIONS DE NUCLÉATION ET DE CROISSANCE.

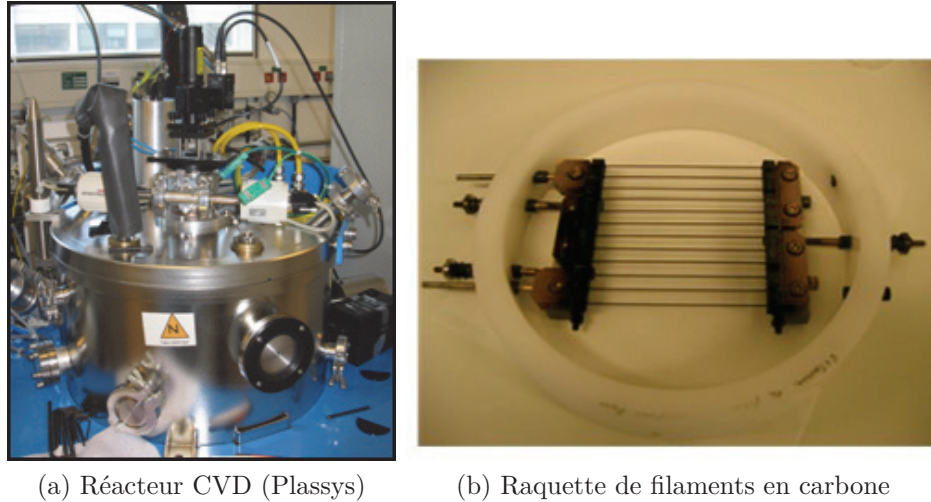


FIGURE III.1 – Photographies du réacteur CVD (Plassys) utilisé durant cette thèse (a) et de la raquette supportant 6 ou 10 filaments qui est placée au dessus de la sole en graphite (b).

III.1 Nouveau procédé de HF-CVD avec filaments en carbone

La CVD assistée par des filaments chauds, brevetée en 1979 sous le nom de CVD thermique [155] est une technique de dépôt utilisant un filament métallique (Tungstène ou Tantale) pour dissocier thermiquement les molécules gazeuses en espèces radicalaires. Les filaments métalliques ont la particularité de pouvoir chauffer brusquement l'échantillon mais également de lui faire subir un gradient de température évolutif lors des premières minutes de croissance [122]. La température de substrat est un des paramètres clés en CVD thermique. Elle est un facteur clé de la croissance et a un impact sur la morphologie, la structure du tapis de nanotubes de carbone et la cinétique de croissance. L'estimation de la variation de la température du substrat engendrée par le rayonnement des filaments chauds en carbone est incontournable pour comprendre par la suite les différents mécanismes de croissance.

III.1.1 Dispositif expérimental

Ce nouveau procédé de filaments chauds a été ajouté à un réacteur Plassys (figure III.1) conçu pour de la CCVD (*catalytic chemical vapor deposition*). Le réacteur est un four vertical à parois chaudes dont l'arrivée des gaz se fait par le haut et leur sortie par le coté, comme schématisé sur la figure III.2. Le substrat

III.1. NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD AVEC FILAMENTS EN CARBONE

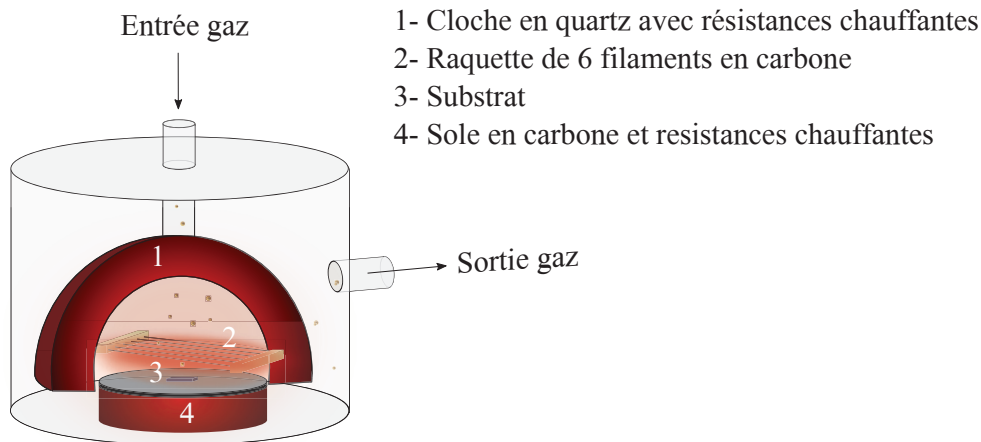


FIGURE III.2 – Schéma du réacteur CVD Plassys assisté par filaments chauds

est posé sur une sole en carbone. Le chauffage du substrat est produit à la fois par des résistances placées sur la cloche en quartz et en dessous de la sole en quartz (1 et 4 de la figure III.2). Les limites de ce four sont de ne pouvoir excéder une température de 700 °C et de ne pouvoir réguler la température du substrat en cas de sur-chauffage trop prononcée. La gamme de pression totale est assez étroite. Ce réacteur est utilisé seulement pour des croissances à faibles pressions, de 0,1 Torr à 7 Torr.

La CVD assistée par de l'eau est souvent envisagée pour améliorer un procédé et obtenir des tapis longs et denses du type « *supergrowth* » comme il est souvent rapporté dans la littérature [57, 86, 89, 96, 156]. Cependant, ce four n'est pas conçu pour contrôler de faible quantité d'eau et pour réaliser une croissance « *supergrowth* ». D'ailleurs, les croissances « *supergrowth* » réalisées avec de l'eau sont souvent dans des conditions de pression atmosphérique. L'eau compense l'excès de précurseur carboné en gravant le carbone amorphe d'après Hosegawa et Noda en 2011 [26]. À basse pression, cette technique est rarement envisagée. L'alternative est d'utiliser de l'hydrogène atomique, qui peut être produit soit par plasma, soit par des filaments chauds métalliques ($\approx 2\,000$ °C). Or, comme il a été vu dans la partie « État de l'art » sur la HF-CVD (chap. I.4.2), la technique par filament métallique peut contaminer les échantillons par des éléments constitutifs du filament. La solution envisagée pour éviter cette pollution est d'utiliser des filaments non-métalliques, et encore mieux, si les filaments sont en carbone comme le tapis de nanotubes.

Afin d'uniformiser la hauteur du tapis, six filaments en carbone en parallèle (figure III.1b) sont placés au-dessus du substrat et sont tenus par une raquette en céramique, comme il est schématisé sur la figure III.2. Les filaments sont espacés d'un centimètre et sont placés également à 1 cm au-dessus de la sole en carbone.

CHAPITRE III. IMPACT DU NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD SUR LES CONDITIONS DE NUCLÉATION ET DE CROISSANCE.

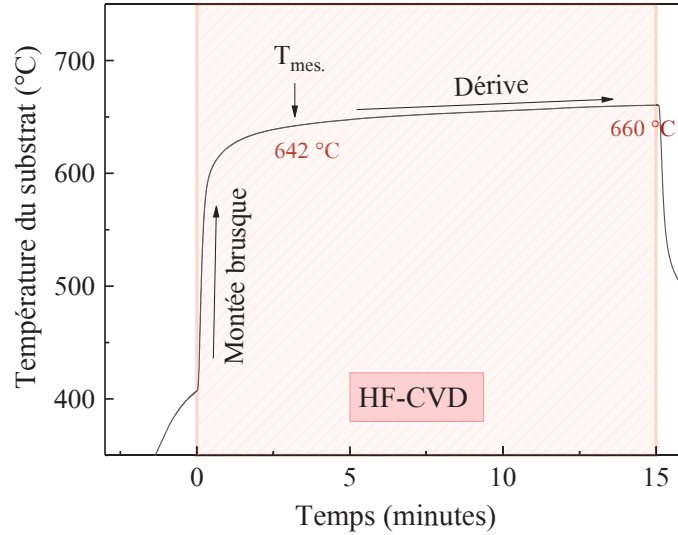


FIGURE III.3 – Influence du chauffage des filaments en carbone sur la température de substrat. Le début de croissance présente un chauffage brutal lors de l’allumage des filaments à $t = 0$ qui est suivi par une dérive en température.

Ils mesurent 10 cm de longueur et ont un diamètre de 0,5 mm. La température des filaments peut être contrôlée en faisant varier la puissance électrique injectée. La température du filament peut être estimée en supposant qu’à basse pression (<1 mbar) le transfert d’énergie est seulement par rayonnement et la puissance électrique est dissipée par effet joule. A partir de la loi de Stephan et de la loi d’Ohm, la température du filament $T_{(filament)}$ peut être estimée par la formule suivante :

$$T_{(filament)} = \sqrt[4]{\left(\frac{RI^2}{S\sigma\varepsilon}\right)} \quad (\text{III.1})$$

dont R est la résistance du filament ($\simeq 4,16 \Omega$), I est l’intensité de courant par filament ($\simeq 4,88$ A si 6 filaments à 600 W), S est la surface des filaments rayonnant, σ est la constante de Stephan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$) et ε est l’émissivité du filament considérée à 0,9.

Dans cette thèse, la puissance des filaments est à 600 W, ce qui correspond à des températures de filaments voisinant les 1 600 °C à 50 °C près. La radiation des filaments chauds permet un chauffage rapide du substrat. Cependant, la température du substrat a tendance à dériver de manière plus au moins importante au cours du temps comme il peut être observé sur la figure III.3. Pour estomper cet effet de dérive de température, les résistances chauffantes du réacteur peuvent

III.1. NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD AVEC FILAMENTS EN CARBONE

être également une source de chaleur durant la croissance de tapis de nanotubes de carbone. Des mesures de température de substrat, présentées sur la figure III.4, ont été réalisées à différentes températures de consigne (valeur de température programmée pour le chauffage par les résistances du réacteur) et de puissance de filaments. Le thermocouple utilisé est de même composition qu'un substrat durant la croissance (dépôt $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur lequel il y a eu une croissance de tapis de nanotubes de carbone, détaillée dans le chapitre II.4.2). La valeur de la température de substrat reportée sur la figure III.4 correspond à la température du début de la dérive juste après la montée brutale de température lors de l'allumage des filaments ($T_{(sub.)}$ sur la figure III.3). La figure III.4a présente les différentes valeurs de températures de substrat, à $T_{(sub.)}$, au moment de la stabilisation de la température, généralement elle correspond aux premières minutes de croissance. Plus la température de consigne est basse, plus la dérive de température est importante. L'écart de température de substrat entre 300 et 650 °C de consigne est moins important lorsque la puissance des filaments est élevée (800 W) (figure III.4b), ce qui favorise des températures de consigne et une puissance de filament un peu élevées pour estomper au mieux la dérive de température de substrat.

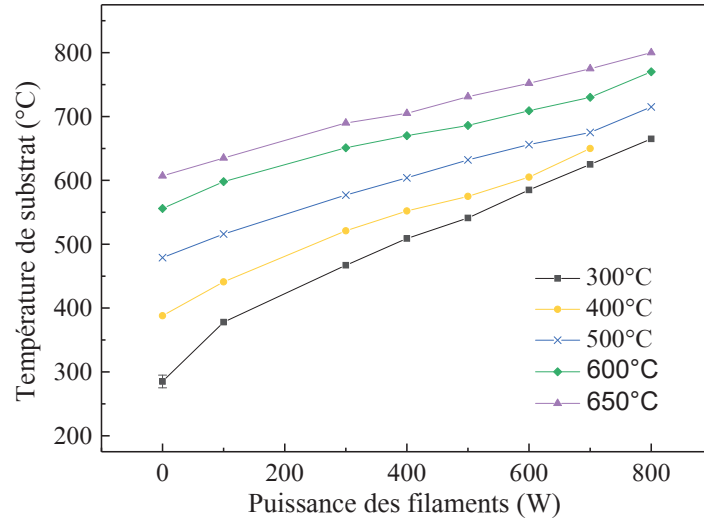
Ce nouveau procédé a pour objectif d'activer la phase gazeuse à haute température et de dissocier la température du substrat de celle de la phase gazeuse.

III.1.2 Principe du double chauffage

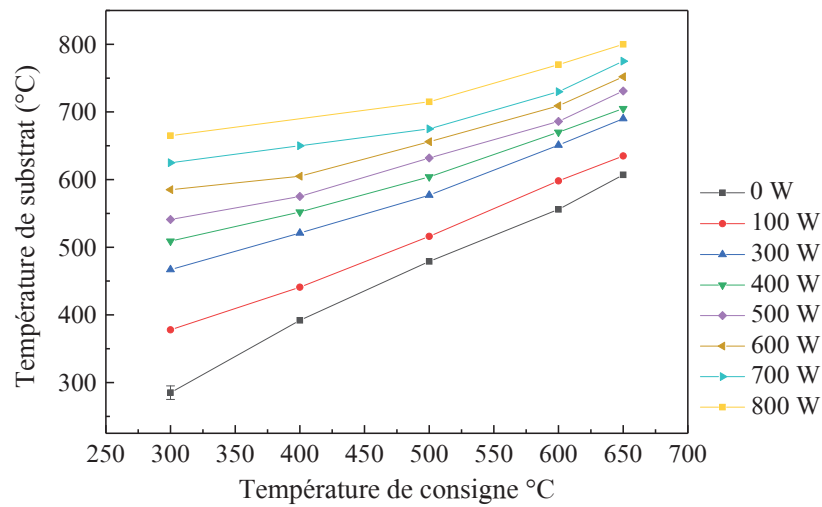
Dans la croissance de tapis de nanotubes de carbone, le choix de la CVD assistée par filament chauds était surtout pour dissocier une grande quantité d'hydrogène en radicaux et améliorer la structure et le temps de croissance de tapis de nanotubes. Les filaments, généralement en tungstène, sont réputés pour dissocier le dihydrogène en hydrogène atomique lorsqu'ils sont chauffés à des températures excédant les 1 800 °C [157]. L'hydrogène atomique pourrait être à l'origine d'un prolongement de la durée de vie du catalyseur engendrant ainsi des hauteurs de tapis de nanotubes de carbone excédant le millimètre [126, 135]. Hart et son équipe, quant à eux, ont plutôt étudié l'effet du double chauffage qu'apporterait un filament en tungstène. Ils préchauffent le gaz loin du substrat par un filament entre 980 et 1 120 °C. Ils remarquent qu'il y a un effet sur la fin de croissance de tapis de nanotubes de carbone lorsque le gaz est préchauffé à des températures plus élevées que celle du substrat.

Ce procédé filament chaud en carbone permet de chauffer la phase gazeuse à des températures plus élevées que celle du substrat. Globalement, la température de la phase gazeuse va être proche de 1 600 °C tandis que la croissance du tapis de nanotubes de carbone sera entre 600 et 700 °C (figure III.5). La décomposition à plus haute température est souhaitée afin d'obtenir des radicaux et de nouvelles espèces gazeuses. Cet effet de double chauffage est alors étudié dans le chapitre

CHAPITRE III. IMPACT DU NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD SUR LES CONDITIONS DE NUCLÉATION ET DE CROISSANCE.



(a) Température de substrat mesurée en fonction de la puissance des filaments à plusieurs températures de consigne



(b) Température de substrat mesurée en fonction de la température de consigne du four à différentes puissances de filaments

FIGURE III.4 – Mesure de la température de substrat en fonction de la puissance des filaments à différentes températures de consigne (300, 400, 500, 600 et 650 °C) (a) et en fonction de la température de consigne à différentes puissances des filaments (0 à 800 W) (b).

III.1. NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD AVEC FILAMENTS EN CARBONE

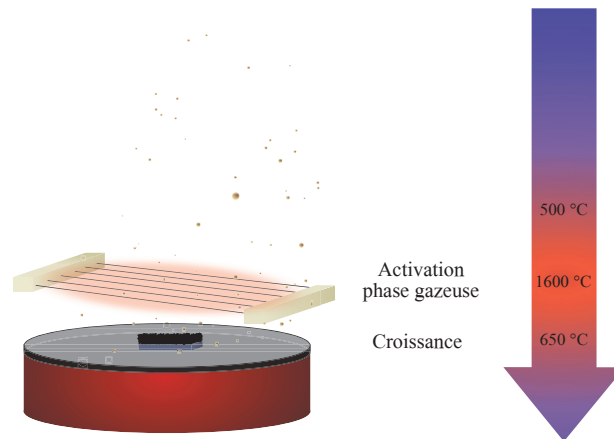


FIGURE III.5 – Schéma du double chauffage produit par les filaments chauds : activation de la phase gazeuse aux alentours de 1600 °C par des filaments et croissance de tapis de nanotubes de carbone à 650 °C

suivant en comparant la cinétique entre un procédé CVD catalytique avec et sans filaments chauds. Pour effectuer cette comparaison, des techniques de mesures de température, d'analyse cinétique *in situ* et *ex situ* ont été mises en place (chapitre II). Cet effet de filaments chauds permettant un double chauffage des gaz et du substrat a permis d'obtenir des tapis de nanotubes de carbone. La croissance et la morphologie des tapis ont été étudiées dans ce chapitre dans des conditions dites « standards » décrites dans la section suivante.

III.1.3 Conditions de croissance

Le catalyseur utilisé est un film de fer de 1 nm déposé par évaporation *e-beam* (*Electron beam physical vapor deposition, EBPVD*) sur une couche de 10 nm d'alumine (Al_2O_3). L'alumine a été préalablement obtenue par ALD (*Atomic Layer Deposition*) sur un wafer de silicium. Dans certains cas qui seront bien spécifiés, le dépôt d'alumine a pu être également obtenu par IBS (*Ion Beam Sputtered*).

L'échantillon est ensuite déposé sur le centre de la sole du four. Il subit un plasma de 10 min d'air à une puissance de 70 W pour oxyder le fer afin d'être dans les mêmes conditions initiales avant la nucléation. A la suite de ce plasma, la raquette supportant les 6 filaments est mise en place dans le four au dessus de l'échantillon comme schématisé sur la figure III.2. Le réacteur atteint toujours une pression totale de 5×10^{-6} Torr avant de commencer à chauffer. La température des résistances chauffantes de la cloche en quartz et de la sole programmée pour la croissance est 500 °C. La rampe de température est de 12 min et est sous gaz inerte, 175 sccm d'hélium (He), à une pression totale de 0,3 Torr. Lorsque la

CHAPITRE III. IMPACT DU NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD SUR LES CONDITIONS DE NUCLÉATION ET DE CROISSANCE.

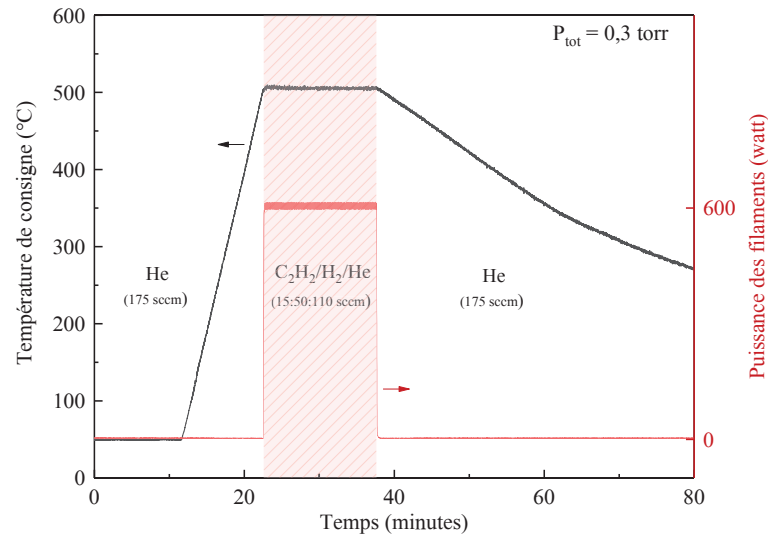


FIGURE III.6 – Conditions de croissance sous 600 W de filaments et 500 °C de consigne.

température de consigne est atteinte, les filaments chauds sont activés en parallèle de l'injection des gaz réactifs. La phase gazeuse est composée de 15 sccm d'acétylène (C_2H_2), 50 sccm d'hydrogène (H_2) et 110 sccm d'hélium (He). Dès que le procédé de croissance prend fin, les filaments sont éteints et l'injection des gaz est interrompue (figure III.6). Le réacteur est refroidi lentement sous hélium avec une descente contrôlée jusqu'à 300 °C.

III.2 Nucléation et croissance de tapis de nanotubes de carbone en HF-CVD

À partir de ces conditions de croissance nommées « standards », des tapis de nanotubes de carbone de différentes tailles ont pu être produits. La corrélation de mesures de température *in situ* (vues dans le chapitre II.4.2) durant la croissance avec les mesures cinétiques par réflectométrie, ont permis d'observer et de distinguer les différentes phases de nucléation, c'est-à-dire du dé-mouillage des nanoparticules à la croissance du tapis. La structure globale du tapis a été ensuite caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie Raman afin de jauger le taux de défaut dans le tapis. À l'échelle nanométrique, l'analyse structurale par microscopie à électronique à transmission (MET) a permis d'estimer la distribution en nombre de parois et en diamètre des nanotubes

III.2. NUCLÉATION ET CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE EN HF-CVD

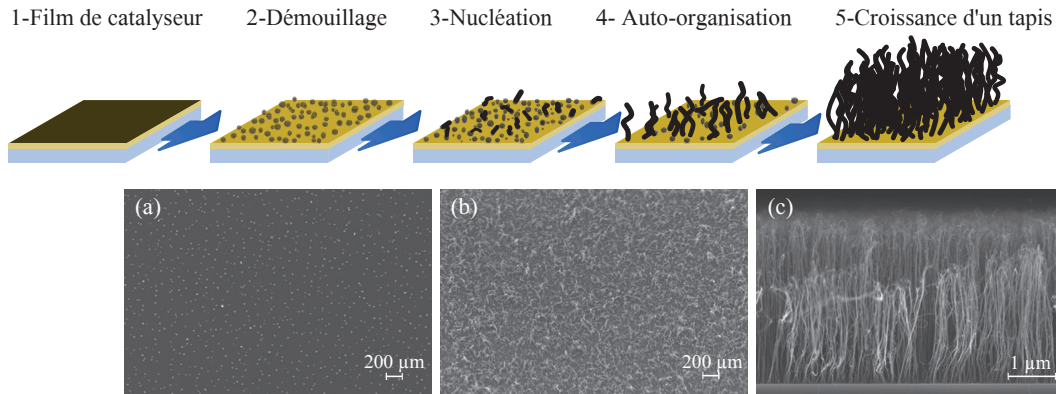


FIGURE III.7 – Schéma des différentes étapes de nucléation/croissance et images MEB de (a) la nucléation, (b) de l'auto-organisation des tubes et (c) et du tapis lorsque le signal du réflectomètre ne diminue plus.

du tapis.

III.2.1 Différentes phases de nucléation/croissance

Les différentes étapes de nucléation et la croissance des nanotubes de carbone ont déjà été explorées par différents auteurs ces dernières années. Dans la partie « État de l'art » de cette thèse (partie I.2.1.3), les mécanismes de croissance de tapis de nanotubes ont été énumérés et vus en détails. Basée sur les observations de Bedewi et al. [48], la nucléation/croissance de tapis de nanotubes de carbone en CVD a été divisée en cinq étapes :

1. Dépôt d'un film de catalyseur ;
2. Démouillage du film et formation de nanoparticules lors de l'augmentation de la température ;
3. Nucléation (solubilisation du carbone et précipitation du nanotube) ;
4. Ré-organisation des nanotubes de carbone entre eux pour s'aligner et pousser dans la même direction ;
5. Croissance d'un tapis de nanotubes de carbone.

Ces cinq étapes ont été schématisées sur la figure III.7. Le signal du réflectomètre et les variations de la température de substrat ont été couplés pour identifier ces différentes étapes. Les conditions de mesures du signal du réflectomètre ont été exactement les mêmes que pour la mesure de température du substrat *in situ* qui a été sur un wafer instrumenté durant une croissance (section II.4.2 du chapitre II).

Sur le graphe de la figure III.8 est couplée l'évolution du signal du réflectomètre avec les deux mesures de température obtenues (avec ou sans croissance sur la

CHAPITRE III. IMPACT DU NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD SUR LES CONDITIONS DE NUCLÉATION ET DE CROISSANCE.

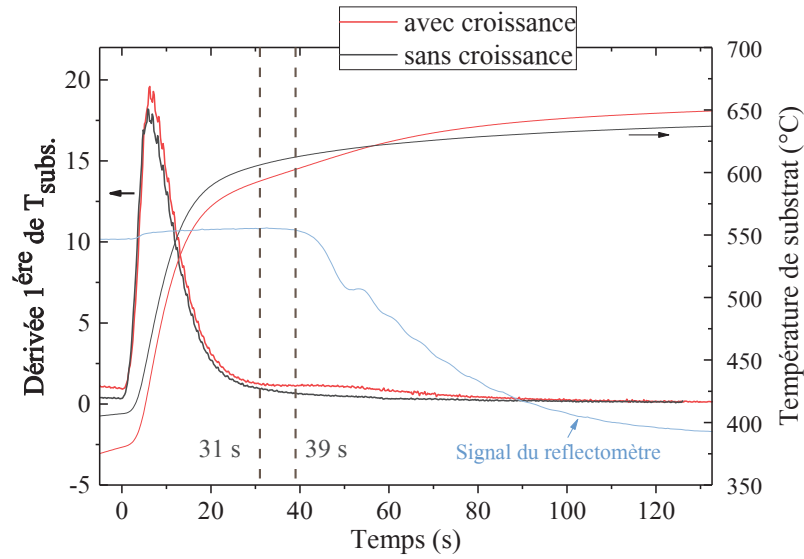


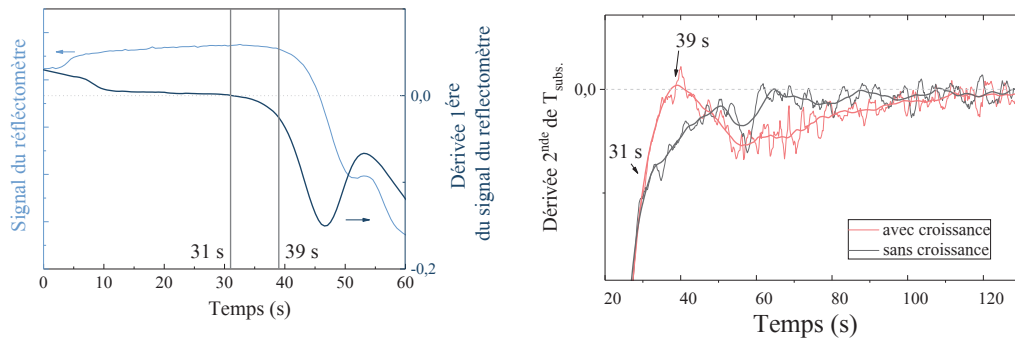
FIGURE III.8 – Mesures de température de substrat et leurs dérivées premières, durant la croissance et sans croissance avec les changements d'étapes à 31 s et à 39 s.

wafer instrumenté) et de leur dérivée première, durant les 2 premières minutes de procédé avec les filaments chauds. Dans la tranche de temps comprise entre 20 et 50 secondes après l'allumage des filaments chauds, la température ne varie pas de la même façon entre les substrats avec et sans croissance. La température du substrat en cours de croissance augmente plus rapidement que celui sans croissance. Les changements des pentes des courbes de mesures de températures et du signal du réflectomètre peuvent être observés précisément en analysant leurs dérivées premières (figure III.9a et figure III.8) et secondes (figure III.9b).

Nous pouvons constater 3 changements importants :

- à partir de $t = 31$ s, il y a une première différence entre les mesures de température avec et sans croissance. La température de substrat croît plus rapidement sur un wafer avec dépôt de catalyseur. Il correspond à un transfert d'énergie plus important entre le substrat et l'environnement. Il coïncide avec le point d'inflexion du signal du réflectomètre, estimé par le changement de signe de sa dérivée sur la figure III.9a. Ces variations de pente concorderaient à un changement de réflectivité engendré par la solubilisation du carbone dans les nanoparticules de fer, qui noircit ainsi la surface du substrat. Sur la figure III.7, ce changement de réflectivité correspondrait au passage de l'étape 2 (démouillage) à l'étape 3 de nucléation ;
- à $t = 39$ s, la dérivée seconde de la température du wafer avec dépôt de cata-

III.2. NUCLÉATION ET CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE EN HF-CVD



(a) Dérivée première du signal du réflectomètre (b) Dérivée seconde des mesures de température

FIGURE III.9 – Identification des changements d'étape de nucléation/croissance par les changements de signe de la dérivée première du réflectomètre à 31 s (a) et le changement de signe de la dérivée première de la température de substrat pendant la croissance à 39 s (b).

lyseur devient nulle. À ce moment-là, la rampe en température du substrat avec dépôt de catalyseur est deux fois plus importante et elle va commencer à s'affaiblir. Ce point d'inflexion correspond à un changement d'émissivité, la chaleur est plus absorbée par la présence de nanotubes de carbone, ce qui correspond au passage des étapes 3 à 4. À ce moment là, les nanotubes s'auto-organisent ;

- Entre $t = 45$ s et $t = 50$ s, le signal du réflectomètre chute avant de former sa première oscillation, signe qu'un tapis est déjà formé et commence à pousser. La température du substrat durant la croissance tend à atteindre la même valeur de dérive de température que le wafer de silicium. L'auto-organisation des nanotubes ont permis d'obtenir un tapis, correspondant au passage de 4 à 5 sur la figure III.7.

Ces croissances ont été reproduites et ont été arrêtées à trois différents temps : 20 s, 35 s et 95 s après allumage des filaments. Elles ont été ensuite observées au MEB afin de les corréliser aux différentes étapes de nucléation/croissance déjà pré-établies par réflectométrie et mesures de température. La figure III.7a montre une image en MEB correspondant à l'étape 2 juste avant l'étape 3. A cette étape, le catalyseur a démouillé et le carbone a déjà commencé à se solubiliser dans les nanoparticules. Cette photographie a été prise *ex situ*, dont la croissance a été stoppée une vingtaine de seconde après l'activation des filaments. L'image MEB de la figure III.7b présente des nanotubes entre l'étape 3 et 4. Les nanotubes de carbone ont nucléé et certains commencent à se ré-organiser. Puis la croissance de

CHAPITRE III. IMPACT DU NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD SUR LES CONDITIONS DE NUCLÉATION ET DE CROISSANCE.

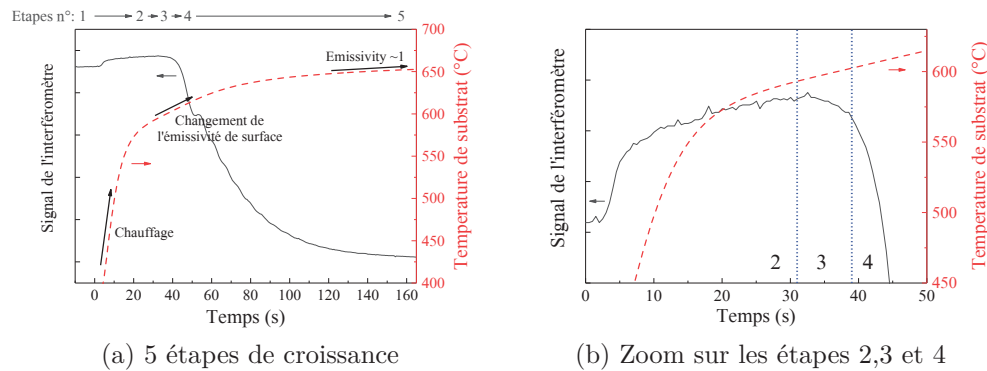


FIGURE III.10 – Différentes étapes de nucléation observables sur le signal du réflectomètre correspondant au changements de pente de la température du substrat (a) dont le zoom qui montrent la nucléation et l'auto-organisation des tubes (b).

tapis commence, le signal du réflectomètre diminue brusquement. Les oscillations permettent d'estimer les vitesses de croissance avant que le tapis ne soit trop épais. La photographie de la figure III.7c représente la hauteur limite (3 μm) ne permettant plus d'observer des interférences. Les photographies MEB sont en accord avec les changements de pente des rampes de température du substrat pendant la nucléation et en réflectométrie.

Les changements d'émissivité coïncident donc avec la nucléation des nanotubes de carbone (figure III.10) et peuvent être observées *in situ* avec des mesures de température de substrat et/ou de réflectométrie.

III.2.2 Morphologie et structure d'un tapis de nanotubes de carbone par filaments chauds en carbone

Les tapis de nanotubes de carbone obtenus dans ces conditions après plusieurs dizaines de minutes et d'heures de croissance ont également été caractérisés. La morphologie du tapis a été observée au MEB à différentes durées de croissance. Les croissances ont été également réalisées sur des plots de catalyseur de 200 μm de large permettant d'obtenir des colonnes de nanotubes de carbone. La structure des nanotubes (diamètre et nombre de parois) a été caractérisée au MET seulement sur des croissances d'une dizaine de minutes comme expliqué dans le chapitre II. La qualité des nanotubes, quant à elle, est déterminée du haut en bas en coupe transversale par spectroscopie micro-Raman.

III.2. NUCLÉATION ET CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE EN HF-CVD

III.2.2.1 Morphologie d'un tapis de nanotubes de carbone

Ces conditions de croissance permettent d'obtenir directement des nanotubes de carbone verticalement alignés. Ils ont tendance à se regrouper en *bundles*, c'est à dire des faisceaux de quelques nanotubes. Les *bundles* sont épais et plutôt droits (figure III.11d) donnant au tapis un aspect dense (ici, aux alentours de 10^{11} tubes/cm²) et homogène (figure III.11a). Les têtes des nanotubes sont propres, sans dépôt de carbone amorphe (figure III.11b). Après 15 min de croissance, les pieds sont encore bien accrochés au substrat, droits et denses (figure III.11c). La croissance sur des plots de catalyseur est similaire à celle d'un tapis sur l'ensemble d'un substrat et permet d'obtenir des piliers de nanotubes. Ces piliers de nanotubes dépassent facilement les 500 μm en hauteur sans sembler avoir atteint la fin de vie, après deux heures de croissance (figure III.11e). Le pilier de nanotubes de carbone est très compact et dense. Les faces des piliers présentent un aspect plus ondulé que sur la tranche d'un tapis. Cette particularité est expliquée par une différence de vitesse de croissance entre les nanotubes de carbone à l'extrémité du pilier et ceux à l'intérieur. Le film du catalyseur déposé par lithographie optique peut engendrer une légère différence d'épaisseur au bord de motif de catalyseur. Le bord étant moins épais, les nanoparticules catalytiques seront légèrement plus petites entraînant une vitesse de croissance plus importante. Les nanotubes en bordure du pilier subissent ainsi des contraintes les obligeant à s'incurver et donnant cet aspect au pilier (figure III.11f).

III.2.2.2 Structure d'un tapis de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone du tapis obtenus avec ce procédé ont été analysés par spectroscopie micro-Raman et par microscopie électronique en transmission (*MET*). Les résultats de ces analyses ont montré que les diamètres des tubes étaient compris entre 3 et 8 nm avec un diamètre médian de 4,3 nm. La population de nanotubes de carbone analysée était surtout composée d'une majorité de double parois (62 %) et une minorité de mono-parois et de triple parois (28 %) avec 10 % de multi-parois (entre 4 et 8 parois), comme il est montré sur la figure III.12. La distribution des nanotubes double-parois a un diamètre de 4,5 nm et est assez étroite. D'une croissance à une autre, la distribution des tubes ne varie quasiment pas, ce qui encore une fois montre une très bonne reproductibilité de ce procédé.

L'analyse micro-Raman du haut en bas de la tranche de tapis de nanotubes de carbone a permis d'estimer la qualité structurale du tapis. L'analyse est basée sur le rapport d'intensité des pics D et G. Le pic D représentatif des défauts (1310 cm^{-1}) est 4 fois plus faible que le pic du graphite G (1500 cm^{-1}) (figure III.13b). D'ailleurs le pic G visible sur un spectre Raman englobe en réalité les contributions représentant les vibrations de la structure sp^2 mais également des contributions des

CHAPITRE III. IMPACT DU NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD SUR LES CONDITIONS DE NUCLÉATION ET DE CROISSANCE.

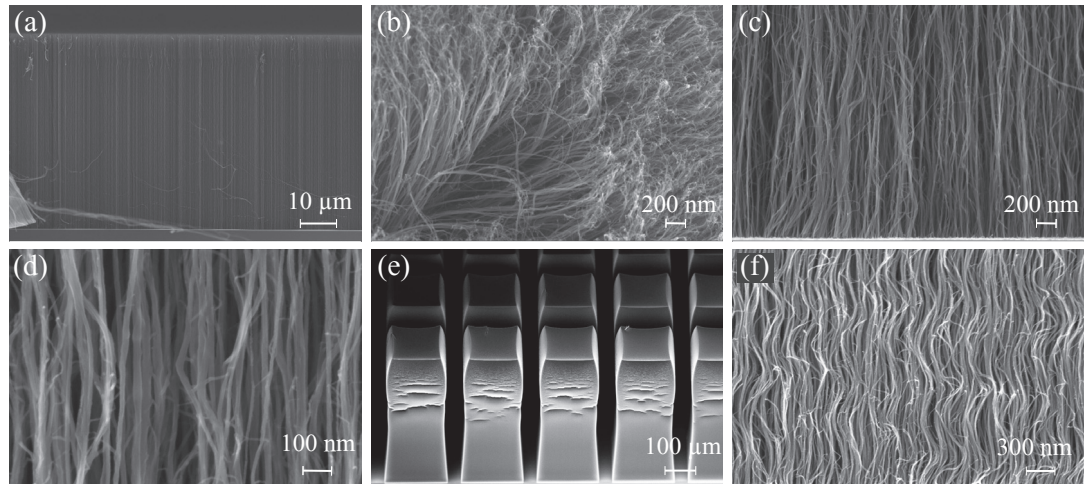


FIGURE III.11 – Photographies MEB de nanotubes de carbone obtenus dans des conditions standards : (a) tapis de nanotubes de carbone (50 μm en 15 min), (b) têtes et (c) pieds du tapis de nanotubes de carbone, (d) nanotubes de carbone à fort grossissement, (e) pilier de tapis de nanotubes de carbone (520 μm en 2 h) et (f) un grossissement sur les nanotubes obtenus sous forme de plot.

vibrations des défauts, en relation avec le pic D, appelé D_2 . Plus le pic G est fin et moins les défauts ont été sondés (expliqué dans le chapitre II.1.1.2). Du fait que le rapport I_D/I_G est plutôt faible ($\pm 0,24$) et le pic G est fin, le spectre Raman de la figure III.13a est représentatif de nanotubes ayant une bonne qualité structurale. Par contre, du haut en bas du tapis, l'indice I_D/I_G peut varier. En effet, sur les 20 premiers microns, le rapport I_D/I_G est supérieur à 0,3. Il diminue et se stabilise aux alentours de 0,24 dès que la centaine de microns est dépassée (figure III.13b). Dans le chapitre II.1.1, il est montré que la température du substrat a une influence sur le rapport I_D/I_G . Il a été également vu que les filaments chauds engendraient une dérive de température sur le substrat et qu'elle s'estompait progressivement au cours de la croissance, après plusieurs dizaines de minutes. Cette variation de I_D/I_G sur un même tapis n'est pas symptomatique d'un changement de structure au cours d'une croissance mais est la résultante de la dérive en température du substrat au cours de la croissance.

En résumé, ce nouveau procédé dans ces conditions « standards » pour cette thèse, conduit à la croissance de tapis de nanotubes de carbone reproductible. La population de nanotubes de carbone est majoritairement constituée de double-parois de diamètre de 4,5 nm. La qualité structurale s'améliore avec l'augmentation de la température de substrat : plus la croissance sera longue, plus la structure sera homogène après une trentaines de minute de croissance.

III.2. NUCLÉATION ET CROISSANCE DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE EN HF-CVD

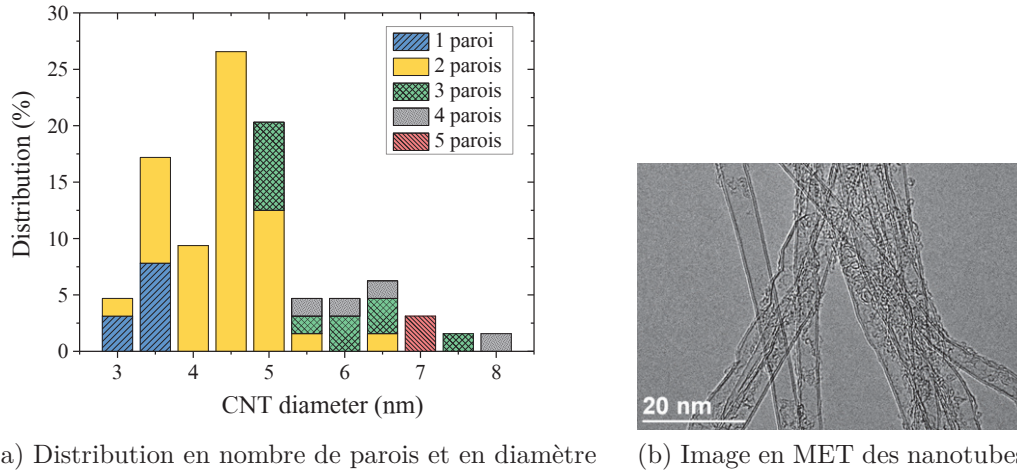


FIGURE III.12 – Distribution du nombre de parois et en diamètre de la population de nanotubes obtenus dans ces conditions standards de filaments chauds (a) et une image en MET des nanotubes représentatifs de cette population de nanotubes (b)

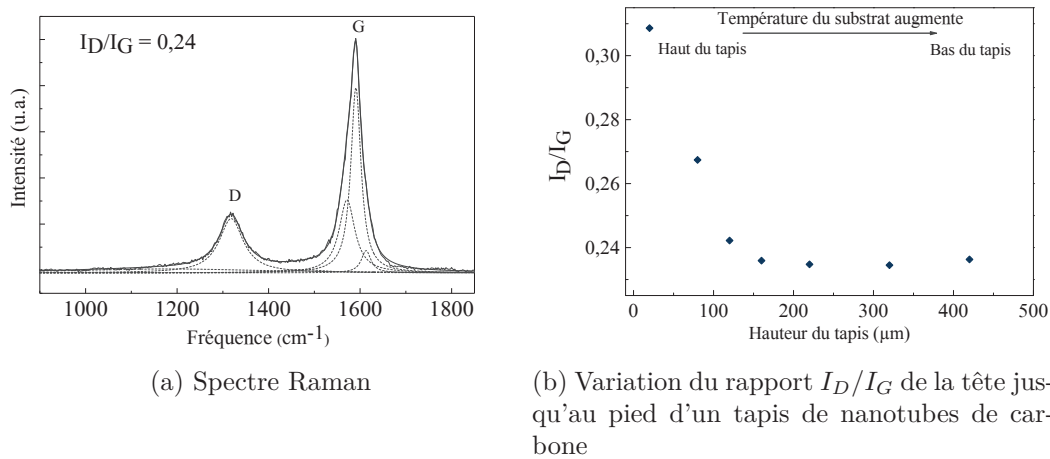


FIGURE III.13 – Spectre micro-raman (à $\lambda_{(laser)} = 632 \text{ nm}$) de la tranche d'un tapis de nanotubes de carbone obtenu dans des conditions standards de croissance (500 °C de consigne et 600 W de filaments) en (a) et diminution du rapport I_D/I_G au cours de la croissance, soit lorsque la température du substrat augmente (b).

III.3 Reproductibilité du procédé

Afin de comprendre le rôle des filaments chauds sur la cinétique de croissance et la structure des nanotubes, nous avons voulu vérifier la fiabilité et la reproductibilité de ce nouveau procédé. Les filaments en carbone ont l'avantage par rapport aux filaments métalliques d'être utilisés plusieurs fois permettant de réaliser plusieurs croissances avec un même jeu de filaments. Durant cette thèse, différents jeux de filaments en carbone et différents substrats ont été utilisés pour produire des tapis. La corrélation des résultats des analyses cinétiques et structurales de ces tapis permet de remonter à des mécanismes de croissance et de contrôler les paramètres de croissance. Cette corrélation est possible si nous pouvons nous affranchir des différents facteurs qui existent comme les différents dépôts d'alumine sur les substrats et les filaments qui peuvent changer. En effet, certains auteurs comme Amama et al. ont étudié l'impact des différents types d'alumine sur la croissance [86]. Les effets des filaments en carbone et des différents dépôts d'alumine sur la cinétique de croissance sont alors analysés et une étude approfondie est détaillée dans cette partie.

III.3.1 Reproductibilité de la nucléation en réflectométrie *in situ*

Une analyse cinétique *in situ* est réalisée par un réflectomètre à 90° à la surface de l'échantillon (technique détaillée dans le chapitre II.2.2). Dans les conditions de croissance décrites précédemment, la nucléation a été observée en temps réel par les changements d'intensité du signal du réflectomètre.

Lors de l'allumage des filaments, le signal du réflectomètre augmente légèrement. Cette augmentation est engendrée par la lumière émise des filaments. Puis une trentaine de secondes après, un début de perte d'intensité est amorcée due à la croissance de nanotubes de carbone. L'apparition de premières oscillations permet d'estimer une vitesse de croissance comme il est expliqué dans le chapitre II. Les oscillations s'estompent assez rapidement lorsque la densité optique du tapis est trop importante pour que le faisceau du réflectomètre « voit » encore le substrat. Le signal du réflectomètre devient donc constant et sans oscillation. L'analyse cinétique *in situ* est donc réalisée sur les deux premières minutes de croissance.

Cette analyse cinétique par réflectométrie a été reproduite sur plusieurs croissances en filaments chauds dans exactement les mêmes conditions. La croissance démarre au moment où le signal du réflectomètre commence à diminuer, entre 20 et 30 s après l'allumage des filaments à $t = 0$ s comme indiqué sur la figure III.14. Dans le graphe de cette figure III.14 sont juxtaposés les enregistrements du signal du réflectomètre de plusieurs croissances, pendant les 100 premières secondes après l'activation des filaments chauds. Sur la figure III.14, la descente commence

III.3. REPRODUCTIBILITÉ DU PROCÉDÉ

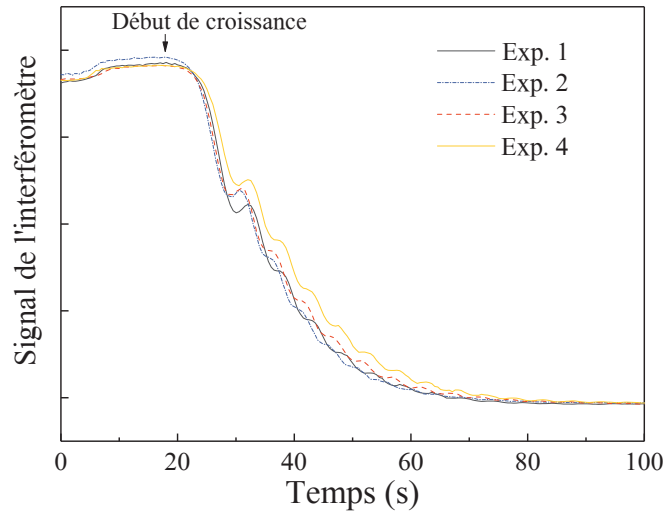


FIGURE III.14 – Observations de la reproductibilité de la nucléation/croissance dans des mêmes conditions de croissance et sur une même alumine (IBS).

globalement toujours au même moment, à la seconde près, après l'allumage des filaments. Cette observation montre que le temps d'incubation et de nucléation des nanotubes de carbone est reproductible. La vitesse de ce début de croissance a pu également être mesurée. Le traitement des oscillations du réflectomètre a permis d'estimer une vitesse de $3,8 \mu\text{m min}^{-1}$ à $0,4 \mu\text{m min}^{-1}$ près, laquelle ne varie pas d'une croissance à une autre, contrairement à ce qui est typiquement observé en CVD catalytique [158].

III.3.2 Effets du vieillissement des filaments

Par ce procédé de croissance, il a été observé que la nucléation était très reproductible. Ce résultat permet donc de certifier qu'un changement de hauteur du tapis n'est pas causé par une nucléation plus au moins rapide mais bien par un changement de vitesse engendré par le vieillissement des filaments ou un arrêt de croissance plus au moins tôt si les conditions de croissance sont strictement les mêmes.

En effet, le tapis est légèrement plus haut lorsque les filaments vieillissent (figure III.15). Dans une atmosphère carbonée, un léger dépôt de carbone pyrolytique se forme sur les filaments au fur et à mesure des croissances. Les filaments peuvent être utilisés plusieurs fois, voire même plus d'une dizaine de fois suivant les conditions et les durées de croissance, jusqu'au moment où ce dépôt de carbone se décolle du filament, ce qui équivaut à quelques heures de croissance. A

CHAPITRE III. IMPACT DU NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD SUR LES CONDITIONS DE NUCLÉATION ET DE CROISSANCE.

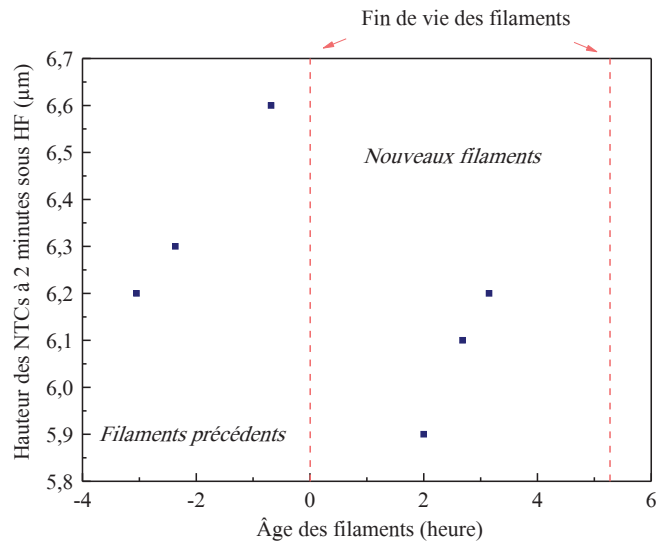


FIGURE III.15 – Évolution de la hauteur du tapis sur les deux premières minutes de croissance sous filament en carbone en fonction de la durée de leur utilisation.

ce moment là, les filaments sont changés. Lorsqu'ils sont neufs, les filaments en carbone ne permettent pas d'obtenir un tapis de nanotubes de carbone dès leur première utilisation. Il est nécessaire qu'ils subissent un premier chauffage sans échantillon. L'hypothèse de cette incapacité de produire un tapis de nanotubes quand ils sont neufs, serait due à un dégazage d'espèces piégées dans les filaments, qui décalerait les conditions de croissance en empêchant la nucléation et/ou en désactivant le catalyseur. Ensuite, le dépôt de carbone pyrolytique se développe autour des filaments, permettant ainsi la croissance de tapis de nanotubes de carbone. Ce dépôt augmente légèrement le diamètre des filaments, augmentant ainsi sa surface émettrice. La surface d'échange étant légèrement plus grande, le flux thermique reçu par l'échantillon est plus important et sa température augmente (chauffage radiatif) [159]. La vitesse de croissance augmente lorsque la température de substrat est plus importante. L'augmentation de la taille du tapis lorsque les filaments vieillissent peut donc être attribuée à une légère augmentation de la température du substrat. La désactivation précoce du catalyseur engendrée par le dégazage d'espèces piégées dans les filaments neufs peut éventuellement être à l'origine de cette hauteur de tapis plus faible lorsque les filaments sont neufs.

Deux croissances successives peuvent subir une augmentation de vitesse d'environ 1 %, ce qui peut être négligeable. Les analyses cinétiques sont généralement couplées à des mesures de température qui sont réalisées dans les mêmes conditions et de suite après la croissance, une fois le réacteur refroidit. Cette méthode

III.3. REPRODUCTIBILITÉ DU PROCÉDÉ

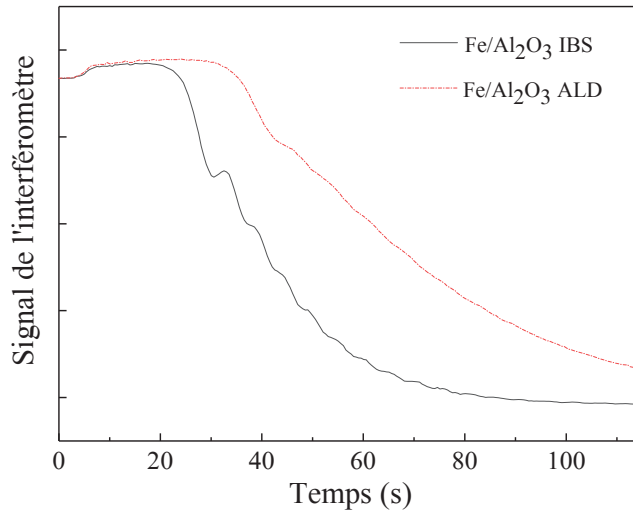


FIGURE III.16 – Observations par réflectométrie des différents temps d'incubation et de nucléation/croissance entre une croissance sur alumine ALD et une alumine IBS.

permet ainsi de s'affranchir des différences de température qu'il peut y avoir par un vieillissement ou un changement des filaments.

III.3.3 Effets du type d'alumine sur la nucléation

Pour des dépôts d'alumine différents, la hauteur de tapis peut également évoluer. La structure de la couche d'alumine a une influence sur la cinétique de nucléation, de croissance de tapis et sur l'activité catalytique. Amana *et al.* [86] ont étudié l'influence du type d'alumine sur les mécanismes de croissance. Ils ont remarqué qu'il y avait une différence d'activité catalytique et de mobilité de la nanoparticule en fonction d'un type de dépôt de l'alumine. En effet, un tapis de nanotubes réalisé sur du saphire ou une alumine ALD poussera moins vite et moins longtemps que si le dépôt d'alumine est réalisé par PVD, (*physical vapor deposition* tels que *sputter-deposited* et *e-beam deposited*). La sous couche d'alumine a une influence sur le mûrissement d'Ostwald. Son taux de porosité et sa surface plus au moins rugueuse peut modifier la mobilité des nanoparticules ainsi que son activité catalytique. Notre alumine IBS est de l'alumine PVD de bonne qualité. Elle est beaucoup plus dense et moins poreuse que l'alumine ALD, qui quant à elle peut contenir des impuretés comme du carbone.

La technique de réflectométrie permet de suivre *in-situ* la première minute de croissance. Le départ de la nucléation étant visible et les premières vitesses

CHAPITRE III. IMPACT DU NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD SUR LES CONDITIONS DE NUCLÉATION ET DE CROISSANCE.

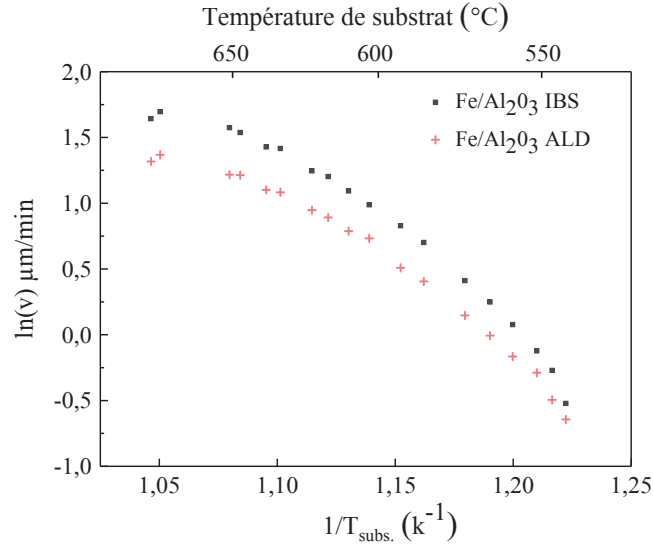


FIGURE III.17 – Courbes d'Arrhénius comparant les vitesses de croissance sur alumine IBS et alumine ALD en fonction de la température.

de croissance pouvant être estimées par les oscillations (détaillée dans le chapitre précédent), les croissances sur différents dépôts d'alumine, ALD ou IBS, ont pu être comparées. Sur la figure III.16, la croissance sur alumine ALD démarre une dizaine de secondes plus tard que sur l'alumine IBS. La technique utilisée pour déposer l'alumine a un impact considérable sur le temps d'incubation et la nucléation des nanotubes. Ce temps d'incubation (juste avant la précipitation des nanotubes des nanoparticules) peut avoir un rôle important sur la distribution en diamètre des nanoparticules. La nucléation peut avoir un fort impact sur le reste de la croissance. En réflectométrie, les vitesses initiales de croissances sont mesurables à partir des différentes oscillations (calcul détaillé dans la section II.2.2 du chapitre II). Les oscillations sont plus atténuées sur ALD et il est plus difficile d'en extraire des vitesses. Cependant, une première estimation a quand même pu être réalisée. Sur alumine IBS, la vitesse moyenne extraite est de $3,8 \pm 0,4 \mu\text{m min}^{-1}$, tandis que sur l'alumine ALD, elle est de $3,0 \pm 0,8 \mu\text{m min}^{-1}$. D'après les mesures de hauteur des tapis au MEB obtenues après deux minutes de croissance et prenant en compte le temps d'incubation sur chaque alumine, les vitesses de croissances mesurées sont $3,4 \mu\text{m min}^{-1}$ sur alumine IBS et $2,7 \mu\text{m min}^{-1}$ sur alumine ALD. Les vitesses de croissance sont en effet modifiées lorsque le dépôt d'alumine est différent.

Afin de s'affranchir de tous les facteurs extérieurs et de comparer les cinétiques sur les deux alumines, les croissances sont réalisées simultanément sur un substrat d'alumine ALD et sur un substrat IBS. L'analyse cinétique a été effectuée par la méthode de « croissance pulsée » en changeant les conditions de température entre

chaque pulse pour obtenir les courbes de la figure III.17 (méthode décrite dans le chapitre II, section II.2.1). Les vitesses de croissance ont été tracées en fonction de la température du substrat permettant d'obtenir des courbes d'Arrhenius, détaillées plus précisément dans le chapitre suivant. Ces courbes sont représentées sur la figure III.17. Les vitesses de croissance sont considérablement plus faibles sur une alumine ALD, allant de $0,5 \mu\text{m min}^{-1}$ à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ à environ $3,8 \mu\text{m min}^{-1}$ à $680 \text{ }^\circ\text{C}$. Tandis que pour un même domaine de température, les vitesses en IBS vont de $0,8$ à $4,8 \mu\text{m min}^{-1}$. Globalement, les vitesses de croissance sur de l'alumine ALD sont 20 % plus faibles que sur de l'alumine IBS et concordent avec les valeurs mesurées par réflectométrie sur des croissances réalisées séparément.

La structure des nanotubes produits sur ces différentes aluminas a été observée au MET dans différentes conditions de croissance. Dans ce cas, aucune différence notable a été observée sur le diamètre médian des nanotubes ou sur la distribution en nombre de parois. Le type d'alumine peut avoir un impact sur la durée de vie en engendrant une diffusion plus prononcée des nanoparticules catalytiques en surface ou dans la couche d'alumine. L'analyse de la diffusion du fer dans l'alumine entre les différents types de dépôt n'a pas été réalisée durant cette thèse. Une analyse comparative en TOF-SIMS (time-of-flight secondary-ion mass spectrometry) de la diffusion du fer dans les deux types d'alumine pourrait expliquer l'effet de la porosité de l'alumine sur les vitesses de croissance. Nous supposons qu'il existe un lien entre l'état de réduction de la nanoparticule de fer, le type de l'alumine et le temps de croissance du tapis qui n'a pas pu être confirmé durant cette thèse.

Cette étude a néanmoins permis de conclure que l'alumine IBS étant moins poreuse et plus pure, a permis de favoriser l'activité catalytique et la stabilité des nanoparticules engendrant des vitesses de croissance plus élevées et plus reproductibles que sur de l'alumine ALD. L'arrêt de croissance et le lien entre le fer et l'alumine a également été observé (annexe A).

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, le nouveau procédé CVD assisté par filaments chauds a été présenté. Les filaments en carbone permettent d'être utilisés plusieurs fois sans casser (contrairement aux filaments métalliques) et de ne pas contaminer le substrat par des éléments non-carbonés (métalliques par exemple). Dans une condition donnée, la structure et la cinétique a été analysée. Les tapis obtenues sont denses ($> 10^{11}$ tubes/cm²) et épais, pouvant atteindre plus d'un demi millimètre. Les nanotubes ont un diamètre médian de 4 nm et présentent une distribution en nombre de parois assez étroite, autour de 2 à 3 parois.

Les filaments chauds ont la particularité de pouvoir chauffer le substrat quasi-instantanément permettant de reproduire assez rigoureusement les conditions de

CHAPITRE III. IMPACT DU NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD SUR LES CONDITIONS DE NUCLÉATION ET DE CROISSANCE.

nucléations vérifiée par réflectométrie *in situ*. Dans le cas de l'étude cinétique et structurale qui se font sur différentes croissances et substrats, la fiabilité des différents filaments et substrat utilisé a du être vérifiée. Les filaments chauds ont tendance à chauffer de plus en plus d'une croissance à une autre entraînant une légère augmentation de la vitesse (maximum de 6 %). La différence entre des croissances successives est d'environ 1 %, ce qui est négligeable pour notre étude. Cependant, le substrat peut avoir une véritable influence sur la cinétique de croissance. Nous avons constaté que la technique utilisée pour déposer l'alumine avait une influence sur la qualité structurale de l'alumine et ainsi sur la cinétique de croissance. La comparaison de deux alumines utilisées durant cette thèse (par dépôt ALD ou IBS) a montré qu'elle avait un impact à la fois sur le temps d'incubation et sur les vitesses de croissances. Une alumine IBS de bonne qualité et moins poreuse permet d'obtenir des croissances très reproductibles, avec des vitesses de croissance plus élevées et un temps d'incubation plus court.

Nouvelles conditions de croissance

Pour tester cette nouvelle méthode, il est possible d'imaginer divers couples catalyseurs/précurseurs à différentes températures de filaments. Dans le but d'améliorer la qualité cristalline des tubes, il est souhaitable d'augmenter la température du substrat. Cependant, à partir de 700 °C, avec l'acétylène, la croissance de nanotubes de carbone est en compétition avec le dépôt de carbone amorphe. Afin de pallier ce problème de dépôt parasite, le précurseur carboné ne serait pas l'acétylène mais de l'éthylène ou mieux le méthane qui se décompose à plus haute température. Les croissances de nanotubes sur du fer à partir du méthane sont moins courantes qu'avec de l'éthylène ou de l'acétylène. Les quelques résultats obtenus avec ce couple sont obtenus à partir de filaments chauds métalliques [122, 126, 134] ou par plasma [148][160]. Afin de comparer les performances obtenues avec des filaments en carbone par rapport à celles obtenues avec des filaments métalliques, de nouvelles conditions de croissance ont commencé à être mises au point à partir du méthane durant cette thèse. Une dernière partie « croissances à partir du méthane comme précurseur carboné » montre les premiers résultats obtenus dans ces nouvelles conditions.

III.5 Croissances à partir du méthane comme précurseur carboné

Les premiers résultats permettant d'obtenir un tapis de nanotubes sont dans les conditions de température de filaments très élevées (supérieure à 2 000 °C). Pour pouvoir atteindre cette température, il a fallu augmenter la puissance des

III.5. CROISSANCES À PARTIR DU MÉTHANE COMME PRÉCURSEUR CARBONÉ

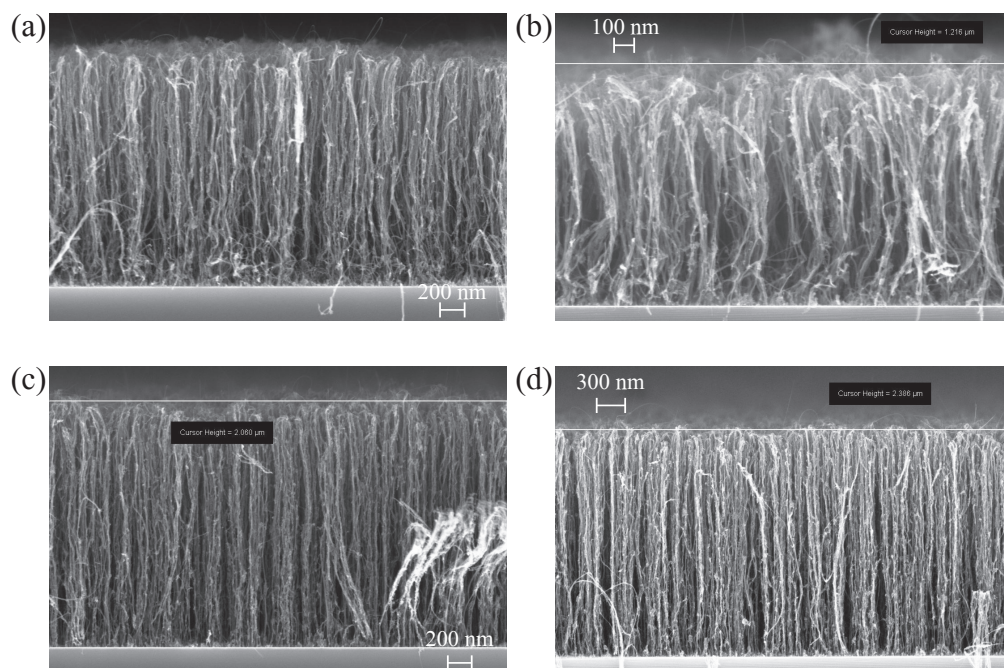


FIGURE III.18 – Photographies MEB de tapis de nanotubes de 2 μm obtenus à partir du méthane n° 1, 2, 3 et 4, respectivement (a), (b), (c) et (d).

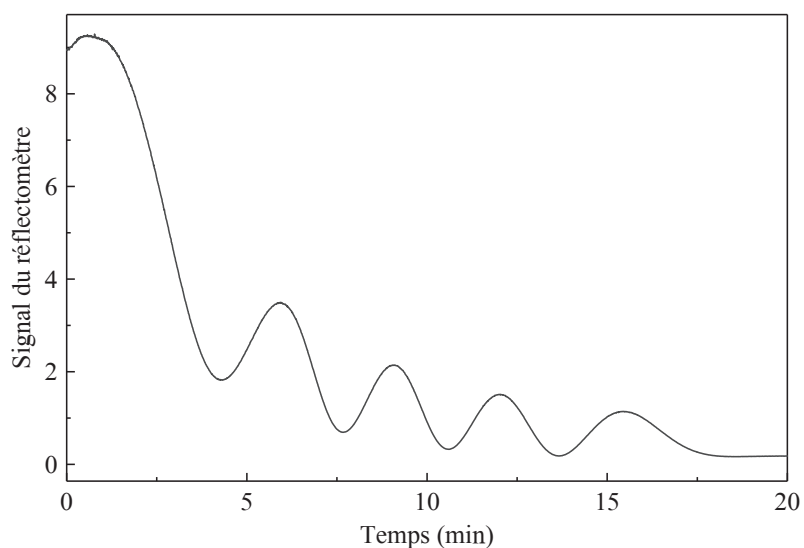


FIGURE III.19 – Évolution du signal du réflectomètre à 45° en fonction de la croissance des tapis de nanotubes à partir du méthane dans les conditions n° 1.

CHAPITRE III. IMPACT DU NOUVEAU PROCÉDÉ DE HF-CVD SUR LES CONDITIONS DE NUCLÉATION ET DE CROISSANCE.

Condition n°	Débit de CH ₄ /H ₂ sccm	T _{cons.} °C	H _{tapis} µm
1	36 : 280	400	2,2
2	36 : 380	420	1,17
3	36 : 320	400	2,06
4	36 : 280	400	2,4

TABLE III.1 – Paramètres des 4 conditions de croissance avec méthane permettant d’obtenir un tapis de nanotubes de carbone.

filaments à 750 W et diminuer leur diamètre de 0,5 à 0,4 mm et leur nombre de 6 à 4 filaments. Un diamètre plus faible permet de diminuer la surface émettrice des filaments et d’avoir moins d’impact sur le chauffage du substrat. La phase gazeuse est composée de 36 sccm de méthane et de 280 à 380 sccm d’hydrogène à 7 torr en pression totale. La température de consigne est à 400 ou 420 °C. Afin de vérifier la croissance d’un tapis, le laser du réflectomètre à 45° est pointé sur le substrat permettant de détecter le début de la nucléation s’il y en a une.

Les premiers résultats ont montré qu’il était possible d’obtenir un tapis dans ces conditions. Quatre conditions de croissance ont permis d’obtenir un tapis de 1 à 2 µm de haut, observé sur la figure III.18. Deux paramètres importants ont joué un rôle sur la nucléation et la croissance : la concentration d’hydrogène et la température de consigne. Les quatre croissances sont numéroté de 1 à 4 et les différentes conditions sont dans le tableau III.1. Les vitesses de croissance et l’arrêt de croissances ont été suivies par réflectométrie à 45° (figure III.19). Les vitesses de croissances sont très lentes. Il y a besoin de plusieurs dizaines de minutes pour obtenir 2 µm de haut. Pour la condition n° 1, la vitesse extraite des oscillations du graphe de la figure III.19 est à environ $0,14 \pm 0,01 \mu\text{m min}^{-1}$ (d’après la formule II.2 du chapitre II), ce qui correspond après 15 minutes de croissance à une hauteur de $2,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Cette valeur concorde avec celles mesurées en MEB de la figure III.18.

Ces conditions de croissance avec du méthane sont à ajustée afin de permettre d’augmenter la vitesse de croissance, la durée de vie et ainsi la hauteur du tapis. Des croissances avec des filaments moins chauds sont à tester pour mieux contrôler la température de substrat. Un mélange avec une petite quantité d’acétylène pourrait également diminuer le temps d’incubation et améliorer les vitesses de croissance.

Chapitre IV

Rôle des filaments chauds sur la cinétique de croissance et la structure de tapis de nanotubes

La maîtrise de la structure du tapis de nanotubes de carbone pour une application visée est basée sur la compréhension des mécanismes de croissances. Afin d'élargir le domaine des conditions favorables à la croissance de tapis de nanotubes, les filaments chauds en carbone ont été ajoutés à un procédé déjà existant de CVD catalytique (C-CVD). Les filaments chauds apportent de nouveaux paramètres de croissances en activant la phase gazeuse dans des conditions différentes de celles de la synthèse. Afin de contrôler la croissance de tapis avec ce nouveau procédé (HF-CVD), il est important d'identifier le rôle des filaments chauds sur les mécanismes de croissance et ainsi sur la structure. Une étude comparative des croissances en HF-CVD et en C-CVD est alors réalisée dans ce chapitre.

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le chauffage du substrat par les filaments provoque une dérive de température durant la croissance en raison de l'inertie du réacteur. La comparaison des deux procédés à température de substrat égale n'est pas évidente. Des méthodes d'analyse nécessitent d'être rigoureusement mises en place afin de corrélérer ensuite, les résultats de l'analyse structurale et cinétique, à une température de substrat donnée. Les techniques de mesures de température et de vitesse décrites dans le chapitre II ont permis de comparer par la suite le procédé de C-CVD avec ou sans filaments et d'observer ainsi le rôle des filaments chauds sur la croissance de tapis de nanotubes de carbone. La structure (nombre de parois, le diamètre et le taux des défauts), la morphologie (*bundle* droit ou tortueux et la densité) et la cinétique de croissance ont ainsi été analysées entre des tapis de nanotubes de carbone obtenus avec ou sans filaments chauds dans des conditions de température de substrat qui sont comparables.

IV.1 Méthodologie expérimentale

Comme il a été vu dans le chapitre II, il n'existe pas de réelle technique *in situ* qui permettrait de suivre la cinétique de croissance de tapis de nanotubes de carbone. La méthode de la « croissance pulsée », qui consiste à arrêter et à reprendre la croissance (visible au MEB), est une technique *ex-situ*, alternative aux techniques *in situ*, pour permettre l'estimation de la vitesse de croissance [150]. Cette méthode permet ainsi d'observer la variation de la vitesse tout au long de la croissance et d'observer des fins de vie du catalyseur et l'arrêt plus ou moins abrupt de la croissance de tapis de nanotubes de carbone. Les croissances sous filaments chauds qui subissent des dérives de température de substrat, sont répétées avec un thermocouple recouvert de nanotubes de carbone (descriptif du thermocouple dans le chapitre II section II.4.2) pour mesurer et enregistrer les températures du substrat dans les mêmes conditions de croissance. Ces valeurs de température sont ensuite couplées aux mesures de vitesse de croissance.

IV.1.1 Méthode de la « croissance pulsée » pour l'analyse cinétique

Le principe de la méthode de « croissance pulsée » est décrit dans le chapitre II. Les arrêts de croissance sont engendrés par l'interruption de l'alimentation des filaments chauds et des gaz réactifs (l'acétylène et l'hydrogène) pendant une minute. La durée de croissance entre les arrêts sont entre 1 et 10 minutes. Ces différentes durées de croissance ont permis de vérifier que la vitesse de croissance n'était pas influencée par ces interruptions et que le temps d'arrêt/reprise pouvait être négligé pour estimer les vitesses de croissances.

Afin de remonter à des énergies d'activation à partir de courbes d'Arrhenius, les vitesses de croissances sont associées à une température de substrat. Cependant, il a été vu que la température de substrat n'était pas fixe en HF-CVD. La vitesse est mesurée à partir d'une hauteur de tapis dont la croissance a été sur un substrat qui a subi une dérive de température par le chauffage des filaments chauds. La dérive de température n'étant pas linéaire, surtout lors des premières minutes après l'allumage des filaments, une procédure a été mise en œuvre afin d'estimer une température de substrat en fonction de la vitesse mesurée. Cette vitesse est en réalité une vitesse moyenne dépendante d'un domaine de température, ce qui n'est pas le cas en C-CVD où la température est fixe.

Sur la figure IV.1, nous observons que durant les dix premières secondes, la température monte brusquement. Cette durée est trop courte pour qu'elle ait une influence sur la hauteur mesurée et elle n'est pas prise en compte dans l'estimation de la température moyenne de substrat. Cette période dure globalement entre 5 et 10 secondes en fonction de la température de consigne fixée au départ. Ensuite, la

IV.1. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

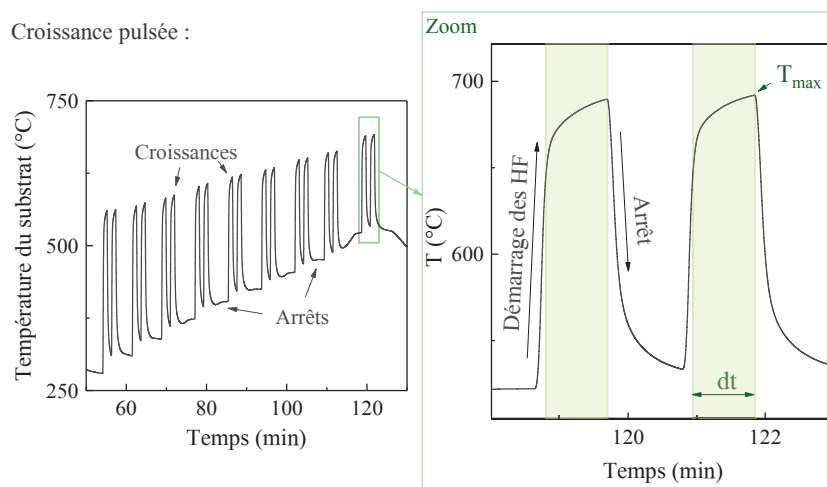


FIGURE IV.1 – Dérive de la température du substrat dès que les filaments sont activés. La température de substrat monte brusquement puis dérive pendant une durée dt , jusqu'à l'arrêt des filaments. La dérive de température s'atténue au cours du temps.

température du substrat augmente progressivement et elle est enregistrée toutes les 20 à 30 ms. Une moyenne de toutes les valeurs de température enregistrées a été réalisée sur la durée de croissance. La vitesse de croissance mesurée en HF-CVD est attribuée à la valeur moyenne de température ($T_{moy.}$). La barre d'erreur pour cette mesure est estimée être la différence entre la température maximale ($T_{max.}$) pendant la croissance et la valeur moyenne ($T_{moy.}$). Un exemple de valeur de température mesurée est présenté dans le tableau IV.1. Ces valeurs sont issues des mesures de température présentée sur la figure IV.1 et utilisées pour réaliser des courbes d'Arrhenius plus loin dans ce chapitre.

Ces mesures ont été réalisées dans exactement les mêmes conditions que la croissance pulsée qui a permis de mesurer les vitesses de croissance pour les courbes d'Arrhenius. Les conditions de températures sont changées lors de l'interruption des gaz et des filaments. Dans chaque condition, une croissance de une minute est répétée deux fois, permettant ainsi de vérifier la reproductibilité. La température de croissance est changée de façon qu'elle soit toujours croissante durant la croissance. Il existe ainsi un procédé pour la courbe d'Arrhenius en HF-CVD et un procédé en C-CVD. Chaque procédé est répété deux fois. La première fois avec une croissance pour mesurer les vitesses et la seconde fois avec un thermocouple pour mesurer la température de substrat. Les deux mesures sont ensuite corrélées pour tracer par exemple des courbes d'Arrhenius et comparer la cinétique et la structure sur des mêmes domaines de température.

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

T_{cons.} (°C)	Durée dt (s)	T_{max.} (°C)	T_{moy.} (°C)	Erreur (°C)
500	113,18	654,5	638,7	15,8
300	51,6	560,5	545,1	15,4
300	51,02	562,5	549,0	13,5
400	52,4	602,3	587,5	14,8
400	52,6	604,4	594,9	12,5
500	53,2	660,3	649,3	11,0
500	53,6	663,0	653,1	9,9
550	54,2	689,7	679,1	10,6
550	54,4	692,0	682,6	9,4

TABLE IV.1 – Valeurs de température de substrat estimées (T_{moy}) à une température de consigne sur une durée de dérivée de température dt , correspond à une croissance entre deux pulses. L'incertitude (l'erreur) est l'écart entre la température maximale mesurée et la température moyenne estimée.

IV.1.2 Dé-corrélation de la nucléation et de la croissance

La méthode de la « croissance pulsée » est basée sur le principe de mesure de hauteur de tapis. Les valeurs mesurées correspondent aux vitesses de croissance en HF-CVD ou en C-CVD. Dans le chapitre III, nous avons vu qu'un changement de dépôt d'alumine pouvait avoir des répercussions sur la reproductibilité de la nucléation et sur le reste de la croissance. En effet, le temps d'incubation, les différentes phases de réduction et la température de dé-mouillage sont des facteurs jouant un rôle sur la morphologie du tapis et la structure des tubes. La distribution en taille de nanoparticules, leurs états chimique et physique liés à la réduction et le dé-mouillage ont un rôle sur la cinétique et la structure du nanotube. Ces différentes étapes avant et pendant la nucléation sont sensibles à la température du substrat et surtout à la rampe de température lors du chauffage. Dans le chapitre III, il est montré que la croissance en HF-CVD permet d'assurer la reproductibilité de la nucléation, en réduisant les étapes de dé-mouillage, de réduction et d'incubation par un chauffage brutal du substrat. Ces différentes étapes de la nucléation se font quasiment simultanément. En C-CVD, la rampe de température lors du chauffage est bien plus lente. Les facteurs environnants comme la température initiale du four avant le chauffage, peuvent modifier la rampe de température engendrant des durées des étapes d'incubation/nucléation différentes. La rapidité ou non du chauffage du substrat peut influencer la structure des nanotubes et la vitesse de croissance par la suite.

Afin de s'affranchir des effets du chauffage sur la croissance, le chauffage et la nucléation sont toujours réalisés dans exactement les mêmes conditions et en HF-CVD. La croissance est donc dé-corrélée de la nucléation. Par le terme dé-corrélation, il est sous entendu que la nucléation et la croissance peuvent être distinguées l'une de l'autre. Dans cette étude comparative, les tapis nucléent toujours dans les conditions « standards » vues dans le chapitre précédent. De cette manière, la structure des nanotubes peut ainsi être corrélée rigoureusement à une vitesse de croissance et à une température de synthèse sans qu'elle ait été influencée par une nucléation différente.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'alumine avait un impact sur les vitesses de croissance et sur le temps d'incubation. L'étude comparative est ainsi réalisée sur une même alumine IBS. Le dépôt par ALD peut donner une alumine plus au moins de bonne qualité. Dans certains cas, le dépôt ALD est comparable à de l'IBS et l'étude comparative peut également être effectuée à partir d'alumine ALD.

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

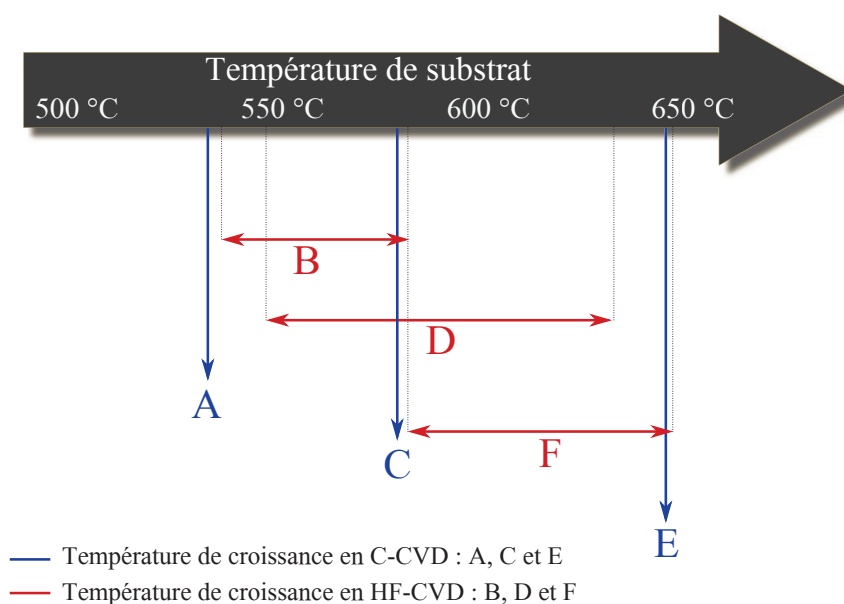


FIGURE IV.2 – Schéma des différentes croissances en HF-CVD et C-CVD, lesquelles ont été observées au MET et au Raman, sur une échelle de température de substrat.

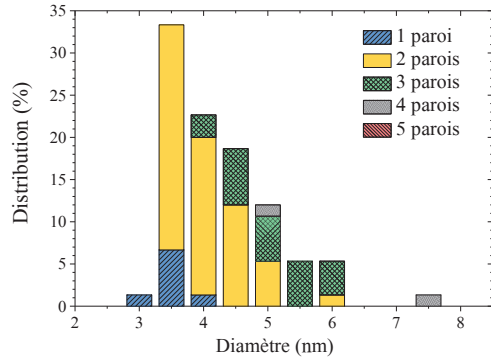
IV.2 Analyse structurale et morphologique des nanotubes de carbone

Afin de constater le rôle des filaments sur la croissance, la structure des nanotubes est observée au MET pour évaluer la distribution en nombre de parois et en diamètre des tubes et au spectromètre Raman pour estimer la qualité structurale du tapis. Les observations MEB permettent en plus, d'observer l'aspect général du tapis, tel que la hauteur, la densité et l'alignement des nanotubes dans le tapis (*bundles* droits ou tortueux).

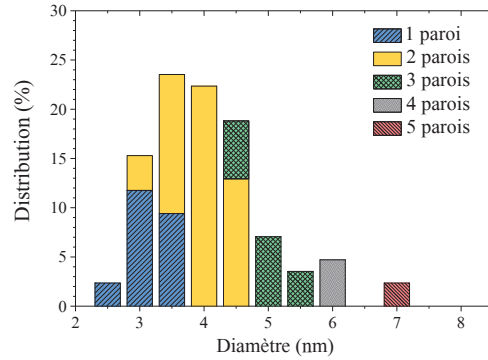
IV.2.1 Contrôle du nombre de parois et du diamètre

Comme il a été vu précédemment, toutes les structures de tapis observées sont issues d'une même condition de nucléation en filaments chauds. La croissance, quant à elle, a été réalisée à différentes températures de croissance de substrat, avec ou sans filaments chauds. Les filaments chauds engendrant des dérives de température sur le substrat, il est compliqué de comparer une croissance HF-CVD à une croissance C-CVD à des températures de substrat égales. Trois croissances de HF-CVD sont comparées à 3 autres croissances en C-CVD à des températures

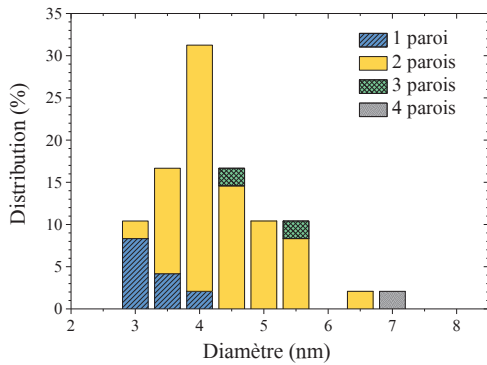
IV.2. ANALYSE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DES NANOTUBES DE CARBONE



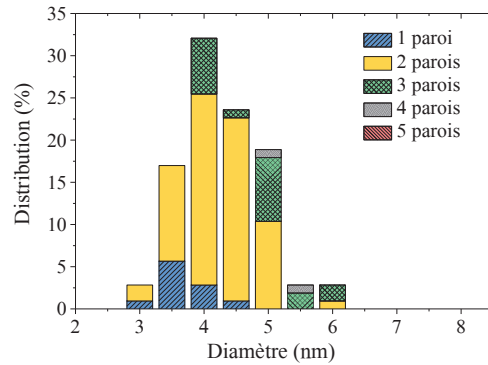
(a) Conditions C-CVD à $T_{sub.} = 535 \text{ °C}$ et $T_{cons.} = 570 \text{ °C}$



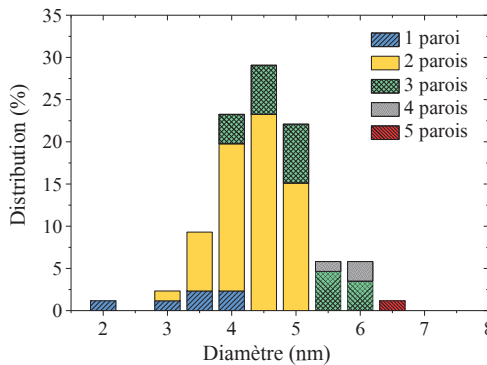
(b) Conditions HF-CVD à $T_{sub.}$ de 540 à 590 °C et $T_{cons.} = 300 \text{ °C}$ pendant 4 min



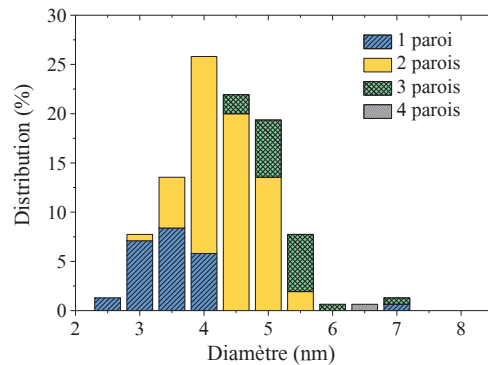
(c) Conditions C-CVD à $T_{sub.} = 585 \text{ °C}$ et $T_{cons.} = 615 \text{ °C}$



(d) Conditions HF-CVD à $T_{sub.}$ de 550 à 630 °C et $T_{cons.} = 310 \text{ °C}$ pendant 19 min



(e) Conditions C-CVD à $T_{sub.} = 645 \text{ °C}$ et $T_{cons.} = 680 \text{ °C}$



(f) Conditions HF-CVD à $T_{sub.}$ de 590 à 650 °C et $T_{cons.} = 400 \text{ °C}$ pendant 10 min

FIGURE IV.3 – Histogrammes représentant la distribution en taille et en nombre de parois d'un échantillon de nanotubes présents dans un tapis nucléé en CVD catalytique (a, c et e) et en HF-CVD (b, d et f) à différentes températures.

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

permettant de balayer l'ensemble des températures de substrat possibles dans ces conditions de croissance, de 530 °C à 650 °C, représentées sur le schéma de la figure IV.2. Les 3 conditions de la C-CVD sont les suivantes :

- À plus basse température avec une température de consigne de 570 °C, la croissance est à 535 °C à 2 ou 3 degrés près, c'est la condition nommée A sur figure IV.2 ;
- Ensuite, à 615 °C, la deuxième croissance est aux alentours de 585 °C (condition C) ;
- Et la croissance à haute température, programmé à 680 °C, a une température de substrat à 645–650 °C (condition E).

Les structures des nanotubes produits en HF-CVD et observées au MET ne peuvent pas être attribuées à une température donnée mais à une gamme de température qui change en fonction de la température de consigne demandée et du temps de croissance. Ces trois conditions de croissances ont été réalisées de manière à pouvoir être comparées à celles en C-CVD. Les températures de croissance en HF-CVD sont comprises entre deux conditions de température obtenues en C-CVD :

- À basse température, à une température de consigne de 300 °C pendant 4 min, la croissance démarre à environ 545 °C et se termine vers 590 °C (condition B sur figure IV.2) ;
- À une température de consigne de 310 °C pendant 19 min, la température de substrat est entre 550 °C et 630 °C (condition D) ;
- Et aux plus hautes températures, la croissance à 400 °C durant 10 min est sur une gamme de températures de substrat allant de 590 °C à 650 °C (condition F).

Les distributions du nombre de parois et du diamètre de ces 6 conditions sont représentées sur la figure IV.3, avec A, C et E pour les conditions C-CVD et B, D et F en HF-CVD de la plus basse à la température de croissance la plus élevée.

Les distributions de ces 6 croissances montrent qu'elles ont toutes un diamètre médian de $4,0 \pm 0,3$ nm. La distribution du nombre de parois est également très proches. Les doubles parois sont majoritaires allant de 53 % (figure IV.3b) à 79,2 % (figure IV.3c). Le dernier tiers est principalement constitué de nanotubes mono-parois et de triple parois. Il n'y a pas de véritable changement de structure en fonction de la température et/ou en présence de filaments chauds.

Nous avons voulu vérifier l'impact de la nucléation sur la structure d'une croissance en C-CVD. Si la croissance de la condition C en C-CVD ne subit pas de dé-corrélation de nucléation/croissance et que la nucléation est également en C-CVD alors nous obtenons une distribution en nombre de parois différente (figure IV.4a et figure IV.5a). Le graphe de la figure IV.5b montre également la distribution en nombre de parois et en diamètre de la croissance standard HF-CVD du chapitre III,

IV.2. ANALYSE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DES NANOTUBES DE CARBONE

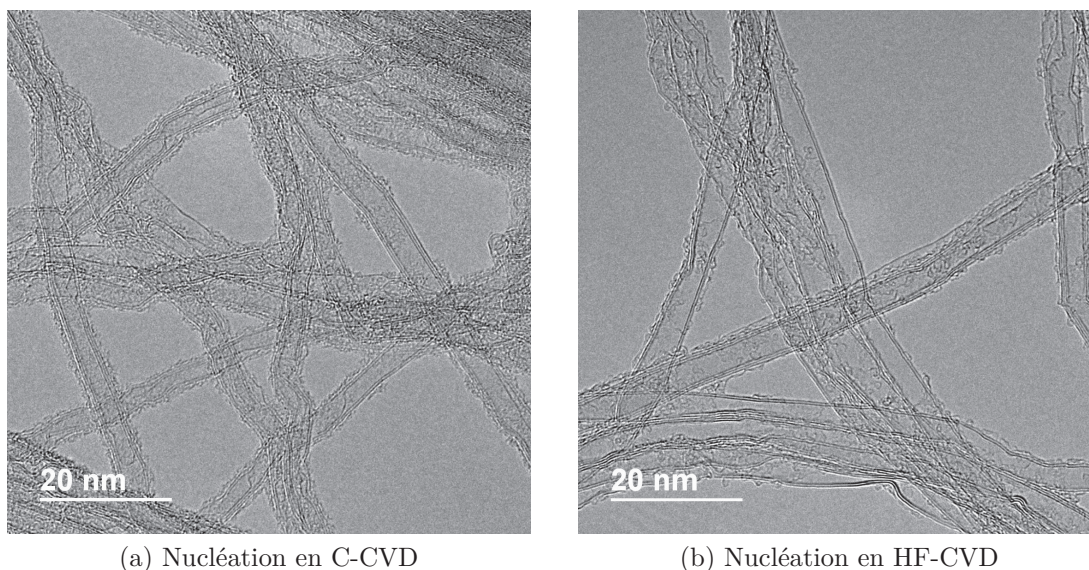


FIGURE IV.4 – Photographies en MET de nanotubes de carbone nucléés en C-CVD (a) et en HF-CVD (b)

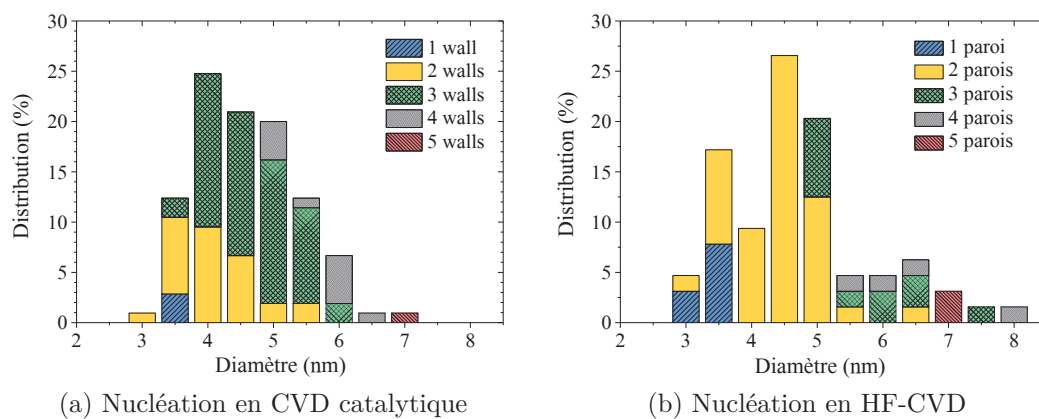


FIGURE IV.5 – Histogrammes représentant la distribution en taille et en nombre de parois d'un échantillon de nanotubes présents dans un tapis nucléé en CVD catalytique (a) et en HF-CVD (b). Observations issues d'analyses TEM.

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

celle utilisée pour dé-corréler la nucléation. Nous remarquons que le diamètre médian des deux croissances n'est pas significativement différent : 4,4 nm en C-CVD et 4,3 nm en HF-CVD, ce qui reste similaire avec les valeurs mesurées jusqu'à maintenant. Cependant, le nombre de parois change considérablement entre les deux procédés. En HF-CVD, le tapis est constitué majoritairement de nanotubes double parois (62,5 %) avec 11 % de mono-parois et 17 % de triple parois, comme pour les structures des croissances ayant subi une de-corrélation nucléation/croissance (figure IV.3). Tandis qu'en nucléant en C-CVD, les nanotubes de triple parois sont majoritaires à 57 % avec très peu de nanotubes mono-parois (3 %) et 28,5 % de nanotubes double parois, ce qui n'était pas le cas dans la condition C avec de-corrélation nucléation/croissance. La nucléation contrôle donc la structure du tapis.

En résumé, le procédé HF-CVD a un réel impact sur la nucléation, cependant il ne joue plus aucun rôle sur la structure durant la croissance. Le constat est le même avec la température lorsque la nucléation a été figée dans une condition.

Ces observations permettent de conclure que la croissance a été en effet dé-corrélée de la nucléation comme il a été souhaité. Cette dé-corrélation a ainsi montré que les conditions de croissance, telles que la température n'avaient pas d'impact sur la structure par rapport au nombre de parois et au diamètre médian entre 530 et 650 °C. Les filaments chauds ont un impact sur la nucléation mais n'ont pas d'effets notables sur la structure durant la croissance.

La qualité structurale des tapis dans ces conditions est ensuite comparée en spectroscopie Raman, afin de détecter si les filaments chauds peuvent avoir un rôle sur le taux de défauts dans les tapis de nanotubes de carbone.

IV.2.2 Analyse de la qualité structurale en spectroscopie Raman

Les tapis des croissances observées au MET sont sondés sur la tranche par spectroscopie Raman permettant ainsi d'estimer la variation du taux de défauts par le rapport I_D/I_G en fonction de la hauteur du tapis, de la température et avec ou sans filaments chauds lors de la croissance. Comme il a été discuté précédemment, la difficulté d'une croissance en filaments chauds est de mesurer une grandeur en fonction d'une température de substrat qui dérive dans le temps. Avant de comparer les différentes mesures de rapport d'intensité entre les deux modes de croissance, C-CVD et HF-CVD, la variation du rapport I_D/I_G est d'abord observée en fonction de la température et de la hauteur du tapis.

IV.2. ANALYSE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DES NANOTUBES DE CARBONE

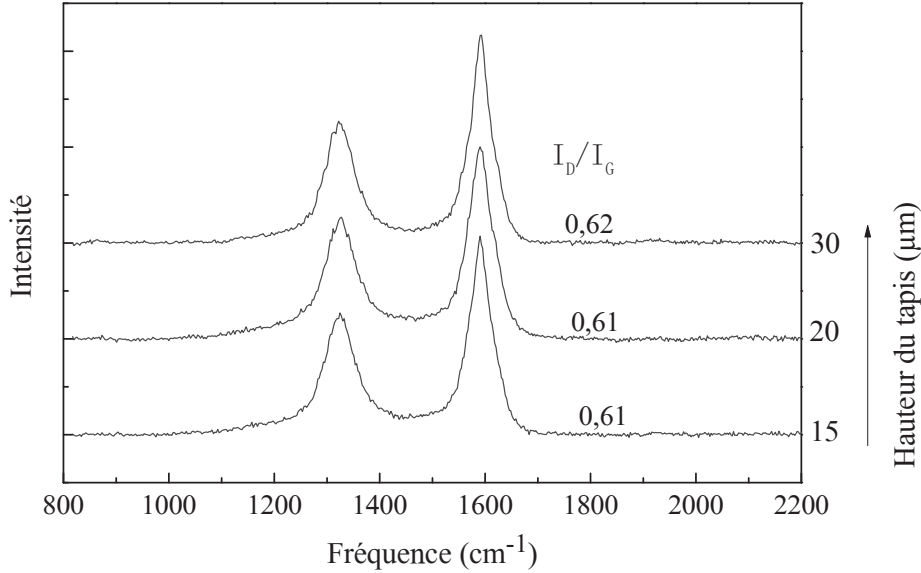


FIGURE IV.6 – Spectres Raman en fonction de la hauteur d'un tapis de nanotubes de carbone obtenu en C-CVD à 645 °C (condition E) montrant la stabilité du rapport I_D/I_G du haut en bas du tapis de naotubes.

IV.2.2.1 Variation du rapport I_D/I_G avec la température et au cours de la croissance

Comme il est décrit dans le chapitre II section II.1.1.2, les tapis sont analysés sur la tranche permettant d'acquérir des spectres tout le long du tapis ce qui correspond aux différentes durées de croissance. Le rapport de la bande D par rapport à G (rapport I_D/I_G) est un moyen pour comparer le taux de défauts entre les différents tapis et ainsi les différentes croissances.

Sur la figure IV.6 sont représentés 3 spectres sondés à 3 hauteurs de tapis différentes correspondant ainsi à 3 durées de croissance différents. Le tapis ayant poussé dans les conditions E, vues précédemment (645 °C en C-CVD pendant 8 min), mesurent 35 µm. Les spectres Raman issus de différentes positions sur la tranche du tapis sont très semblables. Du haut en bas du tapis, il n'y a pas de changement du rapport d'intensité I_D/I_G comme il est représenté sur la figure IV.6. Dans ces conditions de C-CVD, le rapport d'intensité reste aux alentours de 0,6. À température fixe, le rapport I_D/I_G est inchangé du haut en bas d'un tapis de 35 µm d'épaisseur.

Pour des conditions similaires en HF-CVD (conditions F, de 590 °C à 650 °C pendant 10 min), sur un tapis mesurant la même taille ($H = 37$ µm), le rapport

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

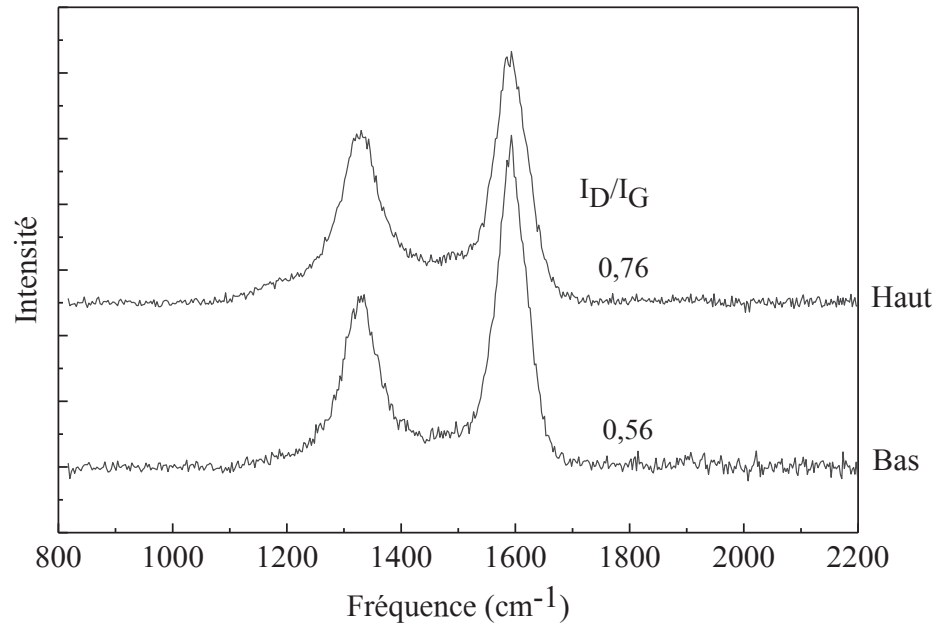


FIGURE IV.7 – Spectres Raman caractéristiques du haut et bas d’un tapis de nanotubes de carbone obtenu en HF-CVD de 590 °C à 650 °C (condition F) montrant la diminution du rapport I_D/I_G au cours de la croissance (sur alumine IBS).

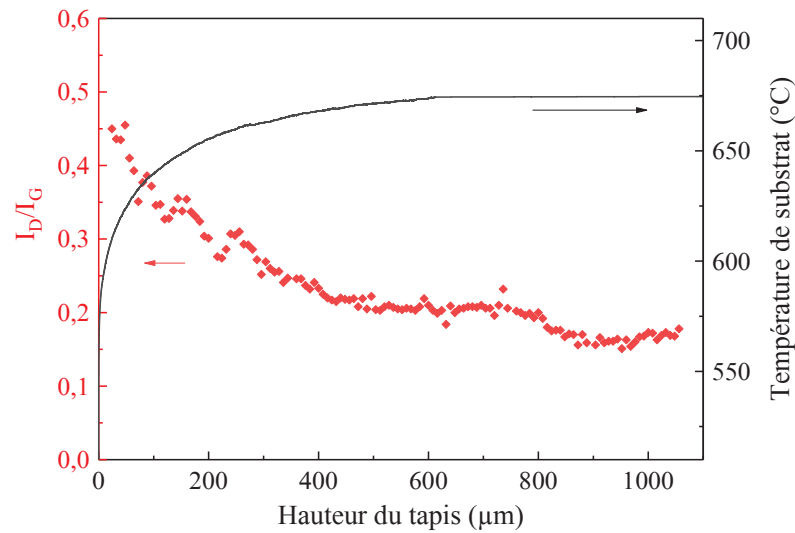


FIGURE IV.8 – Diminution du rapport I_D/I_G et dérive de température de substrat pendant la croissance en HF-CVD ($T_{cons.} = 300$ °C et 600 W de puissance de filaments, sur alumine ALD).

IV.2. ANALYSE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DES NANOTUBES DE CARBONE

I_D/I_G diminue de 0,76 à 0,56 le long du tapis (figure IV.7). Cette diminution peut être attribuée à la dérive de température de substrat.

En effet, il a été observé que sur une croissance plus longue en HF-CVD, la diminution du rapport I_D/I_G peut être observée tout au long de la croissance. La figure IV.8 représente la diminution du rapport I_D/I_G d'une croissance de plusieurs heures à une température de consigne de 300 °C sur une alumine ALD. À partir de mesures de température de substrat et des résultats d'analyse cinétique, la variation de la température au cours de la croissance a été corrélée aux mesures de rapport I_D/I_G , permettant ainsi d'observer l'influence de la température de substrat sur le spectre Raman. La diminution du rapport I_D/I_G commence aux alentours de 0,45 et se poursuit jusqu'à des valeurs de 0,2 correspondant à des hauteurs de tapis de 500 μm et une température de substrat de 670 °C. À partir de cette température la dérive est très faible et la diminution du rapport I_D/I_G est moins marquée. Néanmoins ces valeurs de rapport I_D/I_G ne sont pas toujours identiques d'une croissance à une autre. Certains facteurs comme le dépôt de la couche d'alumine peuvent influencer certaines grandeurs physiques comme la vitesse (chapitre III.3.3) et également les rapports I_D/I_G . Les valeurs de la figure IV.7 sont sur une alumine ALD, tandis que les échantillons des conditions A à F sont sur une alumine IBS, ce qui explique que les valeurs du rapport I_D/I_G soient différentes entre la figure IV.8 et la figure IV.7. Afin d'être comparable, il faut être dans les mêmes conditions de croissance et également sur exactement un même substrat.

IV.2.2.2 Comparaison du rapport I_D/I_G d'une croissance HF-CVD à une croissance C-CVD

Des croissances sur une alumine IBS en plus des croissances des conditions A, C, D, E, et F observées au MET ont été analysées en spectroscopie Raman. Les valeurs de rapport I_D/I_G de chaque condition (C-CVD et HF-CVD) ont été comparées et représentées sur la figure IV.9 en fonction de la température de substrat. La valeur de la température du substrat en HF-CVD est toujours une moyenne de température. Comme il a été déjà vu, le rapport I_D/I_G diminue toujours lorsque la température augmente. En C-CVD, la structure a pu être observée à des plus basses températures qu'en HF-CVD. Dans ce domaine de température de substrat, le rapport I_D/I_G est supérieur à 1, caractéristique de tapis avec beaucoup de défauts de structure, de carbone parasite et/ou d'une grande distribution en nombre de parois (figure IV.10). La distribution en nombre de parois étant la même pour toutes les conditions, cette valeur de rapport peut être reliée à un taux de défauts très élevés et/ou à la présence de carbone parasite par rapport aux autres conditions. Par la dérive de température en HF-CVD, les valeurs de rapport I_D/I_G obtenues ont tendance à être à des températures plus élevées qu'en C-CVD. Le

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

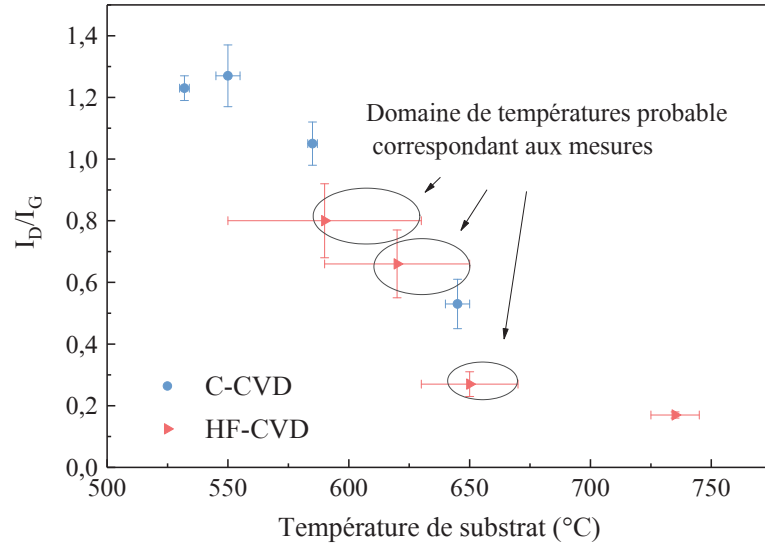


FIGURE IV.9 – Variation du rapport I_D/I_G avec la température du substrat, des tapis obtenus dans des conditions C-CVD (en bleu) et HF-CVD (en rouge).

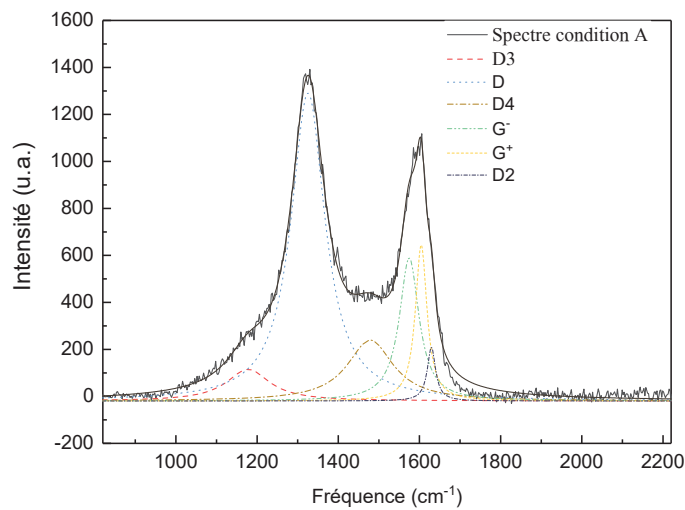


FIGURE IV.10 – Spectre Raman de la condition A en C-CVD lorsque le rapport I_D/I_G est supérieur à 1 avec la présence des pics de défauts D et D_2 et les pics de carbone parasite D_3 et D_4 .

IV.2. ANALYSE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DES NANOTUBES DE CARBONE

rapport I_D/I_G semble légèrement plus faible qu'en C-CVD. Cependant, la température du substrat ne dérive pas linéairement (figure IV.8) et la barre d'erreur comprend juste la valeur minimale et la valeur maximale de la température du substrat pendant la croissance (figure IV.9). Le laser du Raman sonde sur une dizaine de microns de diamètre. Dans ces conditions, à une dizaine de microns, la température a eu le temps de dériver pendant plusieurs minutes correspondant déjà à une dizaine de degrés. Ainsi, le rapport I_D/I_G correspond donc à un domaine de température décalée vers des plus hautes températures par rapport en C-CVD, favorisant ainsi des rapports I_D/I_G plus faibles. De ce point de vue, il n'y a pas de différence notable entre les rapports I_D/I_G en HF-CVD et C-CVD permettant de conclure que les filaments chauds ont un véritable effet sur le taux de défauts.

Pour conclure sur la comparaison de la structure au Raman, le rapport I_D/I_G est un très bon indicateur de la variation du taux de défauts par rapport à la température. Plus la température de croissance est élevée, moins les nanotubes présentent de défauts ou/et du carbone parasite. Il a été vu en MET que la nucléation est à l'origine du nombre de parois et du diamètre. Le changement de température de croissance par la suite n'a pas d'influence sur la structure. Cependant le Raman a montré que la production de défauts étaient pendant la croissance et que leur taux pouvait être modifié avec la variation de la température. L'effet des filaments chauds est moins flagrant. Il se peut que les filaments améliorent la structure surtout aux plus basses températures de croissance en diminuant le taux de défauts ou/et la présence de carbone parasite mais pas significativement pour conclure que la structure à température égale est améliorée. Par le fait que les filaments chauds permettent des croissances à plus hautes températures qu'en C-CVD, les filaments chauds peuvent donc avoir un rôle sur la qualité structurale du tapis de nanotubes de carbone.

IV.2.3 Observations de la morphologie du tapis de nanotubes de carbone

L'observation des tapis de nanotubes de carbone en microscopie électronique à balayage (MEB) permet de mesurer dans un premier temps la hauteur du tapis, d'observer si celle-ci est homogène et d'observer globalement l'aspect des nanotubes. D'ailleurs les tubes observés sont généralement des amas de nanotubes qui se sont regroupés entre eux durant la croissance formant ainsi des faisceaux appelés « *bundles* ». Ces *bundles* peuvent être très droits comme sur la figure IV.12b ou plus au moins ondulés comme sur les figure IV.12d, e et figure IV.11d. Une photographie MEB d'un tapis à un grossissement de 100k peut donner un ordre d'idée de la densité. La figure IV.11 représente un tapis de nanotubes de $H_{Tapis} = 86 \mu\text{m}$ ob-

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

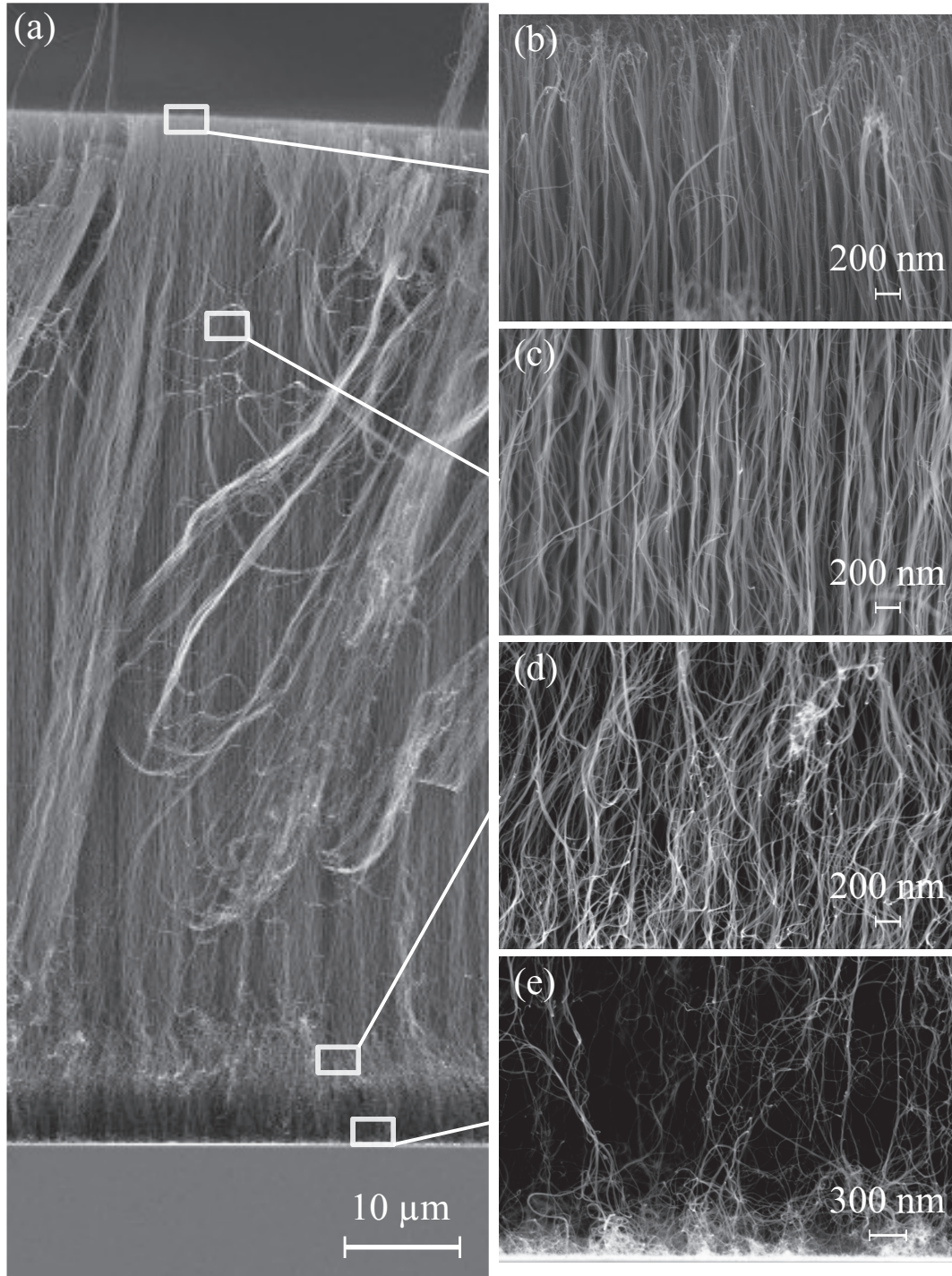


FIGURE IV.11 – Photographies MEB d'un tapis de nanotubes de carbone obtenu en C-CVD ($H_{Tapis} = 86 \mu\text{m}$)(a) et les grossissements à la tête (b), au centre (c), en bas (d) et au pied du tapis (e) montrant l'augmentation de la tortuosité des nanotubes au cours de la croissance.

IV.2. ANALYSE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DES NANOTUBES DE CARBONE

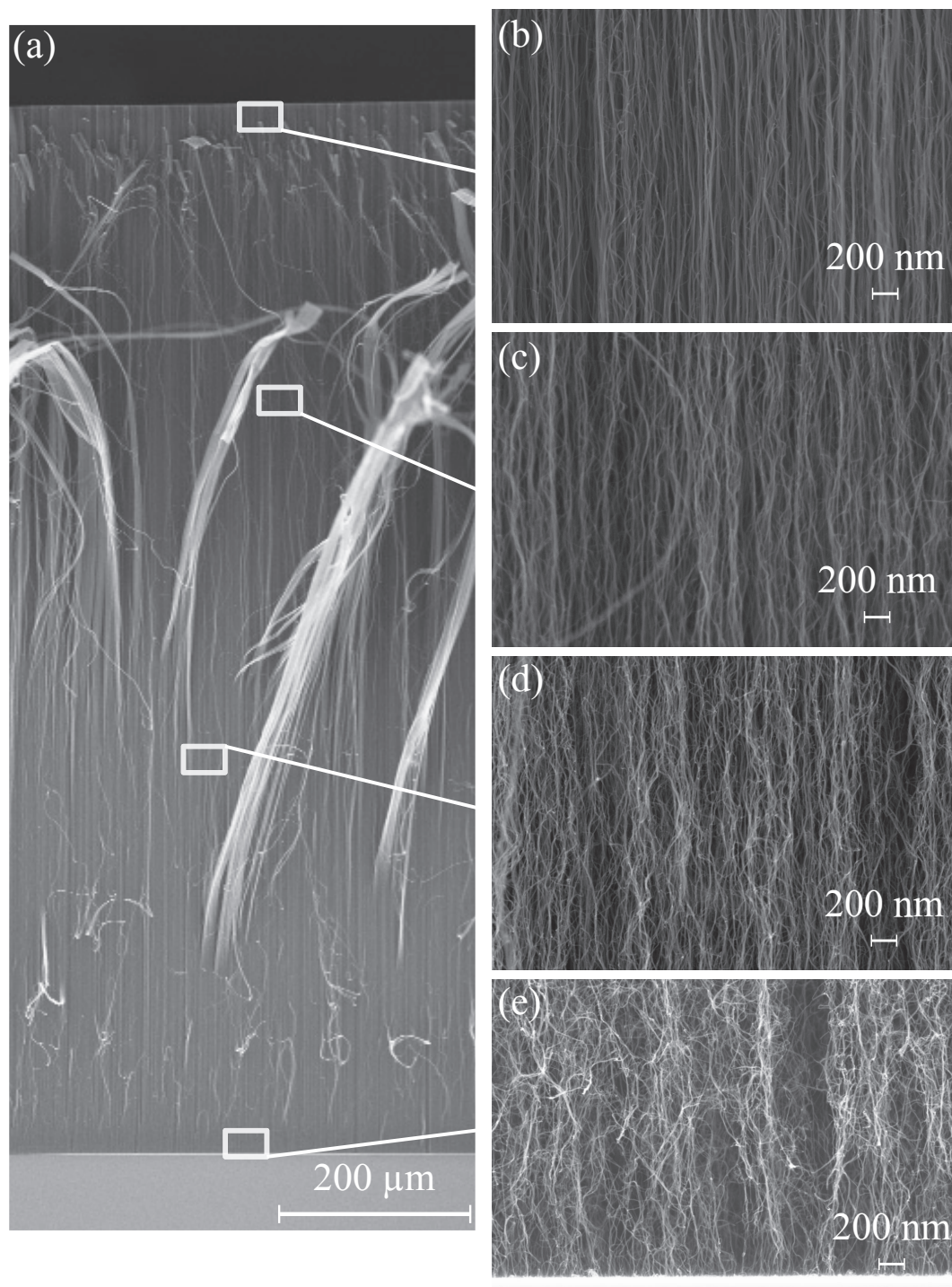


FIGURE IV.12 – Photographies MEB d'un tapis de nanotubes de carbone obtenu en HF-CVD ($H_{Tapis} = 1\,088\ \mu\text{m}$) (a) et les grossissements du haut (b), à $300\ \mu\text{m}$ (c), à $650\ \mu\text{m}$ (d) et au pied du tapis (e) montrant la légère augmentation de la tortuosité des nanotubes sur une croissance de plusieurs heures.

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

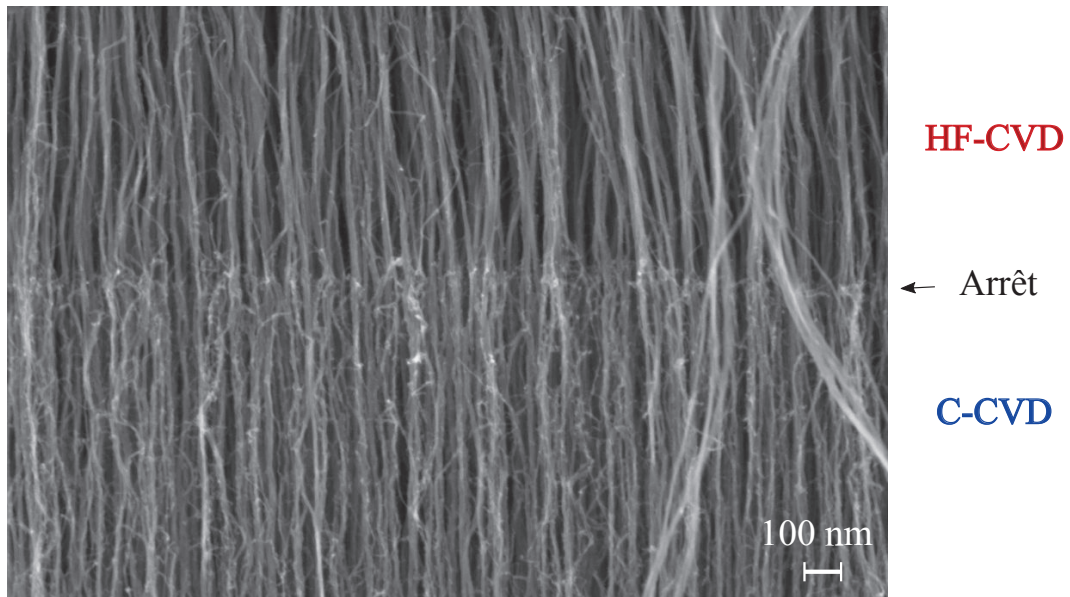


FIGURE IV.13 – Photographie MEB d'un tapis de nanotubes de carbone zoomée sur une transition entre une croissance HF-CVD et C-CVD, avec un arrêt de croissance.

tenu en C-CVD. Le haut du tapis présente des *bundles* plutôt droits (figure IV.11b) puis au cours de la croissance, les *bundles* ondulent de plus en plus et la densité de tubes semblent diminuer (figure IV.11c et d). Sur ce tapis, les pieds semblent se détacher (figure IV.11e) et paraissent très peu denses, par rapport au haut du tapis, entraînant ainsi un affaissement du tapis (figure IV.11a). L'alignement des nanotubes a fait l'objet de quelques études dont celle de Xu *et al.* en 2012 [161]. Ils ont quantifié l'alignement des nanotubes par un facteur d'orientation d'Herman (Herman Orientation factor, HOF). Ils constatent une relation presque linéaire entre l'alignement (HOF) et la densité des nanotubes dans le tapis : plus les tubes sont alignés, meilleure est la densité du tapis en nanotubes. Nous pouvons imaginer qu'il y a donc une relation entre la forme des *bundles* (droit ou tortueux) avec la densité du tapis. En effet, moins le tapis est dense, plus il y a de la place pour les *bundles* d'onduler. Contrairement au tapis dense, les contraintes entre les nanotubes voisins obligent le *bundle* à pousser dans une même direction et à s'aligner, donnant un aspect plus droit sur l'ensemble du tapis.

Dans le cas des tapis produits en HF-CVD, leurs hauteurs sont généralement plus importantes. Sur la figure IV.12, le tapis mesure plus de 1 mm ($H_{Tapis} = 1\,088\ \mu\text{m}$). L'alignement des nanotubes a été également observé du haut en bas de ce tapis sur les figure IV.12b à e. Les *bundles* sont bien plus droits qu'en C-CVD. Le bas du tapis de nanotubes en HF-CVD est beaucoup moins tortueux qu'en

IV.3. ANALYSE *EX SITU* DE LA CINÉTIQUE DURANT LA CROISSANCE

C-CVD, montrant ainsi une dé-densification moins marquée en fin de croissance. La tortuosité des *bundles* semble en effet être plus tardive pendant la croissance en HF-CVD. La dé-densification du tapis en nanotubes est bien plus prononcée durant les croissances en C-CVD qu'en HF-CVD, en obtenant des hauteurs de tapis 5 à 10 fois plus faibles.

Lors d'un passage d'une croissance HF-CVD à de la C-CVD, il est possible de voir sur un même tapis un changement du degré d'alignement des *bundles* visible sur la photographie de la figure IV.13. Durant la croissance en HF-CVD les *bundles* droits sont plus marqués. Dès l'extinction des filaments, la croissance continue en C-CVD et les *bundles* deviennent de suite plus tortueux (figure IV.13).

Les filaments chauds semblent jouer un rôle sur l'orientation des *bundles* et donc sur la densité. Ils favoriseraient la croissance de tapis de nanotubes de carbone plus denses qu'en C-CVD permettant également d'obtenir des tapis plus longs. Une hauteur de tapis beaucoup plus élevée peut être liée à une cinétique différente. C'est pour cette raison qu'il est important de corrélérer ces résultats d'analyse structurale à une analyse cinétique rigoureuse.

IV.3 Analyse *ex situ* de la cinétique durant la croissance

L'analyse cinétique est réalisée à partir de la méthode de « croissance pulsée ». La corrélation avec les mesures de températures permettent de tracer des courbes d'Arrhenius. Un régime cinétique peut être identifié grâce aux énergies d'activation extraites des courbes d'Arrhenius. Les vitesses de croissance en HF-CVD et en C-CVD peuvent être également comparées, permettant d'expliquer les différentes hauteurs de tapis observées au MEB. La variation de la vitesse au cours de la croissance peut, grâce à cette méthode, être observée permettant ainsi d'identifier les fins de croissance du tapis. À partir de ces résultats, les durées de vie des tapis en C-CVD et HF-CVD peuvent être estimées et les conséquences des filaments chauds sur la cinétique de croissance peuvent être observées.

IV.3.1 Étude comparative des cinétiques de C-CVD et HF-CVD

Les vitesses de croissances en HF-CVD et en C-CVD sont comparées à même température de substrat par la méthode de la « croissance pulsée », produite deux fois dans des mêmes conditions pour la mesure de température de substrat, comme expliquée dans la partie IV.1.1. La méthode de « croissance pulsée » permet également de voir la variation de vitesses durant une même condition de croissance

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

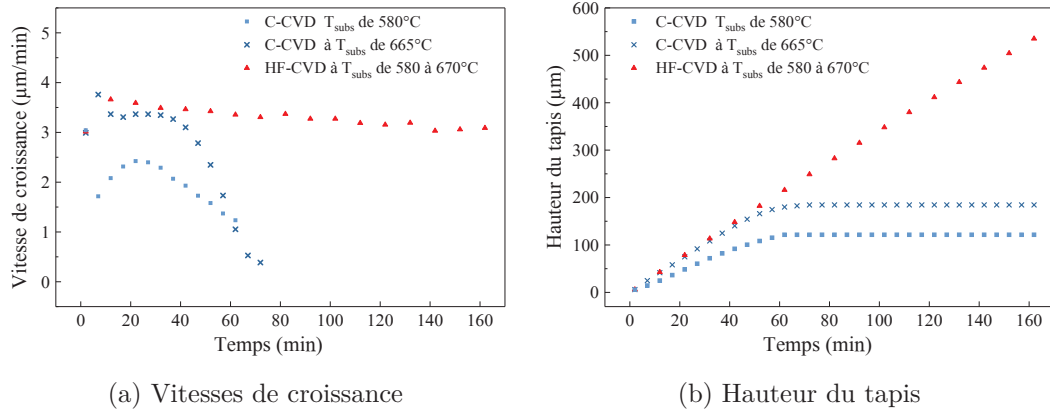


FIGURE IV.14 – Observation des durées de croissance de tapis de nanotubes de carbone en HF-CVD et C-CVD mettant en évidence les différences de hauteur (a) et d’atténuation de la vitesse avant l’arrêt de croissance (b).

afin d’estimer une durée de vie et d’observer les arrêts plus au moins abrupts de croissance du tapis de nanotubes de carbone.

IV.3.1.1 Durée de croissance

Par la méthode de « croissance pulsée » décrite dans la section IV.1.1 les vitesses ont été mesurées en fonction de la température du substrat en C-CVD au cours du temps. Sur la figure IV.14 est représentée l’évolution de la hauteur en fonction du temps (figure IV.14a) et les vitesses équivalentes (figure IV.14b). Pour comparer les croissances C-CVD et HF-CVD à la même température, la croissance HF-CVD est comparée à deux croissances C-CVD correspondant aux températures limites de celle de la HF-CVD. Les hauteurs en C-CVD n’excèdent jamais les 200 μm , tandis qu’en HF-CVD les 500 μm sont atteints et même dépassés sur des durées de croissance deux à trois fois plus longs. La vitesse augmente légèrement durant les 30 premières minutes puis se stabilise et diminue. La croissance en HF-CVD subit une grande variation de température de substrat engendrée par l’inertie du four. La température de substrat atteint rapidement les 650 $^\circ\text{C}$ et va mettre plusieurs minutes pour atteindre les 670 $^\circ\text{C}$. En filaments chauds, les vitesses de croissance sont de suite supérieures à 3 $\mu\text{m}\ \text{min}^{-1}$. Les vitesses de croissances sont très proches entre la C-CVD à 665 $^\circ\text{C}$ et les filaments chauds.

La première mesure de vitesse correspond aux 2 min de nucléation/croissance en HF-CVD pour dé-corréler la nucléation de la croissance comme détaillé dans la section IV.1.2. La température moyenne du substrat à deux minutes de croissance est connue et est référencée dans le tableau IV.1 au début de ce chapitre.

IV.3. ANALYSE *EX SITU* DE LA CINÉTIQUE DURANT LA CROISSANCE

La température moyenne à deux minutes est de 639 °C. Et la température de substrat à deux minutes est à 655 °C. La vitesse des 2 min de nucléation est bien la même pour les 3 croissances. Ensuite, la température de substrat continue de dériver jusqu'à 670 °C. La vitesse de croissance augmente légèrement d'après la figure IV.14a.

Les vitesses de croissance lors des 20 premières minutes à 665 °C sont très proches des valeurs en HF-CVD. Néanmoins, la vitesse en C-CVD diminue brutalement, que ce soit à haute ou à basse température, après une trentaine de minutes de croissance, par rapport à la croissance en HF-CVD. La croissance peut même s'arrêter brusquement. C'est le cas de la croissance C-CVD à 665 °C sur la figure IV.14b. Tandis que la vitesse de croissance diminue très lentement en HF-CVD expliquant des hauteurs de tapis beaucoup plus importantes qu'en C-CVD (figure IV.14a).

La diminution de vitesse de croissance pourrait être attribuée à l'apparition de tortuosités de *bundles* observée au MEB dans la partie IV.2.3 : plus la vitesse de croissance diminue rapidement, plus les *bundles* de nanotubes seraient tortueux. Meshot et al. ont fait un rapprochement entre cette désorientation des *bundles* au cours du temps et l'arrêt de croissance [162]. La perte de densité et l'arrêt de croissance peut être la résultante de la désactivation progressive de nanoparticules catalytiques. Une perte de densité permet ainsi aux *bundles* de se tortiller, phénomène accentué par le poids du tapis au dessus. Plus la densité devient faible, plus le *bundle* est fin et ondulé. L'arrêt de croissance de tapis est provoqué lorsque la densité est trop faible pour continuer à pousser l'ensemble du tapis qui est au dessus, observation bien visible au MEB et sur les courbes de la figure IV.14. La désactivation étant plus lente en HF-CVD, les *bundles* de nanotubes resteraient alignés plus longtemps et seraient moins ondulés, ce qui concorde avec les observations au MEB.

IV.3.1.2 Courbes d'Arrhenius

Afin de comparer des vitesses en fonction de la température, des mesures de température ont été réalisées exactement dans les mêmes conditions de croissance et ont été ensuite attribuées aux vitesses mesurées par la méthode de « croissance pulsée ». La relation entre la vitesse de croissance et la température de substrat peut suivre une loi d'Arrhenius, exprimée par :

$$v = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_{subs}}\right) \quad (\text{IV.1})$$

ou en fonction du logarithme,

$$\ln(v) = \ln(A) - \left(\frac{E_a}{RT_{subs}}\right) \quad (\text{IV.2})$$

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

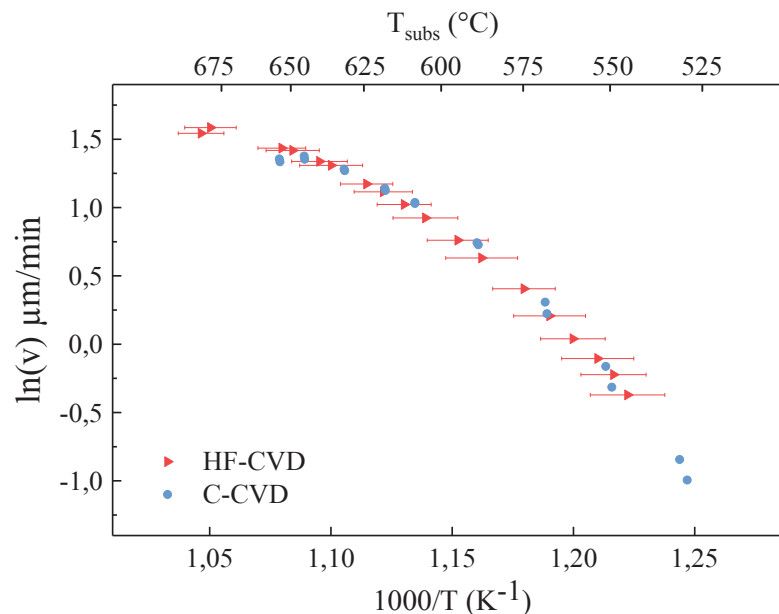


FIGURE IV.15 – Courbes d'Arrhenius avec et sans filaments chauds.

dont v est la vitesse, A est une constante, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits (valeur usuelle $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) et T_{subs} la température de substrat. Si nous traçons l'équation IV.2 sur un graphe ($\ln(v)$ en fonction $\frac{1000}{T_{\text{subs}}}$) alors le coefficient directeur de la droite obtenue est $\frac{E_a}{R}$ et la droite obtenue est une courbe d'Arrhenius.

La figure IV.15 représente les courbes d'Arrhenius en C-CVD et en HF-CVD. La première observation est que les vitesses de croissance augmentent avec la température. La seconde observation est qu'il n'y a pas de différence notable de vitesses entre les croissances en HF-CVD et en C-CVD de 550 à 650 °C. Une réelle différence est observée à partir de 650 °C. La vitesse de croissance en C-CVD a atteint sa valeur maximale et commence à diminuer lorsque la température augmente, tandis qu'en HF-CVD, elle continue d'augmenter.

Les courbes d'Arrhenius obtenues des mesures de vitesses des croissances en C-CVD et HF-CVD sont représentées sur la figure IV.15. Nous remarquons rapidement que la courbe obtenue n'a pas l'allure d'une droite mais plutôt de plusieurs droites successives avec des coefficients directeurs différents, donnant une impression d'incurvation. De cette courbe d'Arrhenius peuvent donc être extraites plusieurs énergies d'activation correspondant à des domaines de température différentes.

IV.3.2 Énergies d'activation

Dans des domaines de températures de 30 à 40 °C, les logarithmes népériens des vitesses s'alignent en fonction de $\frac{1}{T_{subs}}$. Les valeurs d'énergies d'activations E_a en C-CVD qu'on peut lire sur la courbe d'Arrhenius de la figure IV.16a sont les suivantes :

- De 530 °C à 570 °C, $E_a = 1,81 \pm 0,09$ eV ;
- De 570 °C à 610 °C, $E_a = 1,21 \pm 0,08$ eV ;
- De 610 °C à 645 °C, $E_a = 0,64 \pm 0,03$ eV.

En HF-CVD, la gamme de température est décalée de 15 °C plus haut par rapport à la C-CVD et s'étend jusqu'à 675 °C qui est 30 °C de plus qu'en C-CVD. Les énergies d'activation E_a mesurées en HF-CVD sur la figure IV.16b sont les suivantes :

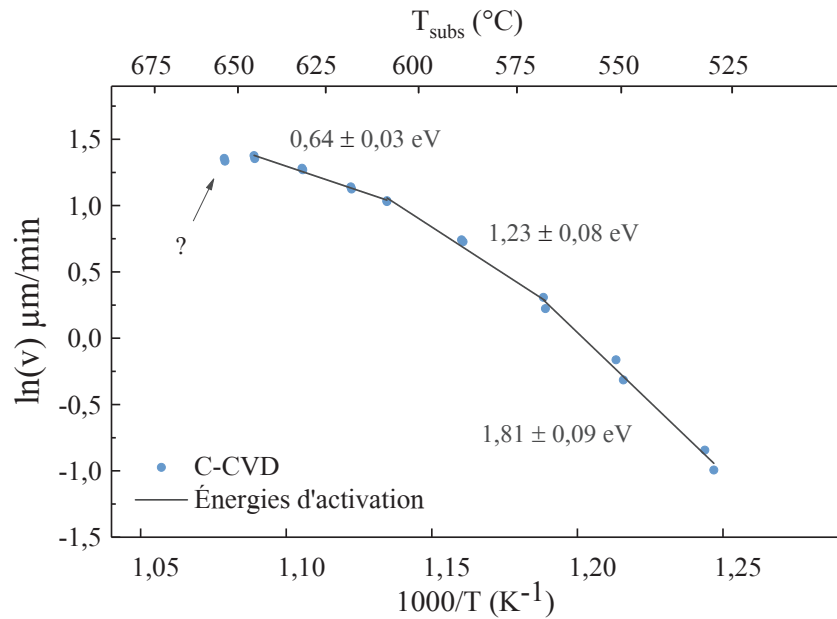
- De 545 °C à 575 °C, $E_a = 1,50 \pm 0,05$ eV ;
- De 575 °C à 625 °C, $E_a = 1,02 \pm 0,03$ eV ;
- De 625 °C à 650 °C, $E_a = 0,65 \pm 0,04$ eV ;
- De 650 °C à 675 °C, $E_a = 0,33 \pm 0,13$ eV.

Les énergies d'activation en C-CVD diminuent donc de 1,81 eV à 0,64 eV quand la température augmente de 530 °C à 645 °C. En HF-CVD, les mesures d'énergies d'activation sont mesurées dans un domaine de température décalée vers de plus hautes températures. Le domaine d'énergie d'activation mesurée est lui aussi décalé vers des valeurs plus faibles. Dans les deux cas, l'énergie d'activation diminue de $0,015 \pm 0,001$ eV °C⁻¹ lorsque la température augmente. Les courbes d'Arrhenius montrent que les vitesses de croissances n'ont pas de différence notable entre la C-CVD et HF-CVD et que les énergies d'activation diminuent de 1,81 eV à 0,33 eV dans un domaine de température de 530–675 °C.

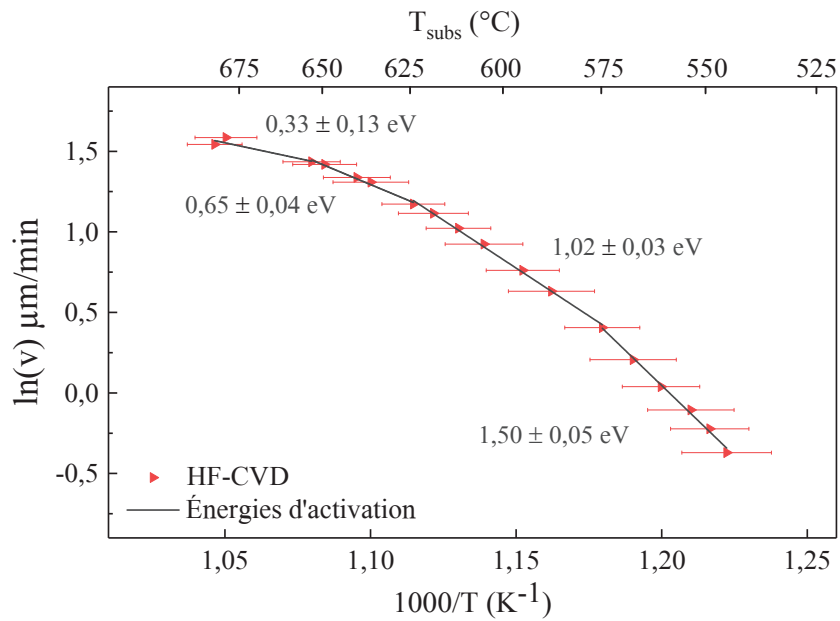
Ce panel d'énergies d'activation correspond à des valeurs d'énergies d'activation déjà mesurées dans la littérature et qui peuvent être attribuées à différents phénomènes physiques souvent liés à l'état physique ou chimique du catalyseur (chapitre I). Ces valeurs d'énergies peuvent correspondre à des barrières d'activation ou des énergies de réaction de l'étape limitante des cinétiques de croissance du tapis. Ces énergies d'activation peuvent être attribuées à :

- la diffusion du carbone en surface ($E_a = 0,2-0,6$ eV) [41] ou à travers la nanoparticule ($E_a = 0,7-1,5$ eV) [93, 163, 164, 165][32] ;
- l'état chimique du catalyseur, c'est-à-dire à la diffusion du carbone dans du fer α (phase cubique centré, $E_a = 0,79-0,83$ eV), du fer γ (phase cubique à faces centrées, $E_a = 1,47-1,57$ eV) [164, 166] ou dans un mélange fer-carbone comme la cémentite ($E_a = 1,6-1,92$ eV) [167] ;

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES



(a) Énergies d'activation en C-CVD



(b) Énergies d'activation en HF-CVD

FIGURE IV.16 – Courbes d'Arrhenius de croissance en C-CVD (a) et en HF-CVD (b) avec les différentes énergies d'activation en fonction de la température de substrat.

IV.3. ANALYSE *EX SITU* DE LA CINÉTIQUE DURANT LA CROISSANCE

- la réaction de décomposition de l'acétylène, $E_a = 1,86$ eV à 352–472 °C [168] et $E_a = 1,13$ eV à 1 060–1 255 °C [169].

Ces énergies d'activation pour la croissance de nanotubes à partir du fer et de l'acétylène ont déjà été trouvées dans la littérature, mais jamais sur une même courbe d'Arrhénius. Wirth et al en 2009 [170] estiment des énergies d'activation inférieures à 1 eV, aux alentours de 0,9 eV. Ils interprètent ce résultat par une cinétique de croissance limitée par la diffusion du carbone dans le catalyseur. Pourtant de nombreux auteurs ont eu des valeurs d'énergie d'activation bien supérieures à 1 eV ou inférieures, avec des valeurs proches de 0,3 eV. Les principales interprétations des valeurs des énergies d'activation sont les suivantes :

- Liu *et al.* en 2005 trouvent une énergie d'activation de 1,65 eV correspondant aux réactions de surface [150] à l'interface gaz-catalyseur ;
- Lee *et al.* en 2003 [171] ont obtenu une énergie d'activation de 1,56 eV en pyrolyse de l'acétylène avec du ferrocène. Le carbone diffuserait à travers une particule catalytique solide.
- Pérez-Cabero *et al.* [172] estiment une énergie d'activation de 1,79 eV entre 600 °C et 800 °C qui serait également attribuée à la diffusion du carbone à travers la nanoparticule catalytique.
- Kim *et al.* [173] ont une énergie d'activation 1,30 eV de 600 °C à 800 °C en CVD thermique avec du ferrocène et de l'acétylène. Cette valeur est également attribuée à la diffusion du carbone à travers la nanoparticule considérée solide.
- L'équipe d'Hofmann en 2005 a évalué l'énergie d'activation de différents catalyseurs et ont trouvé 0,35 eV pour le fer en PECVD. Cette valeur pour eux correspond à la diffusion de carbone à la surface de la particule catalytique [41]. Hsieh *et al.* trouvent également des valeurs aussi faibles en lit fluidisé, avec $E_a = 0,27$ eV [174].
- Chiang *et al.* [175] trouvent une valeur de 1,21 eV qui serait, d'après eux, également liée à la diffusion de surface du carbone sur la particule. Il a également constaté que les coefficients de diffusion du carbone dans un métal était dépendant de la concentration en carbone.

Il a également été observé qu'une énergie d'activation, initialement de 1,55 eV, pouvait diminuer jusqu'à 1,24 eV lorsque la quantité de carbone dissous était augmentée de 6 % atomique [165]. En 2018, l'équipe de Park a observé un effet de la pression partielle de l'acétylène sur la valeur d'énergie d'activation. Lorsque la pression partielle d'acétylène était augmentée de 5 mbar, une diminution de 1,51 eV à 1,18 eV était observée. Ce cas de figure est vérifié seulement si le gaz est chauffé à plus haute température que le substrat [149]. Ce cas ne peut pas être observé dans nos conditions de croissance à faible pression. Ayant une pression totale de

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

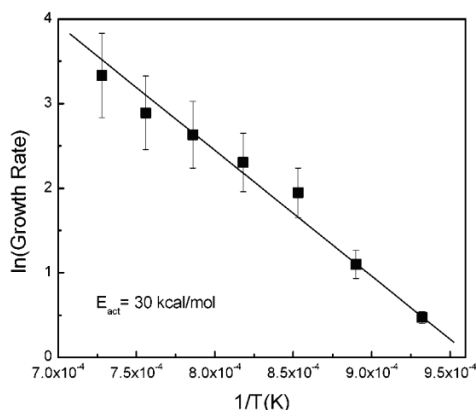
0,3 Torr (équivalent à 0,4 mbar), l'énergie d'activation devrait varier de quelques 0,01 eV avec la pression partielle d'acétylène si nous reprenions les résultats de Park. Cette variation est trop faible et elle est confondue avec nos barres d'erreurs. S'il y a un effet de la pression partielle sur les énergies d'activation, elle est donc trop faible pour qu'elle puisse être constatée.

De nos courbes d'Arrhenius, nous constatons un changement dans l'étape limitante de la cinétique, lorsque la température de substrat augmente. L'énergie d'activation diminue de 1,8 à 0,3 eV mais garde une même structure de nanotube. Les filaments chauds n'interfèrent donc pas sur la cinétique dont l'étape limitante semble être la diffusion du carbone dans ou sur la nanoparticule catalytique.

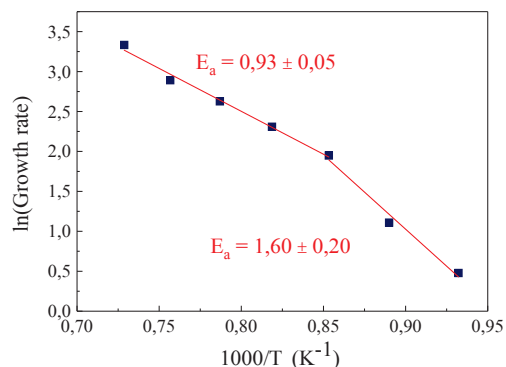
IV.4 Discussion

A partir d'observations, de résultats et de modèles publiés dans la littérature, ces résultats de cinétique peuvent être interprétés de façon à identifier le rôle des filaments sur la croissance de tapis de nanotubes. En reprenant les énergies d'activation de certains auteurs et en se penchant sur leurs courbes d'Arrhenius, nous nous sommes rendus compte qu'il pouvait avoir différente manière d'interpréter les courbes d'Arrhenius. En effet, une courbe d'Arrhenius avec une seule droite donnant une seule énergie d'activation peut en réalité donner deux énergies d'activation à partir de deux droites de coefficient directeur différent. Si nous reprenons les principaux résultats vus dans la littérature, nous constatons que les valeurs des courbes d'Arrhenius ne s'alignent pas en une droite comme sur la figure IV.17a. Plusieurs droites peuvent en réalité être prises en compte comme pour nos résultats. Sur la courbe d'Arrhenius de Lee *et al.* [176] par exemple, présentée sur la figure IV.17a, l'énergie d'activation estimée par l'équipe de Lee est de 1,3 eV. Si nous traçons plutôt deux droites au lieu d'une droite, comme il est représenté sur la figure IV.17b, les valeurs s'alignent beaucoup mieux et deux nouvelles valeurs d'énergie d'activation peuvent être lues : $E_a = 0,93$ eV et $E_a = 1,60$ eV. De même sur les courbes de Wirth *et al.* [170], la droite qui permet d'obtenir une énergie d'activation autour de 0,9 eV pourrait être également interprétée par la lecture de deux valeurs d'énergie d'activation au lieu d'une seule donnant des nouvelles valeurs qui peuvent mieux coïncider avec des valeurs de diffusion théorique. Notre courbe d'Arrhenius avec plusieurs droites a en réalité une allure similaire à celles de la littérature, qui n'auraient, dans la plupart des cas, pas seulement une droite mais également plusieurs droites en fonction du domaine de température analysé.

Afin de mieux comprendre ce phénomène de courbe « convexe » engendrant plusieurs énergies d'activation, ces résultats sont comparés à ceux d'un modèle cinétique de 2015 [177], présenté comme universel, basé sur des conditions typiques de CVD. L'objectif de ce modèle est de corréliser les paramètres de CVD et les pa-



(a) Courbe d'Arrhenius de Lee *et al.* avec $E_a = 1,3$ eV.



(b) Courbe d'Arrhenius réadaptée avec les valeurs de Lee *et al.* donnant les mesures de deux énergies d'activation.

FIGURE IV.17 – Courbes d'Arrhenius présentée par Lee *et al.* avec une mesure d'énergie d'activation ($E_a = 1,3$ eV) [176] en (a) et repris en (b) avec les valeurs mesurées de Lee *et al.* où deux énergies d'activation peuvent également être mesurées, $E_a = 0,93$ eV au dessus de 900 °C et $E_a = 1,60$ eV en dessous de 900 °C.

ramètres structuraux des nanotubes synthétisés, afin d'élaborer un rapport entre la décomposition d'hydrocarbure et la cinétique de croissance du tapis. Ce modèle est basé sur la croissance de tapis de nanotubes de carbone à partir de nanoparticules de fer et décomposition de l'acétylène. Sur la figure IV.18, nos résultats de cinétique (figure IV.18a) sont comparés à ceux du modèle basé sur les résultats expérimentaux de Puretzky *et al.* [178]. La figure IV.18b montre que l'allure de cette courbe est décalée vers des plus hautes températures lorsque la fraction molaire d'acétylène présent initialement au niveau du substrat augmente (figure IV.18d). En effet, jusqu'à 650 °C, la vitesse monte avec la température puis elle diminue dès que cette température est dépassée. Cette transition correspondrait à un passage de synthèse de nanotubes multi-parois à des nanotubes mono-parois en fonction de la température. Lorsque la concentration d'acétylène augmente, ce point de transition est décalé vers des plus hautes températures, voisinant les 700 °C. À cette température, une large partie d'acétylène est décomposée et produit majoritairement du C_2H_4 , C_2H_6 et du CH_4 avant d'atteindre le substrat. Comparés à l'acétylène, ces produits se décomposent plus difficilement sur la surface des particules métalliques et catalytiques. Ils sont donc moins efficaces d'après ce modèle que l'acétylène (figure IV.18b) et favorise donc la synthèse de nanotubes mono-parois. L'acétylène qui est très efficace, quant à lui, l'augmentation de sa concentration aura tendance à augmenter la production de nanotubes avec de plus en plus de

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

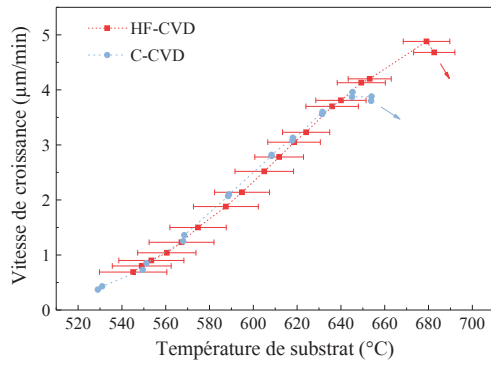
parois (figure IV.18c).

Entre le procédé HF-CVD et C-CVD, la même quantité d'acétylène est injectée. Cependant, le décalage de point de transition observé sur le modèle pour des plus hautes concentrations d'acétylène en surface du substrat, est également constaté pour les croissances en HF-CVD (figure IV.18). Les gaz étant activés à beaucoup plus hautes températures en HF-CVD, de nouvelles réactions et de nouveaux produits peuvent en effet avoir lieu par rapport à la C-CVD. La décomposition à très hautes températures (supérieure à 1 600 °C) ou/et la dissociation des gaz sur les filaments chauds semble avoir le même effet sur la cinétique que si la concentration d'acétylène avait été augmentée. Pour autant, comme le montrent les résultats des analyses MET de la partie IV.2.1, le nombre de parois n'est pas modifié, contrairement au modèle de Futko sur la figure IV.18c. Ce constat est expliqué par la dé-corrélation de la nucléation de la croissance et engendrant une même structure à des températures différentes.

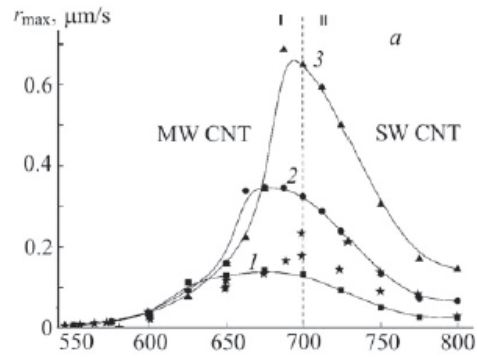
Pour des températures de substrat excédant les 700 °C en HF-CVD, la vitesse ne diminue pas jusqu'à atteindre une valeur nulle comme montré dans le modèle, mais a augmenté comme il a été observé lors d'autres expériences de mesure de vitesse en fonction de la température (réalisé sur un dépôt d'alumine différent), présentées sur la figure IV.19. Les vitesses de croissances ne sont plus reproductibles dans cette gamme de température. La décomposition de l'acétylène à ces températures par filaments chauds peut produire des nouvelles espèces gazeuses beaucoup plus réactives que les espèces produites en C-CVD, permettant ainsi de poursuivre la croissance avec des vitesses plus élevées dans cette gamme de température élevée. Cependant, le régime cinétique a changé et ne suit plus du tout une loi d'Arrhenius. Dans ces conditions, un dépôt de carbone parasite, visible au MEB, peut être observé sur la tête du tapis de nanotubes et même à l'intérieur du tapis dans certains cas (figure IV.20). Une compétition entre la croissance de nanotubes de carbone et de dépôt de carbone parasite par CVD peut être la cause de ce changement de régime.

Les énergies d'activations extraites des données du modèle cinétique [177], sont représentées dans le tableau IV.2. On y retrouve les deux valeurs extrêmes d'énergie d'activation que nous avons mesurés durant cette thèse : 1,84 eV entre 550–600 °C et 0,34 eV entre 625–675 °C pour des nanotubes de 7 nm de diamètre. Peu importe le diamètre (7, 10 ou 15 nm), cet ordre de grandeur de valeur d'énergie d'activation est retrouvé à chaque fois. Si on considère un domaine de température plus grand, les énergies d'activation peuvent être également autour de 1,35 eV, valeur également retrouvée dans la littérature. Ainsi, nous pouvons conclure que les valeurs mesurées comme des énergies d'activation diminuent de 1,84 eV à 0,34 eV lorsque la température augmente de 500 °C à 675 °C. Trois hypothèses sont proposées pour expliquer cette diminution d'énergies d'activation lorsque la température du

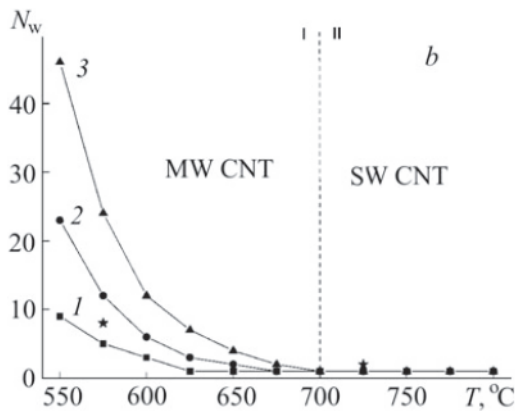
IV.4. DISCUSSION



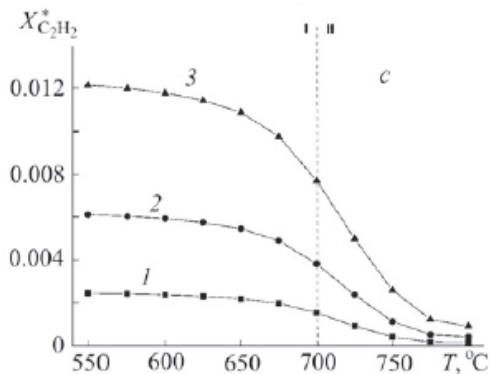
(a) Vitesse de croissance en fonction de la température de substrat obtenue durant cette thèse.



(b) Vitesse maximale de croissance en fonction de la température maximale calculée par Futko *et al.*.



(c) Nombre de parois en fonction de la température maximale du modèle de Futko *et al.*.



(d) Fraction molaire d'acétylène en surface en fonction de la température maximale calculée par Futko *et al.*.

FIGURE IV.18 – Résultats de la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température de substrat obtenus durant cette thèse (a), variation de la vitesse maximale (b), du nombre de parois (c) et de la fraction molaire d'acétylène proche du substrat (d) en fonction de la température maximale à $\chi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2,49 \times 10^{-3}$ (1), $6,21 \times 10^{-3}$ (2), et $12,35 \times 10^{-3}$ (3) calculées par Futko *et al.* en 2005 [177].

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

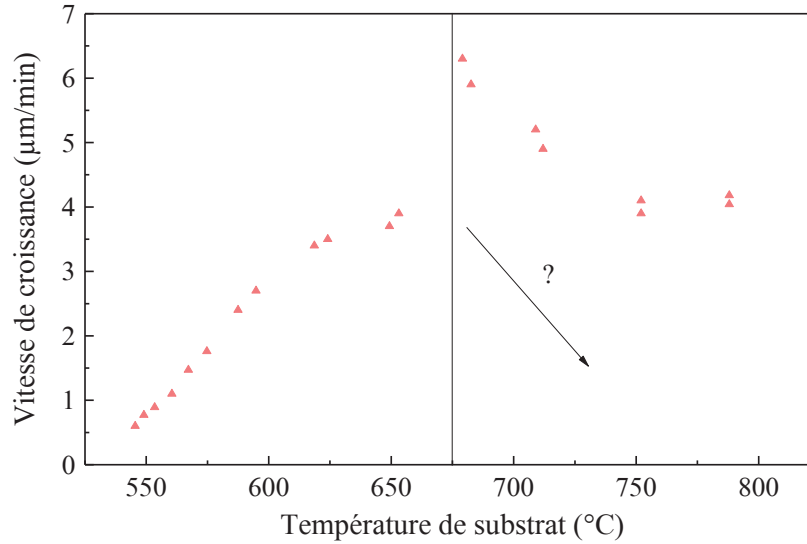


FIGURE IV.19 – Vitesse de croissance en fonction de la température, de 545 $^{\circ}\text{C}$ à 800 $^{\circ}\text{C}$ (sur un dépôt d'alumine différent) en HF-CVD.

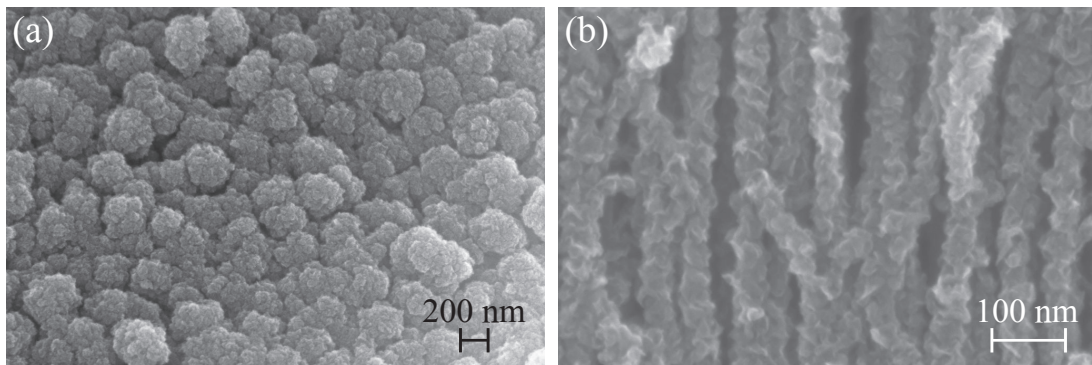


FIGURE IV.20 – Photographies en MEB de tapis de nanotubes de carbone recouvert de carbone parasite pendant des croissances à température supérieure à 700 $^{\circ}\text{C}$ juste sur les têtes en (a) et également sur les *bundles* en (b).

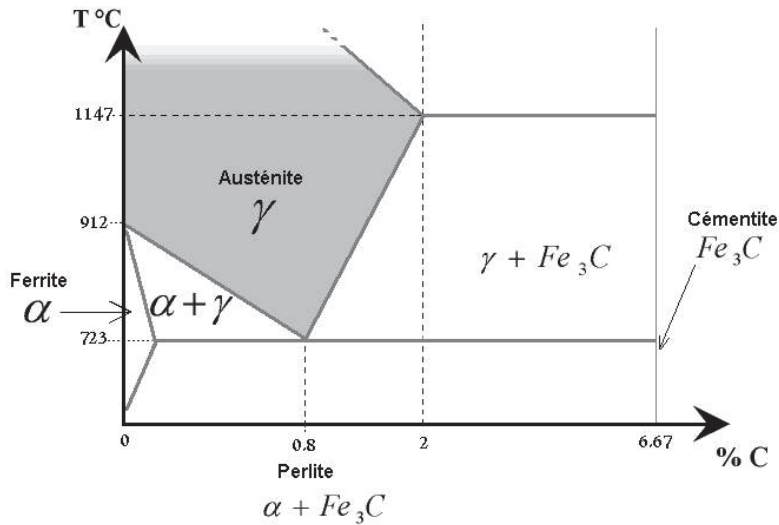


FIGURE IV.21 – Diagramme d'équilibre fer-carbone.

substrat augmente durant la croissance :

1. Changement de phase du fer avec la température, avec une barrière de diffusion du carbone dans le fer γ étant à 1,57 eV et celui du fer α à 0,84 eV ;
2. Changement d'état chimique du fer, de la cémentite à du fer métallique, avec une barrière de diffusion de la cémentite étant entre 1,6 et 1,92 eV ;
3. Changement du mode de diffusion, de la diffusion en volume ($E_a = 0,7-1,5$ eV) à la diffusion en surface ($E_a = 0,2-0,6$ eV).

La première hypothèse est basée sur du fer γ qui devient du α . Cependant, d'après le diagramme d'équilibre du fer-carbone de la figure IV.21, le domaine de stabilité du fer α est à plus basse température que le fer γ . Ces énergies d'activation ne peuvent donc pas être expliquées par un changement entre ces deux phases. Pour la cémentite, elle pourrait donc être à l'origine de l'énergie d'activation à basse température. Des analyses XPS ont donc été réalisées sur le fer après croissances à des températures inférieures à 600 °C pour vérifier cette théorie. Le domaine d'existence de la cémentite est stable à température ambiante, le fer devrait rester sous forme de cémentite après la croissance, même pendant le refroidissement d'après le diagramme de phase fer-carbone de la figure IV.21. Cependant, les résultats de l'analyse XPS ne montrent pas de présence de carbone dans le fer.

La dernière hypothèse peut expliquer le changement d'énergie d'activation. Le carbone à plus basse température diffuse dans le volume de la nanoparticule puis lorsque la température augmente la diffusion devient progressivement plus favorable en surface. Le modèle explique que les mono-parois étaient favorisés par la

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

Diamètre des nanotubes (nm)	Domaine de température (°C)	E_a (eV)
7	550 - 600	1,84
	625 - 675	0,34
10	550 - 600	1,65
	625 - 675	0,34
15	550 - 600	1,95
	625 - 675	0,35
	550 - 675	1,78
	600 - 675	1,35

TABLE IV.2 – Valeurs des énergies d’activation mesurées à partir des données du modèle cinétique de Futko *et al.* en fonction du diamètre des nanotubes de carbone.

production d’espèces gazeuses comme CH_4 , C_2H_4 et C_2H_6 moins réactives que l’acétylène au-delà de 650–700 °C. Nous supposons que la diffusion en volume à basse température favoriserait la croissance de nanotubes multi-parois. La diffusion en surface, quant à elle, favoriserait la croissance de nanotubes mono-parois. Nous supposons également que les gaz produits par la décomposition de l’acétylène ou la dissociation des gaz en radicaux par les filaments chauds, peuvent être plus réactifs et engendrer une augmentation de la vitesse de croissance dans ce domaine de température, au lieu d’une diminution comme en C-CVD. Nous pouvons cependant conclure, qu’ayant les mêmes énergies d’activation en HF-CVD et C-CVD, la diffusion du carbone dans le fer est bien l’étape limitante de la cinétique de croissance entre 550–675 °C. Au delà de 675 °C, le régime cinétique n’est plus le même avec une étape limitante peut-être différente du régime à plus basse température.

IV.5 Conclusion

Par la méthode de croissance pulsée, la structure et la cinétique de croissance de tapis de nanotubes de carbone en C-CVD et HF-CVD ont pu être comparées. Les conditions de nucléation sont à l’origine de la structure du tapis lors de la croissance. Afin qu’elle n’interfèrent pas sur les résultats, elle a été dé-corrélée de la croissance, en étant toujours dans les mêmes conditions. Ainsi cette étude comparative a été seulement sur la croissance du tapis avec des nucléations toujours réalisées dans des mêmes conditions de HF-CVD qui ont été vérifiées reproductibles dans le chapitre III. Les distributions en nombre de parois et en diamètre des nanotubes ont été révélées au MET être les mêmes en C-CVD et en HF-CVD à des températures de substrats différentes. Cependant, les hauteurs de tapis obtenus

IV.5. CONCLUSION

sont généralement 5 voire 10 fois plus élevées qu'en C-CVD. Nous avons remarqué que la cinétique de croissance étaient les mêmes en C-CVD et en HF-CVD mais que les vitesses chutaient plus tôt et plus rapidement en C-CVD. La diminution de la vitesse au cours de la croissance est alors attribuée à la désactivation des nanoparticules catalytiques engendrant la dé-densification du tapis.

Cette désactivation précoce peut être observée au MEB par l'ondulation de faisceaux de nanotubes appelés *bundles* qui est de plus en plus marquée lorsque l'arrêt définitif de croissance du tapis approche. La dé-densification du tapis se fait ainsi progressivement durant la croissance, jusqu'à atteindre une densité minimale engendrant l'arrêt de croissance du tapis.

L'analyse cinétique a permis de montrer également que les vitesses de croissance en fonction de la température de substrat n'avaient pas été modifiées avec les filaments chauds. Les courbes d'Arrhenius ont montré que les filaments chauds permettaient de monter à une température de substrat plus élevée qu'en C-CVD. Nous supposons, à partir des valeurs d'un modèle cinétique (le modèle de Futko), que les réactifs gazeux sont modifiés en filaments chauds engendrant des croissances de tapis de nanotubes à plus hautes températures avec des vitesses de croissances plus élevées qu'en C-CVD. Plusieurs énergies d'activation ont été extraites des courbes d'Arrhenius. Elles diminuent de 1,84 eV à 0,34 eV lorsque la température augmente de 550 °C à 675 °C. Ces énergies d'activation sont en adéquation avec les valeurs de vitesse du modèle de Futko. Le fait d'extraire plusieurs énergies d'activation en fonction de la température permet d'être en accord avec toutes les valeurs d'énergie d'activation déjà trouvées dans la littérature. Ce changement d'énergie d'activation en fonction de la température a permis d'émettre l'hypothèse que dans cette gamme de température nous étions dans une phase de transition du mode de diffusion du carbone dans la nanoparticule de fer. À 550 °C la diffusion est en volume ($E_a = 0,7 - 1,5$ eV) et devient en surface ($E_a = 0,2 - 0,6$ eV) lorsque la température du substrat augmente.

L'augmentation de la température de substrat a donc deux effets significatifs sur la structure et la croissance du tapis. Dans le premier cas, il a été observé par spectroscopie Raman que la qualité structurale était améliorée. Et dans le second cas, l'énergie d'activation était diminuée favorisant peut-être, d'après le modèle de Futko, la croissance de nanotubes mono-parois. Les filaments chauds, quant à eux, permettent d'élargir le domaine de croissance vers des plus hautes températures et de ralentir la désactivation des nanoparticules catalytiques. Grâce à ce nouveau procédé, des tapis de nanotubes de carbone excédant les 1 mm de hauteur ont pu être obtenu, ce qui est 5 à 10 fois plus que les tapis produits en CVD catalytique.

CHAPITRE IV. RÔLE DES FILAMENTS CHAUDS SUR LA CINÉTIQUE
DE CROISSANCE ET LA STRUCTURE DE TAPIS DE NANOTUBES

Chapitre V

Caractérisation électrique de faisceaux de nanotubes de carbone

La structure de bande des nanotubes de carbone s'obtient à partir de celle en deux dimensions du graphène, en la discrétisant en tranche unidimensionnel dans la direction donnée par sa chiralité. Comme vu dans l'état de l'art, cette structure électronique unidimensionnel lui confère en théorie des excellentes propriétés électriques. La conductivité électrique d'un nanotube de carbone métallique devrait être supérieure à celle du cuivre ($5,8 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$) si elles sont comparées à une échelle nanométrique, en atteignant des valeurs de $7 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ pour des nanotubes métalliques mono-parois [179]. Le tapis étant statiquement composé d'un tiers de nanotubes métalliques, il est un candidat idéal pour les applications en micro-électronique ou dans l'énergie. Cependant, les défauts engendrés, durant la croissance ou lors de la mise en œuvre du dispositif expérimental pour la mesure électrique d'un tapis, peuvent dégrader ses propriétés. En effet, contacter tous les tubes pour en extraire une conductivité électrique représentative de l'ensemble du tapis est difficile à mettre en œuvre. Il est commun de dégrader les tapis ou les contacts électriques avec les différents traitements physiques et/ou chimiques utilisés lors du dépôt des électrodes. Le tapis de nanotubes de carbone étant également constitué de multi-parois, contacter toutes les parois peut également compliquer l'estimation exacte de la conductivité électrique du tapis de nanotubes.

Dans ce chapitre est présenté un dispositif expérimental de caractérisation électrique sur des tapis qui ont été réduits à la dimension d'un faisceau de nanotubes de carbone (quelques microns de diamètre). Ce dispositif permet de mesurer des conductivités électriques sur différentes sections de faisceaux afin de vérifier la reproductibilité et la fiabilité des mesures. Afin d'observer le caractère semi-conducteur ou métallique du tapis de nanotubes, les mesures ont également été

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

réalisées à basse température (5 K) et ont été ensuite comparées à celles réalisées dans des conditions ambiantes. Les mesures de résistances linéiques et de résistivités électriques ont été effectuées sur des faisceaux de nanotubes produits en filaments chauds et en C-CVD, dans les mêmes conditions que dans le chapitre IV (pour l'étude cinétique et structurale). Les résultats de cette étude comparative ont permis d'aboutir à un modèle mettant en relation la durée de vie du catalyseur et les différentes valeurs des résistances linéiques.

V.1 Dispositif expérimental et méthodes de mesures

Les mesures électriques d'un ensemble de nanotubes d'un tapis sont peu rapportées dans la littérature. Il est difficile de contacter tous les nanotubes en haut et en bas du tapis sans devoir décoller le tapis de son substrat pour le transférer sur un substrat hôte conducteur [180, 181]. Une méthode alternative est de réaliser une croissance directement sur un substrat conducteur afin d'utiliser ce dernier comme électrode lors des mesures électriques. Cependant, un substrat différent pendant la croissance engendre des conditions de croissances différentes et donc un tapis dont les propriétés intrinsèques ont été modifiées.

Notre méthode a été orientée de manière à réduire le tapis à un faisceau de nanotubes de carbone de façon à pouvoir contacter l'ensemble des tubes du haut en bas. Pour y parvenir, le faisceau est densifié et couché horizontalement sur la surface, avant de déposer dessus des électrodes (figure V.1). Dans ces conditions de mesures, les propriétés intrinsèques des nanotubes sont inchangées, permettant ainsi de comparer les résultats de mesures électriques avec ceux de la cinétique.

V.1.1 Principe

La caractérisation électrique d'un tapis de nanotubes de carbone peut être transversale ou longitudinale par rapport à l'axe des nanotubes de carbone. Le tapis de nanotubes de carbone est plus conducteur dans le sens de l'axe de croissance des nanotubes de carbone. C'est pour cette raison qu'il est important de placer les électrodes de façon à effectuer la mesure entre le bas et le haut des nanotubes de carbone. Les contacts sont donc placés sur la tranche du tapis. Cependant, seuls les nanotubes en surface sont à priori connectés. Il est difficile de savoir quelle proportion de tubes sur l'ensemble de nanotube participe à la conduction électrique lors de la mesure. Dans l'objectif de connecter l'ensemble des nanotubes et de remonter à une valeur de conductivité électrique propre au tapis, la largeur du tapis est ainsi réduite à quelques micromètres. L'analyse n'est plus sur des tapis, mais sur des faisceaux de nanotubes produits sur des plots de catalyseur de

V.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET MÉTHODES DE MESURES

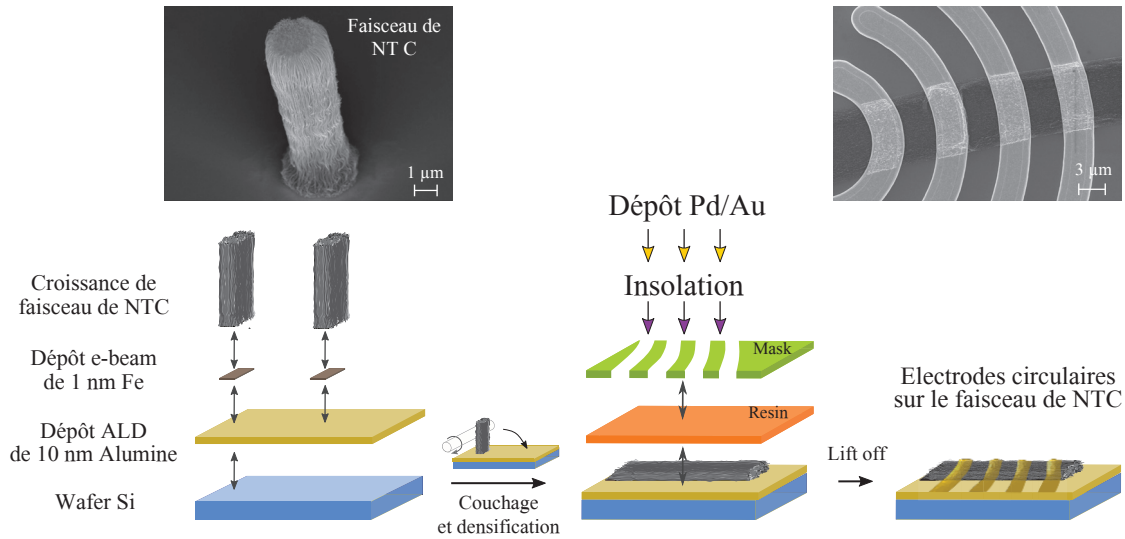


FIGURE V.1 – Schéma et photographies en MEB des différentes étapes de la conception du dispositif électrique : de la croissance sur plots de catalyseur et le couchage des faisceaux, au dépôt d'électrodes circulaires Pd/Au par lithographie optique.

superficie pouvant varier de $9\ \mu\text{m}^2$ à $60\ \mu\text{m}^2$. Ces différentes surfaces de catalyseurs permettront d'obtenir des faisceaux de différents diamètres de même densité de nanotubes. Un rapport entre les mesures électriques et le diamètre du faisceau pourra être effectué si le dispositif expérimental de mesures électriques est fiable et reproductible. À partir de ces observations, il sera possible de déterminer si les contacts font participer seulement les nanotubes en surface ou également en volume et de remonter à une conductivité électrique.

V.1.2 Réalisation du dispositif expérimental

Sur une même puce de silicium et de 10 nm d'alumine, 1 nm de fer a été déposé par dépôt e-beam sous forme de plot rectangulaire (comme il est représenté sur la figure V.1) ayant 4 tailles différentes (figure V.2) :

- $3 \times 3\ \mu\text{m}^2$
- $10 \times 3\ \mu\text{m}^2$
- $3 \times 6\ \mu\text{m}^2$
- $10 \times 6\ \mu\text{m}^2$

Ces motifs sont répétés 144 fois sur une même puce afin de pouvoir faire plusieurs mesures sur une même croissance, ce qui fait au total 576 faisceaux de 4 tailles différents après croissance. La longueur des faisceaux font généralement entre 50

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

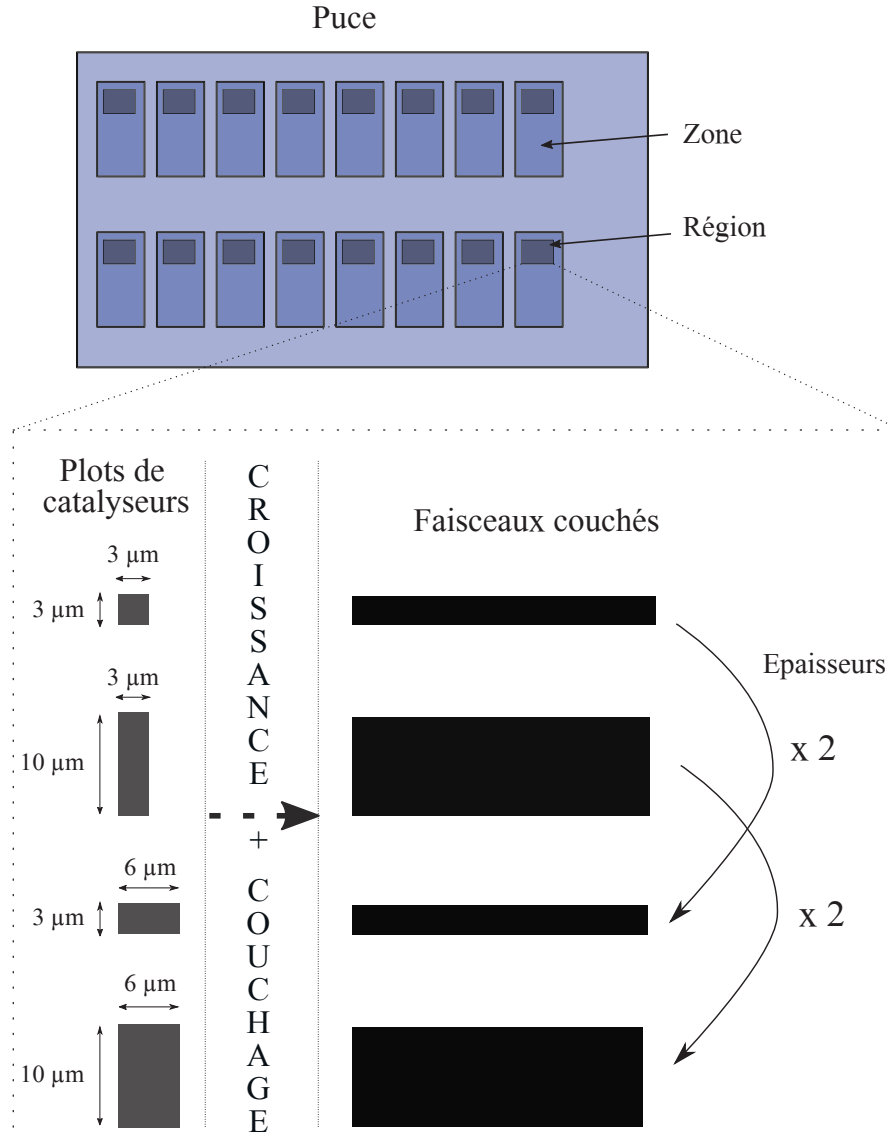


FIGURE V.2 – Schéma du dispositif expérimental : une puce divisée en zone et en région. Sur chaque région, 4 surfaces différentes de plots de catalyseur (en μm) de largeur de $3\ \mu\text{m}$ ou $10\ \mu\text{m}$ et de longueur de $3\ \mu\text{m}$ ou $6\ \mu\text{m}$ et les différentes surfaces correspondantes des faisceaux, une fois couchés.

V.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET MÉTHODES DE MESURES

et 100 μm de haut en fonction des conditions de croissance. C'est la taille idéale pour qu'ils puissent être couchés. Le couchage se fait mécaniquement à l'aide d'un rouleau de façon similaire aux travaux de Tawfick *et al.* [182]. Les faisceaux sont baignés préalablement dans de l'isopropanol pour faciliter le couchage et par la même occasion, ils sont également densifiés. La puce est séchée sous azote immédiatement après le passage du rouleau sur les faisceaux. Les faisceaux restent attachés aux plots de catalyseur, facilitant leur localisation.

Le couchage des faisceaux est dans une direction privilégiée et entraîne des faisceaux couchés plus au moins dans le même sens. Des électrodes circulaires permettent d'augmenter la probabilité de contacter un faisceau par rapport au plot de catalyseur. Par lithographie optique, quatre électrodes circulaires peuvent ainsi être déposées sur les faisceaux de nanotubes comme il est montré sur la figure V.1. Une résine photo-sensible est au préalable déposée finement sur la puce. Puis à l'aide d'un masque, la zone de dépôt des électrodes est réalisée par insolation de la résine photo-sensible. Au dépôt d'or est ajouté du palladium qui a comme vertu de très bien mouiller le carbone [183]. Le dépôt Pd/Au est appliqué sur la puce par évaporation directionnelle. Le Pd/Au en surplus sur le reste de résine est retiré par *lift-off* pour ne laisser que les 4 électrodes sur chaque faisceau comme il est montré sur les figure V.3 et V.4.

Les figures V.3 et V.2 montrent des schémas et des photographies des faisceaux densifiés, couchés et aplatis sous 4 électrodes (de quatre diamètres différents). Les quatre sections de faisceaux ont en commun soit une même largeur soit une même épaisseur. Sur les 4 modèles, deux faisceaux avec une même largeur, ont une différence en épaisseur de facteur 2 (figure V.2). Ce facteur est important parce qu'il va permettre d'identifier si les contacts sont seulement en surface ou au contraire s'ils connectent l'ensemble des tubes du faisceau. Ces différents faisceaux provenant des 4 surfaces de plots de catalyseur différents (9, 18 , 30 et 60 μm^2) sont montrés sur les photographies MEB de la figureV.3.

V.1.3 Mesures des résistances et méthode TLM (*Transfer length method*)

La caractérisation électrique durant cette thèse a été réalisée à l'aide de deux pointes métalliques à travers lesquelles était injecté un courant électrique. Ces deux pointes au contact de deux électrodes, comme représenté sur la figure V.4, permettent d'obtenir l'intensité du courant en fonction de la tension que l'on trace sur une courbe I-V (figureV.5). La loi d'Ohm (equation V.1) permet de remonter à une valeur de résistance à partir de l'intensité I mesurée en fonction de la tension U imposée entre les deux électrodes. Les courbes I-V enregistrées étaient systématiquement linéaires, attestant ainsi de la bonne qualité des contacts réalisés avec

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

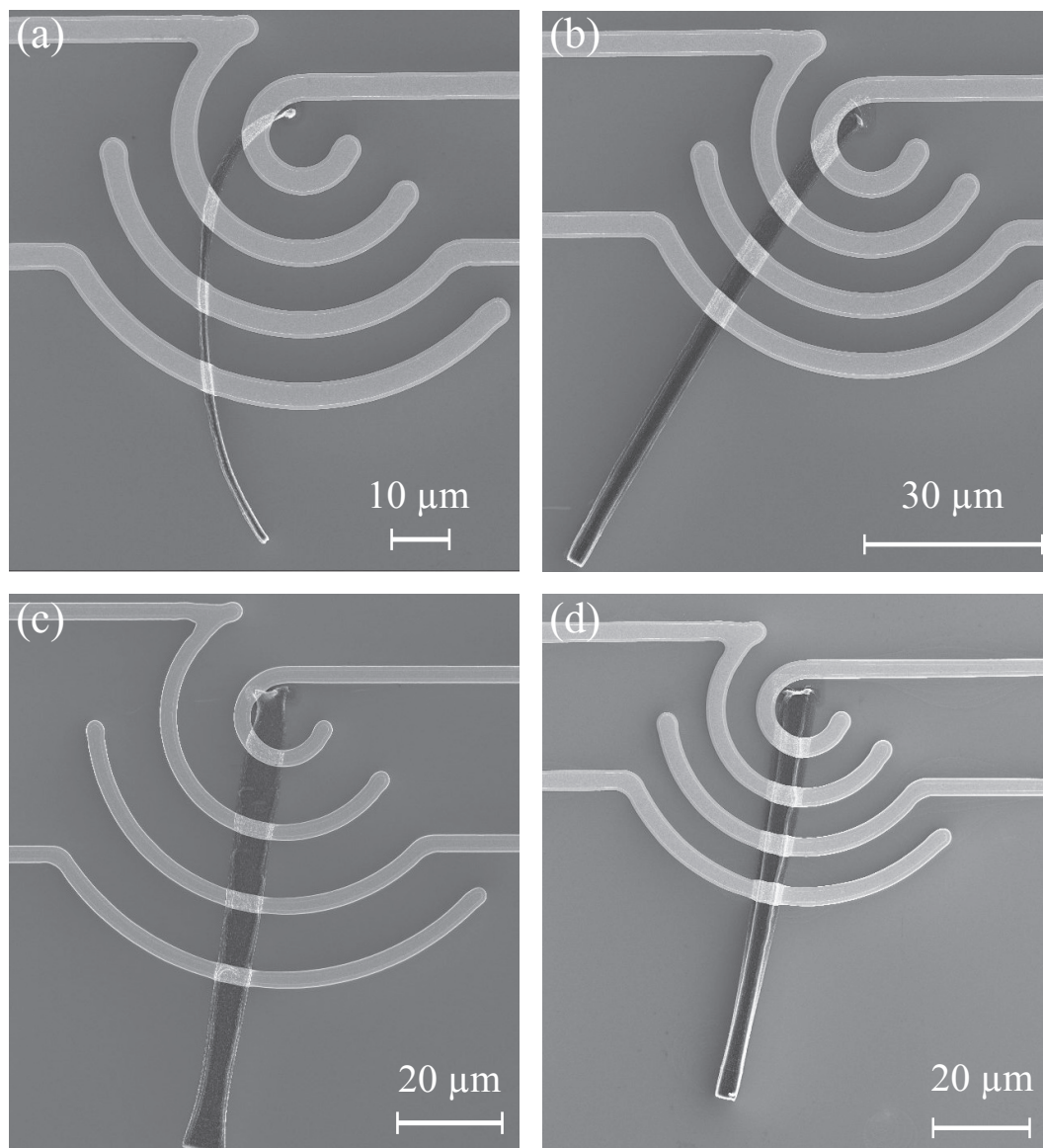


FIGURE V.3 – Photographies en MEB des quatre électrodes circulaires déposées sur les faisceaux couchés et qui ont poussé sur des plots de catalyseur de surface de 9 (a), 18 (b), 30 (c) et 60 μm^2 (d).

V.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET MÉTHODES DE MESURES

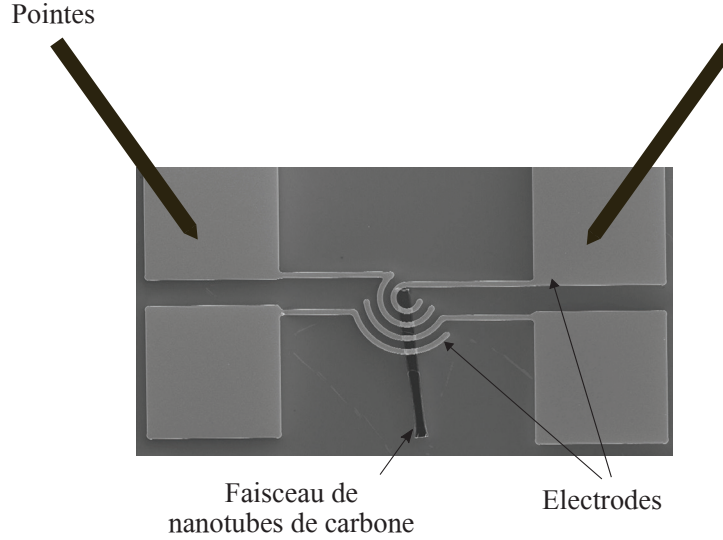


FIGURE V.4 – Photographie en MEB du dispositif expérimental localisé sur un faisceau de nanotubes de carbone couché avec les électrodes circulaires reliées au 4 plots métalliques permettant de mesurer la résistance entre deux pointes.

le palladium. La résistance R est obtenue en lisant le coefficient directeur de la courbe I-V.

$$R_{mes.} = \frac{U}{I} \quad (V.1)$$

Le régime de transport des électrons dans les nanotubes dépend du parcours moyen λ des électrons et de la longueur du nanotube. Dans la littérature, le libre parcours moyen des électrons a été mesuré et calculé à partir de modèle et se révèle être inférieur à 100 nm [184][185]. Lorsque le parcours moyen est plus faible que la longueur du nanotube alors le transport n'est plus balistique, mais diffusif. La résistance mesurée $R_{mes.}$ peut alors s'écrire :

$$R_{mes.} = Rc + R \quad (V.2)$$

avec

$$R = \rho \times \frac{L}{S} \quad (V.3)$$

et

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (V.4)$$

La résistance R augmente donc linéairement avec la longueur du faisceau mesurée comme représentée sur la figure V.6. Le coefficient directeur de cette fonction linéaire permet d'obtenir une résistance linéique, $\frac{R}{L}$ qui est proportionnelle à la

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

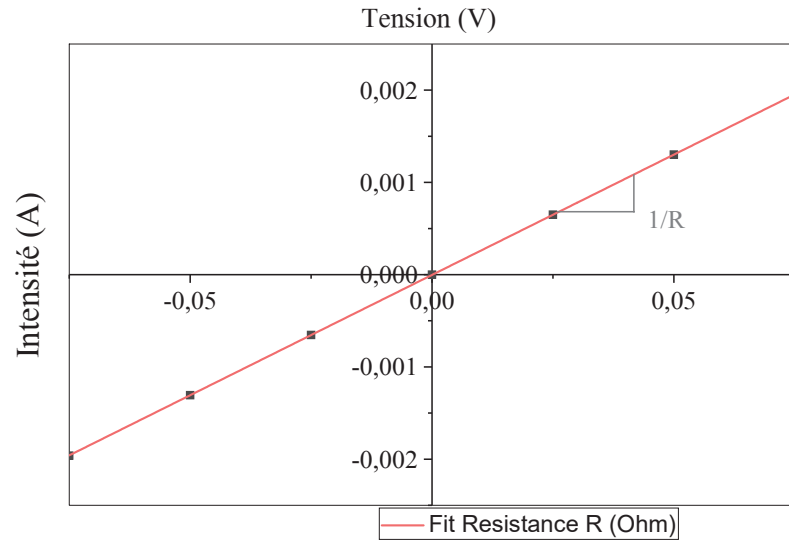


FIGURE V.5 – Exemple de courbe I-V obtenue afin de mesurer une résistance (en Ohm) d'une zone du faisceau comprise entre deux électrodes.

résistivité ρ du faisceau. Elle permet de remonter à la conductivité électrique σ si la surface S de la section du matériau est connue, à partir des équations V.3 et V.4. Cette technique de mesure est appelée la méthode TLM (*Transfer length method*).

La résistance mesurée par la courbe I-V prend également en compte les résistances de contact R_c entre les deux électrodes et les nanotubes de carbone. Le contact de la pointe et la couche d'or étant inférieure à 1 Ohm dans notre cas, elle est considérée comme négligeable. La résistance mesurée est en réalité la somme des résistances de contact et de la résistance du faisceau de nanotubes comme indiqué sur l'équation V.5. La somme des deux résistances de contact, $2R_c$, peut être lue sur l'ordonnée du graphe de la résistance en fonction de la longueur, lorsque L vaut zéro (figure V.6).

$$R_{mes} = 2R_c + \frac{R}{L} \times L \quad (\text{V.5})$$

Afin de mesurer des résistances à différentes longueurs de faisceaux, l'espace-ment des électrodes varie d'un faisceau à un autre dans une région de la puce (figure V.2). Pour une même surface de catalyseur, le motif est répété 9 fois par région, donnant ainsi 9 faisceaux de même hauteur et diamètre. Sur ces 9 faisceaux couchés, 9 jeux de 4 électrodes sont déposés. D'un faisceau à un autre, les espaces ont été élargis de 1 μm . Du premier au neuvième faisceau, les électrodes sont donc

V.2. CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE PRODUITS EN HF-CVD

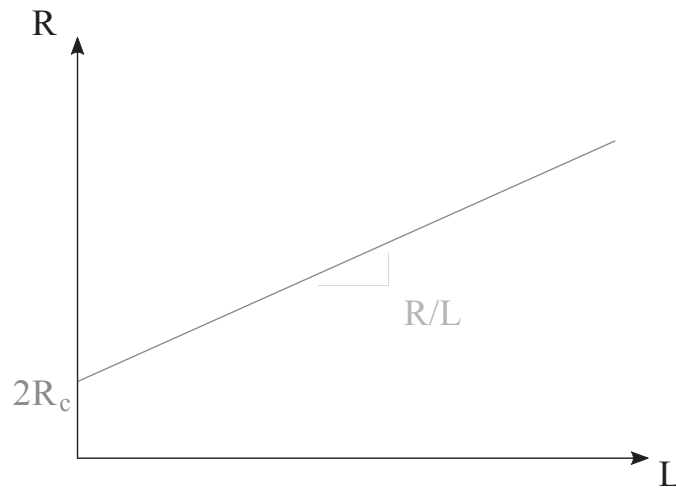


FIGURE V.6 – Schéma de la dépendance linéaire de la résistance avec la longueur de faisceau mesurée L par la méthode TLM. La résistance de contact peut être lue sur l'ordonnée à $L = 0$.

espacées de 2 à 10 μm . La figure V.7 montre une ligne de 9 faisceaux de même section mais avec un espacement d'électrode qui augmente d'un motif à un autre de 1 μm , allant de la gauche à la droite. Nous obtenons 4 lignes correspondant aux 4 sections de faisceaux différentes et de 9 motifs d'électrodes avec un espacement différent. Sur une même puce, ces lignes sont reproduites 16 fois.

L'avantage des 4 électrodes, est de pouvoir mesurer une résistance sur trois zones différentes d'un même faisceau. Durant une même croissance, la reproductibilité des mesures peut ainsi être vérifiée au sein d'un même faisceau en plus de la comparaison entre les autres faisceaux de même section.

V.2 Caractérisations électriques de faisceaux de nanotubes de carbone produits en HF-CVD

Dans cette partie du chapitre, la fiabilité et la reproductibilité des mesures électriques des faisceaux de nanotubes de carbone sont testées. Dans les chapitres précédents, il a été vérifié que la condition de croissance en présence de filaments chauds était reproductible en terme de cinétique, de structure et même de nucléation. Ces observations sont seulement vérifiées si la température de substrat est inférieure à 675 $^{\circ}\text{C}$ et que l'état du substrat, tel le dépôt d'alumine, est exactement le même d'une croissance à une autre. Une condition de filaments chauds (la condition standard du chapitre III a été étudiée afin de vérifier la reproductibilité des mesures électriques entre et sur un même faisceau. Après avoir vérifié la fiabilité

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

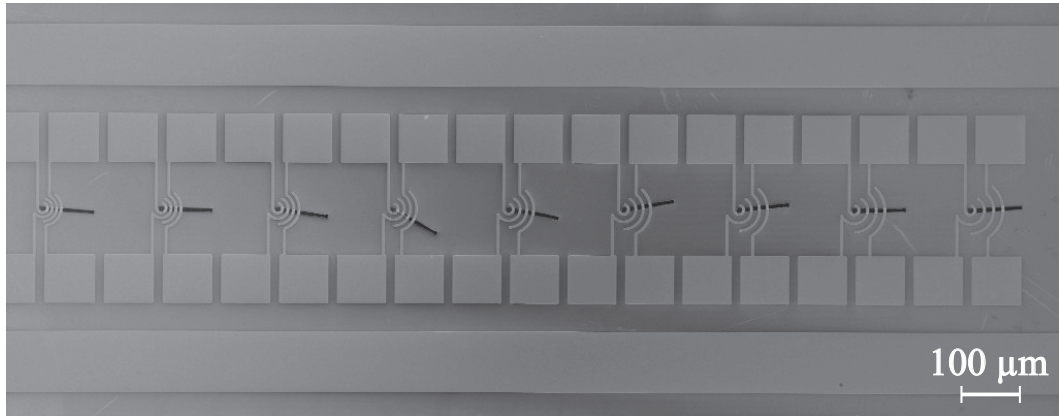


FIGURE V.7 – Photographie MEB du dispositif expérimental focalisé sur une dimension de surface de plots de catalyseur. La distance entre les quatre électrodes s'élargit de la gauche vers la droite afin de pouvoir réaliser un TLM.

de ce dispositif, des valeurs de résistivités électriques ont été estimées ainsi que le caractère métallique ou semi-conducteur du faisceau.

V.2.1 Reproductibilité des mesures

La condition de croissance à 500 °C de température de consigne et à 600 W de filaments (décrite dans le chapitre III) est répétée quatre fois, engendrant 4 puces différentes de même conditions de croissance. Les différences entre les 4 puces testées sont soit les conditions de dépôt des électrodes (épaisseur et angle différent), la durée de croissance (15 à 24 min) soit la croissance si elle a été pulsée ou non. L'impact de ces paramètres sur la résistance linéique et la résistance de contact est ainsi étudié en détails dans cette partie.

V.2.1.1 Approche expérimentale

Quatre puces de même condition de croissance en HF-CVD ont été caractérisées. Afin de les distinguer, elles sont nommées 1, 2, 3 et 4 en rapport avec l'ordre chronologique de la réalisation de leur croissance. Les différents critères qui les différencient, en plus de leur ordre chronologique de croissance, sont indiqués et détaillés dans le tableau V.1. Les temps de croissance sont très proches pour les quatre puces. La n° 1 et n° 3 sont à 15 min tandis que la n° 2 et n° 4 sont à 20 et 24 min respectivement. La différence est surtout par rapport à l'épaisseur ou l'angle de dépôt des électrodes sur les faisceaux. Le dépôt est de 40 nm de Pd et 150 nm de Au. C'est le cas pour les puces des croissances n° 1, n° 2 et n° 3.

Afin d'améliorer les contacts avec le faisceau de nanotubes, l'épaisseur du dépôt

V.2. CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE PRODUITS EN HF-CVD

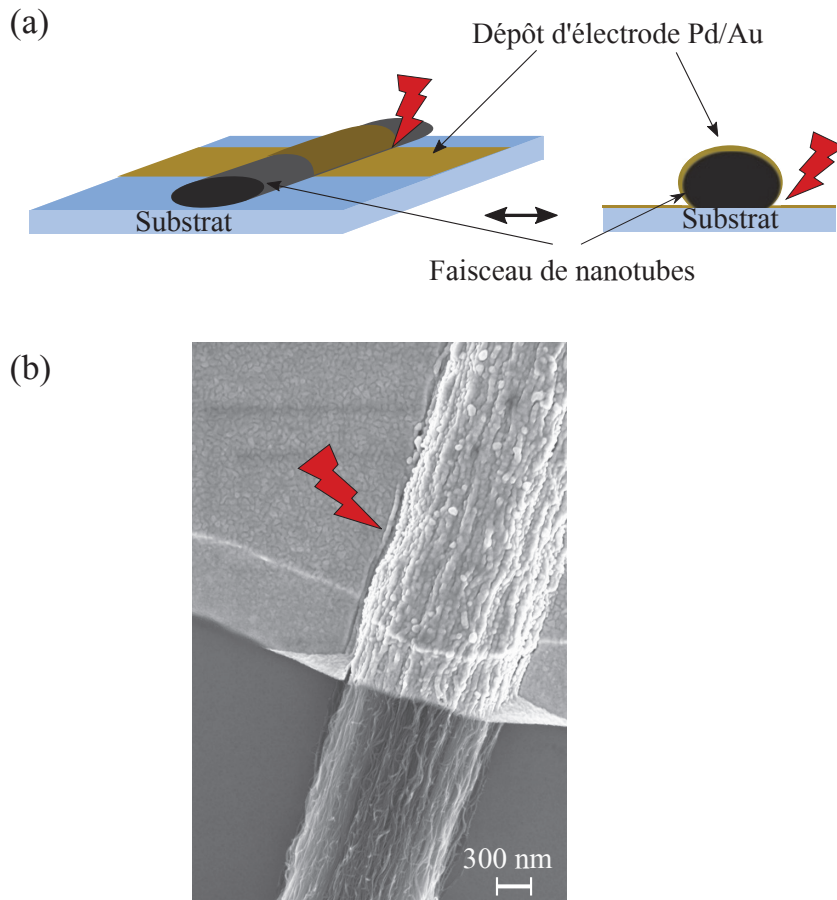


FIGURE V.8 – Schéma du dépôt d'électrode Pd/Au sur le faisceau en (a) et une photographie au MEB en (b). Risque d'un dépôt Pd/Au non uniforme par effet d'ombrage à la jonction entre le substrat et le faisceau.

d'or est augmentée de 150 nm à 200 nm pour la croissance n° 4. Le dépôt peut ne pas être homogène sur le côté du faisceau à cause de l'angle formé entre le faisceau, le substrat et la directionnalité du dépôt Pd/Au. Par effet d'ombrage, le dépôt peut être plus fin, contactant moins bien toute la surface du faisceau, comme il est représenté sur la figure V.8. Une cassure peut être observée en MEB engendrant des mauvais contacts et empêchant même le passage du courant lors de la mesure. C'est pour cette raison qu'un deuxième dépôt a été réalisé sur la puce n° 3 avec cette fois-ci un angle de 15° pour limiter cet effet d'ombrage. Le dépôt de la puce n° 4 a été effectué directement avec une couche de Pd/Au plus épaisse (200 nm) et avec un angle de 20° . Toutes ces informations sont récapitulées dans le tableau V.1.

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

Critères	Puces			
	1	2	3	4
Durée de croissance	15 min	20 min	15 min	24 min
Pulsée	non	non	non	×8
Épaisseur de dépôt du Pd/Au	40/150 nm	40/150 nm	40/150 nm(×2)	40/200 nm
Angle de dépôt du Pd/au	0°	0°	0° + 15°	20°

TABLE V.1 – Différents critères des puces de croissances HF-CVD 1, 2, 3 et 4, à même température de consigne et de puissance filaments.

V.2.1.2 Résultats

La figure V.9 montre un graphe typique obtenu lors de la campagne de mesures de résistance en fonction de la longueur entre deux électrodes. Sur cette figure sont représentées toutes les résistances mesurées sur les neufs faisceaux de surface de catalyseur de $30 \mu\text{m}^2$. La valeur de la longueur du faisceau est une moyenne de plusieurs valeurs. La barre d'erreur est l'écart-type de toutes ces valeurs. Si le faisceau est de biais par rapport aux électrodes circulaires, la distance entre deux électrodes varie d'un bord à un autre du faisceau, engendrant une barre d'erreur plus grande. Pour chaque taille de faisceau, le nombre de mesures possibles fluctue. Il y a plus de chances de pouvoir connecter et obtenir une valeur de résistance cohérente avec les autres sur des faisceaux peu épais, c'est à dire des faisceaux de largeur de $3 \mu\text{m}$ (cas pour 9 et $30 \mu\text{m}^2$ de surface de catalyseur) au lieu de $6 \mu\text{m}$ (cas pour 18 et $60 \mu\text{m}^2$ de surface de catalyseur). Ces différences d'épaisseur entre les faisceaux expliquent pourquoi nous n'avons pas pu comparer toutes les résistances linéiques en fonction de toutes les tailles de faisceaux des 4 puces sur le tableau V.2.

Les résistances linéiques ont dans un premier temps été mesurées par zone de la puce schématisée sur figure V.2. Les faisceaux les plus étudiés ont été sur la puce n° 2. Les résultats de chaque résistance linéique obtenue en fonction des zones de la puce et de la taille du faisceau sont en annexe B.1. La résistance linéique comparée par zone est souvent du même ordre de grandeur, c'est à dire comprise entre 22 et $27 \Omega \mu\text{m}^{-1}$. Il est possible de trouver des valeurs plus exotiques de résistance linéique ($38 \Omega \mu\text{m}^{-1}$ par exemple) par rapport à cette tendance. Dans ce cas de figure, les valeurs sont exotiques pour les quatre diamètres de faisceau et sont cantonnées à une seule zone, souvent celle en bordure de puce. Ces zones sont alors évitées pour estimer des valeurs de résistances linéiques.

V.2. CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE PRODUITS EN HF-CVD

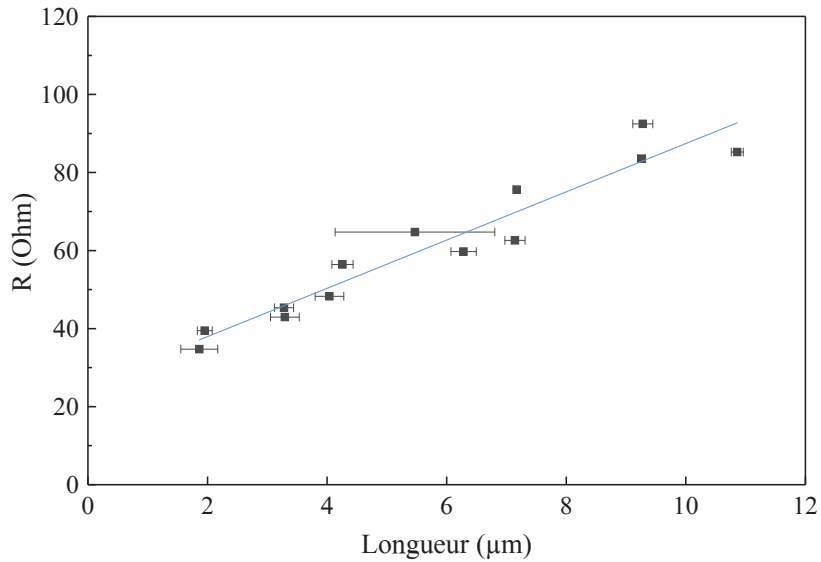


FIGURE V.9 – Variation de la résistance avec l'augmentation de la longueur entre deux électrodes d'un faisceau de même diamètre. Exemple de la puce n° 3 d'une surface de catalyseur de $30 \mu\text{m}^2$.

Surface du catalyseur (μm^2)	R/L ($\Omega \mu\text{m}^{-1}$)			
	1	2	3	4 (pulsée)
9	$24,3 \pm 1,0$	$26,6 \pm 2,2$	$20,8 \pm 1,8$	$26,7 \pm 0,8$
18	—	$13,1 \pm 0,5$	$10,8 \pm 0,3$	$10,7 \pm 0,6$
30	$6,9 \pm 1,4$	$7,6 \pm 0,5$	$6,2 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,4$
60	—	$3,7 \pm 0,8$	—	$4,8 \pm 0,2$

TABLE V.2 – Valeurs des résistances linéiques R/L obtenues pour chaque puce (1, 2, 3 et 4) en fonction de la taille du faisceau (proportionnelle à la surface du catalyseur).

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

Dans le tableau V.2, sont indiquées les résistances linéiques, R/L , les plus représentatives de chaque puce en fonction de la surface initiale du plot de catalyseur. En effet, les faisceaux n'ont pas une forme circulaire et n'ayant pas de technique de caractérisation assez précise pour mesurer la section des faisceaux, la comparaison en fonction de la section des faisceaux est plus compliquée. Nous émettons l'hypothèse que la densité surfacique des tubes est la même pour chaque plot et que la section du faisceau est donc proportionnelle à la surface du plot de catalyseur. De ce fait, la comparaison se fait alors par rapport à la surface du plot de catalyseur qui est, quant à elle, connue. De ce tableau, nous pouvons voir que les résistances linéiques varient de :

- de 20,76 à 26,63 $\Omega \mu\text{m}^{-1}$ pour une surface de catalyseur de 9 μm^2 ;
- de 10,74 à 13,06 $\Omega \mu\text{m}^{-1}$ pour une surface de catalyseur de 18 μm^2 ;
- de 6,13 à 7,58 $\Omega \mu\text{m}^{-1}$ pour une surface de catalyseur de 30 μm^2 ;
- de 3,65 à 4,83 $\Omega \mu\text{m}^{-1}$ pour une surface de catalyseur de 60 μm^2 .

Nous constatons, au premier abord, que la résistance linéique est inversement proportionnelle à la surface du plot de catalyseur. Si nous traçons la résistance en fonction de $1/S_{cat.}$ alors nous observons une droite qui tend vers zéro lorsque la surface du catalyseur augmente (figure V.10). À 60 μm^2 de surface de catalyseur, les valeurs sont légèrement supérieures à celles attendues. Cette différence peut être liée :

- aux mêmes variations relatives que nous pouvons voir pour les autres surfaces de plot de catalyseur ;
- à l'épaisseur du faisceau qui est trop importante et qui empêche la connexion de tous les nanotubes du faisceau ;
- aux faisceaux qui ne sont pas inversement proportionnels à la surface du plot mais à la surface connectée du faisceau. Dans ce cas de figure, nous avons remarqué que la résistance linéique peut également être inversement proportionnelle à la largeur de faisceau connecté.

Les faisceaux, une fois aplatis après couchage ont quasiment une même largeur pour les deux surfaces de plots de catalyseur (30 μm^2 et 60 μm^2), seulement l'épaisseur du faisceau change.

Les résistances de contact $R_{contact}$ ($R_{contact} = 2Rc$) sont également étudiées et sont répertoriées dans le tableau V.3. La valeur de la résistance de contact diminue lorsque la surface du matériau connecté augmente (figure V.11). Comme pour les résistances linéiques, les résistances de contact des surfaces de plots de catalyseurs de 9 à 30 μm^2 , ont également tendance à être inversement proportionnel à la surface du plot de catalyseur. Cependant, il n'y pas de rapport de proportionnalité des résistance de contact entre la surface du plot de 60 μm^2 et les autres surfaces.

V.2. CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE PRODUITS EN HF-CVD

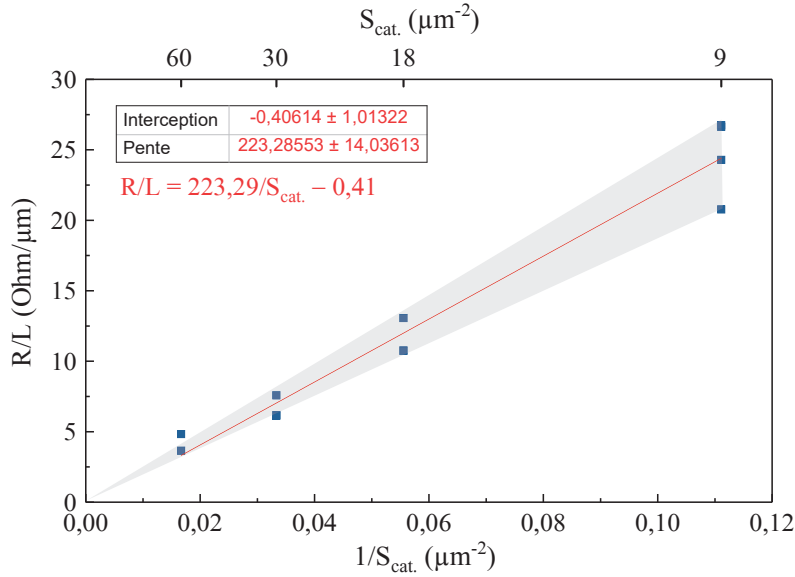


FIGURE V.10 – Augmentation de la résistance linéique inversement proportionnelle à la surface de plot de catalyseur.

Les résistances de contact entre les faisceaux de plots de catalyseur de $30 \mu\text{m}^2$ et $60 \mu\text{m}^2$ sont très proches. Nous pouvons émettre les mêmes hypothèses que pour les résistances linéiques. Si les résistances de contact évoluent en fonction de la densité de tubes connectés, dans ce cas là, tous les tubes ne sont pas connectés pour les faisceaux les plus volumineux (ceux sur $60 \mu\text{m}^2$ de plot de catalyseurs) ce qui explique que la résistance de contact n'a pas doublé entre ces deux sections de faisceaux (figure V.11) et que la résistance linéique soit légèrement plus élevée. C'est également possible que la résistance de contact soit seulement dépendante de la surface qu'elle connecte avec des résistances de contact très proches (20 à 30Ω) pour $30 \mu\text{m}^2$ et $60 \mu\text{m}^2$. Pour les autres surfaces de plots de catalyseur, la proportion est la même si les faisceaux sont connectés seulement en surface ou non.

Pour conclure sur la connexion de tous les nanotubes dans un faisceau, deux motifs différents de mêmes surfaces de catalyseur permettraient d'avoir une même densité de nanotubes mais une surface de connexion différente (annexe B.2). Pour la suite nous supposons que les faisceaux sur $60 \mu\text{m}^2$ de surface de catalyseur sont trop épais et que nous contactons tous les nanotubes pour les autres sections de faisceau avec $R/L = A/S_{cat.}$, A est une constante.

Ces résistances linéiques et résistances de contact ont été comparées également au sein d'un même faisceau. Grâce aux 4 électrodes circulaires, 3 différentes zones du faisceau nommées « bas », « centre » et « haut » ont pu être sondées

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

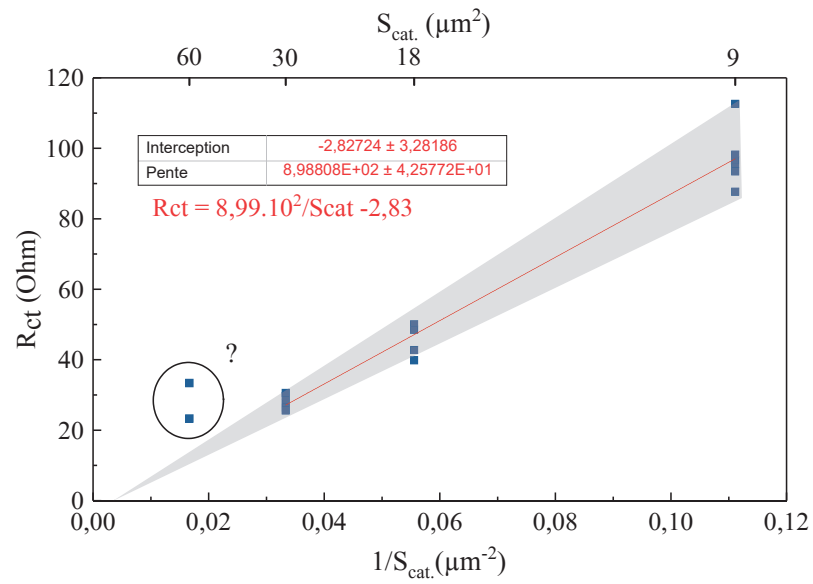


FIGURE V.11 – Variation des résistances de contact R_{ct} en fonction de la surface des plots du catalyseur.

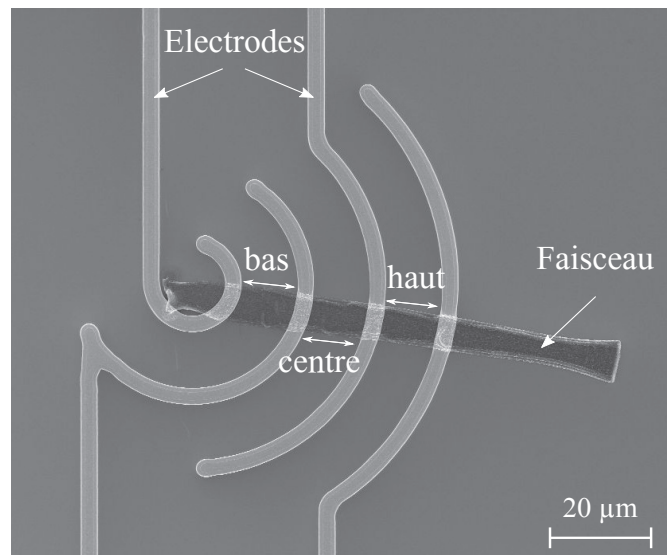


FIGURE V.12 – Photographie MEB des trois zones du faisceau : « haut », « centre » et « bas du faisceau ».

V.2. CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE PRODUITS EN HF-CVD

(figure V.12). Les valeurs de résistances linéiques et de résistances de contact en fonction des zones sur le faisceau et par surface de plot de catalyseur ont été référencées dans le tableau V.4. Globalement, les mêmes variations de valeurs sont retrouvées entre le haut et le bas du faisceau que sur l'ensemble d'une puce ou entre plusieurs puces. Il est possible que ces variations de valeurs de résistances linéiques dépendent de la zone sondée sur le faisceau. La petite marge d'erreur retrouvée entre les différentes puces ou sur une même puce étant comparable à celle sur un même faisceau, il se peut donc que les valeurs de résistances linéiques soient dépendantes de la zone de mesure sur le faisceau. Les faisceaux lors du couchage n'ont pas tous la même position par rapport aux électrodes. Les zones sondées sur le faisceau ne sont donc pas toutes exactement les mêmes. C'est également le cas si le faisceau n'a pas la même longueur par des croissances plus longues (cas des croissances n° 2 et n° 4). La petite différence de valeur observée pour les résistances linéiques d'une puce à une autre ou même au sein d'une même puce peut être expliquée par la légère évolution de résistance linéique du haut en bas d'un faisceau. C'est ce que nous vérifierons plus loin dans ce chapitre lors des mesures de faisceaux produits en C-CVD.

Ces premières observations montrent que malgré les différences qu'il y a entre les différentes puces, nous retrouvons globalement des résultats de résistances linéiques et de résistances de contact très similaires. Multiplier le nombre de mesure, nous a permis d'estimer une marge d'erreur et le degré de fiabilité de nos résultats. Les gros faisceaux ne nous permettent pas d'observer de véritable différence s'il y en a. Les résistances de contact sont dans le même ordre de grandeur si nous prenons en compte la marge d'erreur. Il n'y a pas d'effet flagrant de l'épaisseur du dépôt d'électrode, ni de son angle de dépôt. La croissance pulsée ne semble pas non plus modifier considérablement les propriétés électriques du faisceau. N'ayant trouvé aucun écart avec le caractère linéaire de la résistance, le parcours moyen est sûrement bien plus faible que la longueur mesurée. Les pulses étant tous les 10 microns n'interfèrent ainsi pas sur le transport des électrons dans les nanotubes du tapis.

Nous avons également vu que la résistance linéique variait de la même manière le long d'un faisceau de nanotubes que sur l'ensemble des faisceaux mesurés intra- et inter-puces. Nous concluons que les puces peuvent être comparées entre elles. L'identification d'une marge d'erreur permet de se rendre compte de la fiabilité des résultats avec une autre croissance et de mieux jauger des différences s'il en existe.

V.2.2 Estimation des résistivités

Les sections des faisceaux de nanotubes de carbone sont difficiles à estimer. La section du faisceau de nanotubes n'a pas toujours une forme circulaire. En mesu-

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

Surface du catalyseur (μm^2)	R_{contact} (Ω)			
	1	2	3	4 (pulsée)
9	$69,3 \pm 11,0$	$96,6 \pm 15,9$	$87,7 \pm 14,6$	$93,4 \pm 5,3$
18	–	$42,7 \pm 6,5$	$39,8 \pm 4,0$	$48,5 \pm 5,0$
30	$20,3 \pm 9,8$	$26,4 \pm 3,2$	$25,6 \pm 3,4$	$30,6 \pm 2,7$
60	–	$33,4 \pm 4,8$	–	$23,3 \pm 2,3$

TABLE V.3 – Valeurs des résistances de contact obtenues pour chaque puce (1, 2, 3 et 4) en fonction de la taille du faisceau (proportionnel à la surface du catalyseur).

Surface du catalyseur (μm^2)	Zone du faisceau	R/L ($\Omega \mu\text{m}^{-1}$)	R_{contact} (Ω)
9	Bas	27,81	98,2
	Centre	23,17	112,6
	Haut	24,37	95,5
18	Bas	12,13	85,3
	Centre	11,25	48,6
	Haut	9,75	50,0
30	Bas	-	-
	Centre	6,36	29,7
	Haut	6,11	27,6
60	Bas	4,63	30,5
	Centre	4,93	24,5
	Haut	3,93	26,4

TABLE V.4 – Valeurs des résistances linéiques R/L et résistances de contact R_{contact} des conditions de croissance de HF-CVD à température de consigne de 500 °C, de la puce n° 4.

V.2. CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE PRODUITS EN HF-CVD

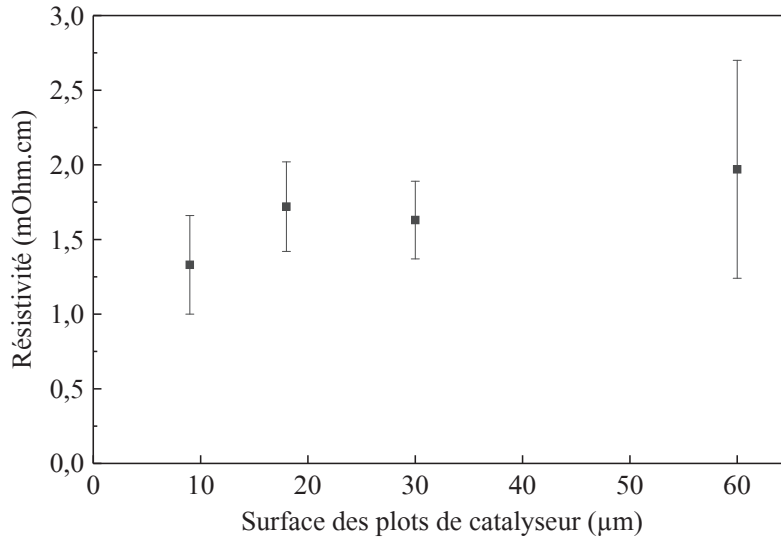


FIGURE V.13 – Estimation de la résistivité des faisceaux de nanotubes de carbone en fonction de la surface initiale du plot de catalyseur.

rant la largeur des faisceaux au microscope optique et l'épaisseur avec un profilomètre (α -step), une section de faisceau a pu être grossièrement estimée à partir du produit de la largeur et l'épaisseur mesurées du faisceau densifié et couché. Le tableau V.5 référence les valeurs de sections utilisées pour calculer la résistivité des faisceaux.

Les résistivités électriques des quatre différentes surfaces de plot de catalyseur ont été estimées de l'équation V.3, en exploitant les valeurs de résistances linéiques des quatre puces et celles des sections mesurées. Les valeurs de résistivité des différentes sections de faisceaux sont représentées sur la figure V.13 en fonction de la surface initiale du plot de catalyseur. La marge d'erreur est beaucoup plus grande

Surface du plot de catalyseur μm^2	Section mesurée μm^2
9	$0,55 \pm 0,07$
18	$1,44 \pm 1,50$
30	$2,37 \pm 0,13$
60	$4,5 \pm 1,1$

TABLE V.5 – Valeurs mesurées des sections des faisceaux par surface initiale de plots de catalyseur.

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

sur le plot à $60 \mu\text{m}^2$ que sur les autres. La résistivité peut varier sur l'ensemble des faisceaux entre 1 et $2,7 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, avec une moyenne aux alentours de $1,5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ (équivalent à $0,67 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$). Plus le faisceau est fin, plus la valeur de la résistivité se rapproche de $1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$. Dans notre méthode de mesure de la section du faisceau, la valeur mesurée est sur-estimée. La section utilisée pour le calcul de la résistivité présente beaucoup de vide par une méthode approximative de la mesure de la section mais également par le fait qu'un faisceau de nanotubes est très poreux. En effet, un tapis de nanotubes ayant généralement une densité entre 10^9 à 10^{12} tubes/ cm^2 , il est composé de plus de 90 % de vide. Du plot de catalyseur de $9 \mu\text{m}^2$ au faisceau de $0,55 \mu\text{m}^2$ après densification et couchage, il y a déjà un facteur 15, correspondant à 93 % de vide dans le tapis. Après densification, il reste encore beaucoup de vide inter-tube, présageant que la résistivité à partir d'une section effective du faisceau est en réalité inférieure à $1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, soit une conductivité électrique de $1 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$.

À partir de valeurs de densité mesurée sur des tapis de nanotubes de carbone courts dans ces conditions de croissance, les valeurs de la résistance linéique et de résistivité d'un nanotube peuvent être estimées, permettant de remonter au pourcentage de vide dans le faisceau de nanotubes. L'équipe du CEA avait estimé que la densité de nanotube de ces tapis était d'environ 3×10^{11} tubes/ cm^2 par la méthode de densification [186]. Pour une croissance sur un plot de catalyseur de surface de $9 \mu\text{m}^2$, nous calculons 27 000 nanotubes. Les valeurs de résistances linéiques obtenues pouvant varier de 20,76 à $26,74 \Omega \mu\text{m}^{-1}$ d'après le tableau V.2, nous pouvons remonter à la valeur d'un nanotube : entre 560,5 et $722,0 \text{ k}\Omega \mu\text{m}^{-1}$. L'estimation de la densité n'étant pas exacte mais permet juste d'établir un ordre de grandeur. Le diamètre médian de la distribution de nanotubes dans le tapis est de 4,3 nm, la section d'un nanotube est considérée être de $14,52 \text{ nm}^2$. La résistivité obtenue de ces valeurs est donc de 0,81 à $1,05 \text{ m}\Omega \text{ cm}$. Ces valeurs montrent que la résistivité mesurée à partir de faisceau densifié ($\rho \simeq 1,5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$) est encore surestimée. En effet, à cette échelle, l'incertitude des mesures peut engendrer des différences de résistivité assez importante et il est encore difficile à ce jour d'estimer une valeur exacte de conductivité électrique de nos faisceaux, sans connaître la valeur exacte de la densité des faisceaux en nanotubes.

V.2.3 Caractérisation électrique à basse température

Au sein du laboratoire de Lyon, à l'ILM (Institut Lumière Matière), ont été réalisées des mesures électriques sur la puce de la croissance n° 1 et principalement sur les faisceaux de plot de catalyseur de $9 \mu\text{m}^2$, à température ambiante et à basse température (5 K). À température ambiante, le transport des électrons dans les nanotubes peut être engendré à travers un phénomène qui est activé thermiquement comme par exemple avec la présence d'un défaut. Le transport des électrons est

V.2. CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE PRODUITS EN HF-CVD

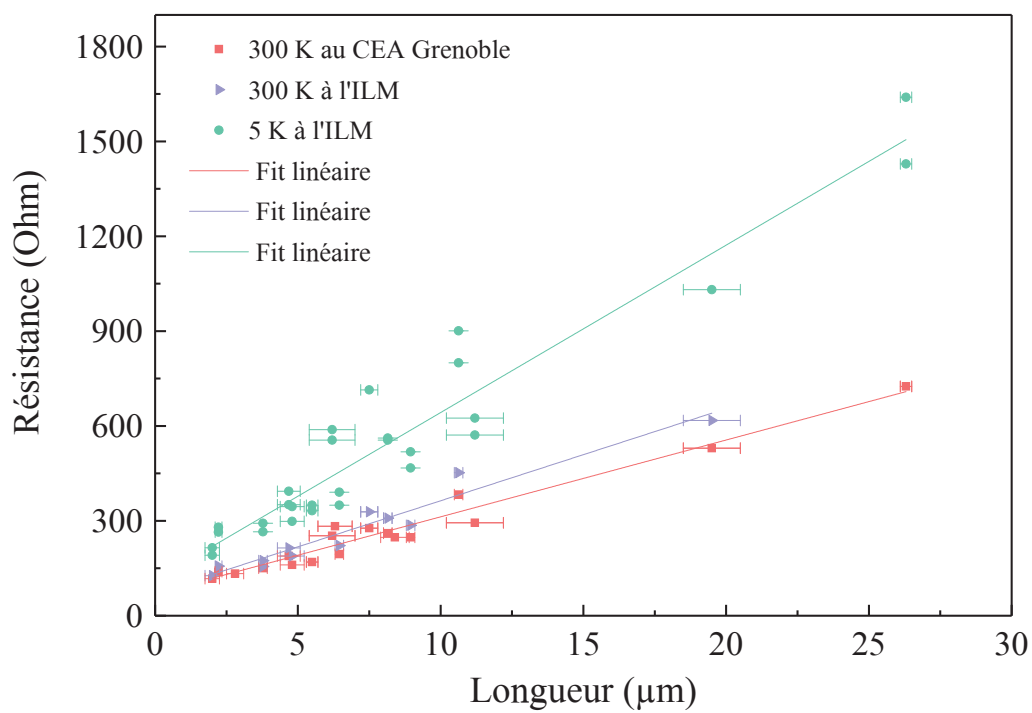


FIGURE V.14 – Résistances en fonction de la longueur d'un même faisceau de nanotubes de carbone à 300 K mesurées au laboratoire du CEA Grenoble et à l'institut lumière matière (ILM) à Lyon et à 5 K seulement à l'ILM.

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

Température	R/L $\Omega \mu\text{m}^{-1}$	R_{contact} Ω	ρ $\text{m}\Omega \text{ cm}$
300 K (CEA)	$24,29 \pm 0,99$	$69,8 \pm 11,0$	1,3
300 K (ILM)	$29,15 \pm 2,12$	$72,0 \pm 17,4$	1,6
5 K (ILM)	$55,32 \pm 3,03$	$100,0 \pm 28,5$	3,0

TABLE V.6 – Valeurs des résistances linéiques R/L, résistances de contacts et de résistivité de faisceaux mesurés aux deux laboratoires, à basse température (5 K) et à température ambiante (300 K).

alors réalisé par un mécanisme de sauts successifs (*hopping*) entre différents états localisés. A des températures assez basses de mesures, les interactions avec les états disparaissent, c'est-à-dire qu'il n'y a plus assez d'énergie pour que le *hopping* ait lieu, ce qui permet ainsi de juger si le caractère électrique est semi-conducteur ou métallique du matériaux.

Afin de s'affranchir des différences de mesures qui peuvent être engendrées par le changement d'équipement, les mesures des résistances à température ambiante ont été réalisées également à l'ILM et comparées aux résultats obtenu au CEA Grenoble sur la figure V.14. Les résistances de contact qui étaient à 70Ω au CEA augmente légèrement à 72Ω à l'ILM puis à 100Ω à 5 K. Les pointes métalliques n'étant pas les mêmes à chaque mesure, les résistances ont été modifiées. À 5 K et sous vide, les résistances augmentent engendrant un changement de pente visible sur la figure V.14 dont les résistances linéiques sont référencées dans le tableau V.6. La résistance linéique a légèrement augmenté entre les mesures des deux laboratoires mais elle a doublé lors des mesures basse température. Les résistivités apparentes qui étaient aux alentours de $1,5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ à température ambiante sont à $3 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ à 5 K. L'augmentation de la résistivité apparente montre que le transport électrique des nanotubes de nos faisceaux est surtout réalisé par *hopping*. Les faisceaux de nanotubes n'ont ni un caractère métallique ni semi-conducteur.

egintabular|>p2cm|>p • |

V.3 Comparaison avec les mesures de croissance en C-CVD et à haute température

Nous aimerions savoir si avec ce nouveau procédé HF-CVD, nous sommes arrivés à améliorer électriquement nos faisceaux de nanotubes de carbone. Comme dans le chapitre précédent pour la cinétique et la structure, les propriétés électriques des faisceaux produits en HF-CVD sont comparées à celles de faisceaux

V.3. COMPARAISON AVEC LES MESURES DE CROISSANCE EN C-CVD ET À HAUTE TEMPÉRATURE

produits en C-CVD à des températures correspondant aux bornes de la dérive de température de substrat de la croissance en HF-CVD (585 °C et 650 °C). Enfin pour améliorer les performances électriques, des conditions de croissance à plus hautes températures, dans un autre régime cinétique ont été réalisées et comparées avec les propriétés électriques des faisceaux produits en C-CVD et HF-CVD à « basses températures ».

V.3.1 La non-reproductibilité des mesures en C-CVD

Les mesures électriques ont été réalisées avec le même dispositif et méthode que pour la HF-CVD et au même moment que la croissance n° 4, dite pulsée. C'est avec cette dernière croissance en HF-CVD que les résultats électriques en C-CVD vont être comparés. Lors de la mise en pratique de la méthode TLM, un premier constat a été que les valeurs des résistances ne s'alignaient pas avec la variation de la longueur du faisceau.

Le constat a été différent lorsque les valeurs de résistance étaient sélectionnées en fonction de la zone sondée du faisceau. La figure V.15a montre l'évolution de la résistance du faisceau en fonction de la longueur sondée en C-CVD. Trois droites peuvent être tracées si les résistances sont distinguées les unes des autres en fonction de la zone sondée sur le faisceau, nommée « haut », « centre » et « bas du faisceau », comme indiqué sur la figure V.12. Toutes les valeurs des résistances linéiques et résistances de contacts par zone, par taille du faisceau pour les deux croissances C-CVD sont référencées dans les tableaux V.7 et V.8.

Sur les croissances en HF-CVD, trois valeurs pouvaient être extraites d'un même faisceau. Ces trois droites étaient très proches les unes des autres et ne pouvaient n'en former qu'une en gardant une faible marge d'erreur comme tracé sur la figure V.15b.

Les résistances linéiques des faisceaux produits en C-CVD augmentent lorsqu'ils sont sondés du haut vers le bas. Les valeurs correspondant au haut du faisceau sont comparables aux valeurs de la HF-CVD, puis augmentent significativement en obtenant des valeurs atteignant les $80 \Omega \mu\text{m}^{-1}$ pour les faisceaux sur plot de $9 \mu\text{m}^2$ à des températures de croissance de 650 °C. En bas du faisceau, les valeurs sont globalement deux à trois fois plus élevées que la valeur de résistance linéique mesurée en haut du faisceau. Les résistances de contacts sont également beaucoup plus élevées que sur les faisceaux de la HF-CVD, voire même d'un facteur 2. Les valeurs peuvent considérablement fluctuer du haut en bas de faisceaux de même taille.

Deux constatations peuvent être extraites de ces résultats. En C-CVD, il est plus difficile d'obtenir des résistances linéiques reproductibles et ainsi un ordre d'idée de la résistivité. La deuxième constatation est sur la reproductibilité des valeurs, nous n'obtenons pas la même valeur en fonction de la zone mesurée sur le

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

Surface du catalyseur (μm^2)	Zone du faisceau	R/L ($\Omega \mu\text{m}^{-1}$)	R_{contact} (Ω)
9	Bas	$80,5 \pm 4,8$	$174,9 \pm 43,5$
	Centre	$40,0 \pm 2,2$	$216,8 \pm 19,8$
	Haut	$28,7 \pm 0,8$	$185,0 \pm 8,6$
18	Bas	42,1	$158,3 \pm 31,4$
	Centre	18,2	155,6
	Haut	13,6	113,6
30	Bas	$17,050 \pm 0,598$	$58,1 \pm 4,6$
	Centre	$11,3 \pm 0,5$	$61,0 \pm 3,6$
	Haut	$10,9 \pm 1,0$	$55,2 \pm 3,2$
60	Bas	$7,9 \pm 1,0$	$64,0 \pm 6,7$
	Centre	$7,7 \pm 0,8$	$46,8 \pm 4,4$
	Haut	$6,8 \pm 0,6$	38,7

TABLE V.7 – Valeurs des résistances linéiques R/L et résistances de contact R_{contact} des conditions de croissance en C-CVD à température de consigne de 680 °C, équivalant à environ 650 °C de température de substrat.

faisceau, il est impossible d'extraire une résistivité précise du faisceau en C-CVD.

V.3.2 Comparaison des mesures électriques des croissances en C-CVD avec HF-CVD

La figure V.16 représente sur un même graphe les valeurs des résistances linéiques des deux croissances en C-CVD comparées à celles de la HF-CVD pour les quatre tailles de faisceau. Nous observons trois points importants :

- Les valeurs de résistances linéiques en HF-CVD sont plus faibles qu'en C-CVD et ceci pour les quatre tailles de faisceaux ;
- Les faisceaux fins, comme ceux sur les plots de catalyseur de $9 \mu\text{m}^2$, permettent de mieux observer des variations de résistances linéiques si les propriétés électriques changent que sur les faisceaux plus gros comme c'est le cas pour ceux sur les plots de $60 \mu\text{m}^2$;
- La diminution de la résistance linéique lorsque la section du faisceau augmente est constatée par les trois croissances.

En supposons la densité des nanotubes dans le faisceau est la même, nous pouvons utiliser seulement les résistances linéiques pour comparer les propriétés de deux matériaux. Au premier abord, les propriétés électriques semblent meilleures

V.3. COMPARAISON AVEC LES MESURES DE CROISSANCE EN C-CVD ET À HAUTE TEMPÉRATURE

Surface du catalyseur (μm^2)	Zone du faisceau	R/L ($\Omega \mu\text{m}^{-1}$)	R_{contact} (Ω)
9	Bas	$73,7 \pm 2,5$	$74,1 \pm 22,1$
	Centre	$40,6 \pm 2,0$	$137,1 \pm 16,3$
	Haut	$30,3 \pm 3,6$	$127,4 \pm 29,7$
18	Bas	$31,5 \pm 2,6$	$51,2 \pm 17,2$
	Centre	$16,8 \pm 1,4$	$129,4 \pm 10,6$
	Haut	$10,3 \pm 1,1$	$118,2 \pm 8,8$
30	Bas	$12,83 \pm 1,30$	$47,6 \pm 11,1$
	Centre	$8,0 \pm 0,9$	$51,9 \pm 6,6$
	Haut	$4,6 \pm 0,5$	55,0
60	Bas	$18,2 \pm 1,0$	$83,6 \pm 8,4$
	Centre	$5,1 \pm 0,8$	$49,4 \pm 4,5$
	Haut	$3,1 \pm 0,3$	$43,7 \pm 2,6$

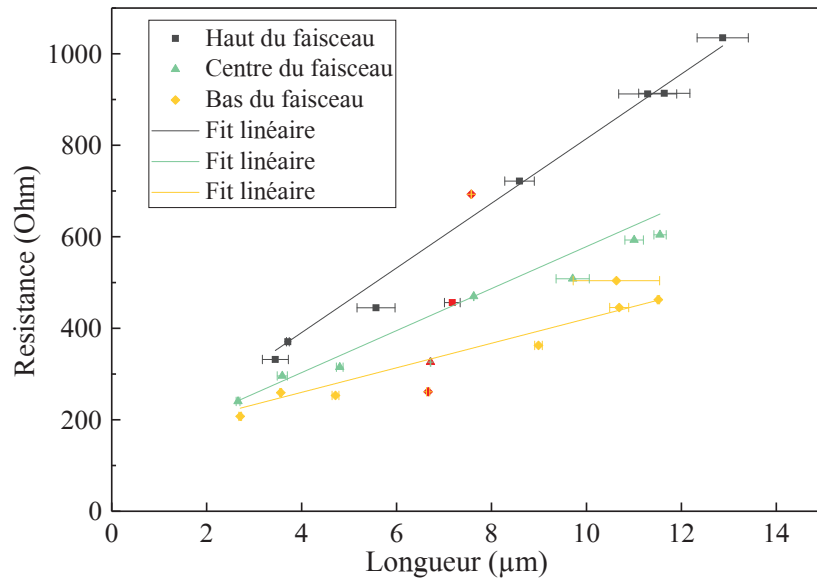
TABLE V.8 – Valeurs des résistances linéiques R/L et résistances de contact R_{contact} des conditions de croissance de C-CVD à température de consigne de $615 \text{ }^\circ\text{C}$, équivalant à environ $585 \text{ }^\circ\text{C}$ de température de substrat.

en HF-CVD (entre $20,76$ et $26,74 \Omega \mu\text{m}^{-1}$ du tableau V.2) qu'en C-CVD (entre $28,73$ et $30,34 \Omega \mu\text{m}^{-1}$ en « haut » du faisceau, tableau V.7 et V.8).

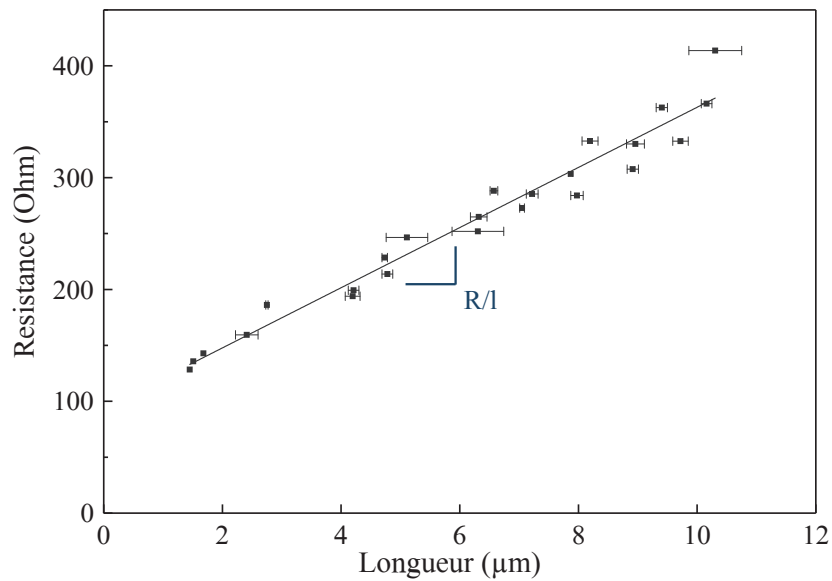
V.3.3 Mesures électriques de croissance à haute température

Les filaments chauds semblent améliorer légèrement les performances électriques par rapport à la C-CVD si la densité de nanotubes de carbone connectés est la même. L'un des avantages de ce nouveau procédé dans notre réacteur est de pouvoir explorer des croissances dans une gamme de température plus élevée qu'en C-CVD permettant également de changer de régime cinétique où l'étape limitante ne semble plus être la diffusion du carbone dans/sur le catalyseur (vu dans le chapitre IV). La croissance analysée a été en HF-CVD à 600 W et $600 \text{ }^\circ\text{C}$ de consigne, équivalant à des températures de substrat autour de $710 \text{ }^\circ\text{C}$. Étant dans un régime dans lequel la cinétique n'est pas reproductible, il est difficile d'estimer la longueur du faisceau en fonction du temps de croissance. Les faisceaux ont été un peu trop longs pour le dispositif. Les plots métalliques permettant le contact entre les électrodes et les pointes (figure V.4), pouvaient être également en contact des faisceaux en plus des 4 électrodes circulaires et interféraient les mesures de résistances. Quelques mesures ont toutefois pu être réalisées. Les valeurs de résis-

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE



(a) Résistances linéiques en C-CVD



(b) Résistance linéique HF-CVD

FIGURE V.15 – Variation à tendance linéaire de la résistance lorsque la longueur mesurée du faisceau de nanotubes augmente en C-CVD (a) et en HF-CVD (b). Le coefficient directeur de cette fonction linéaire permet d'estimer la résistivité linéique.

V.3. COMPARAISON AVEC LES MESURES DE CROISSANCE EN C-CVD ET À HAUTE TEMPÉRATURE

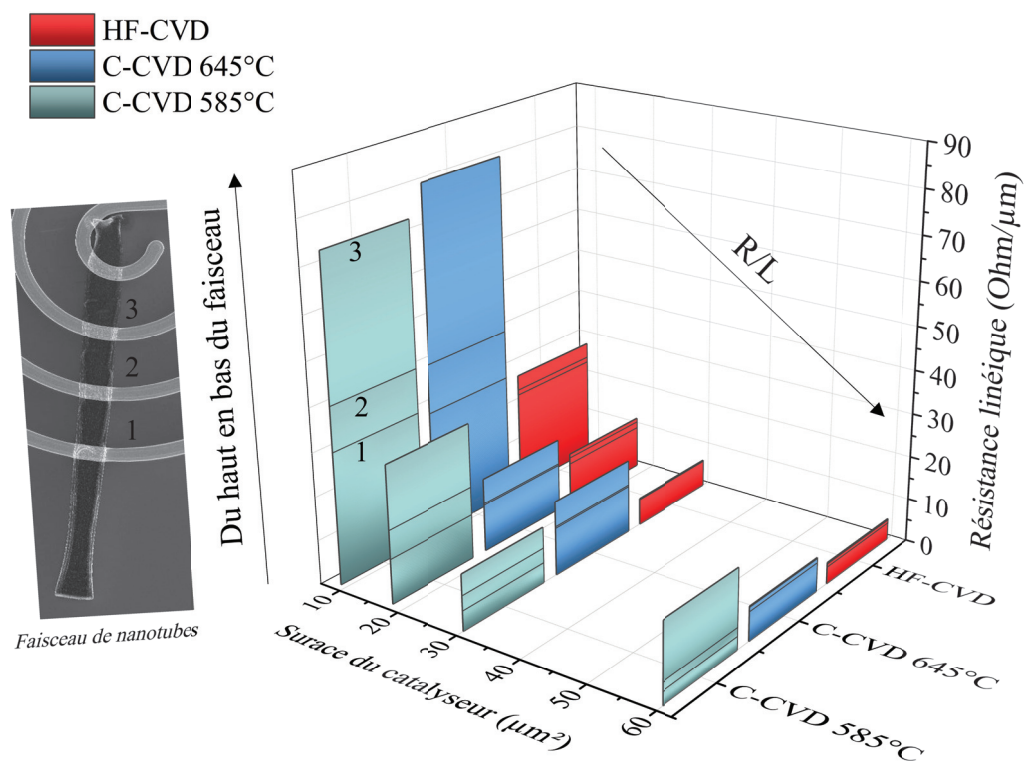
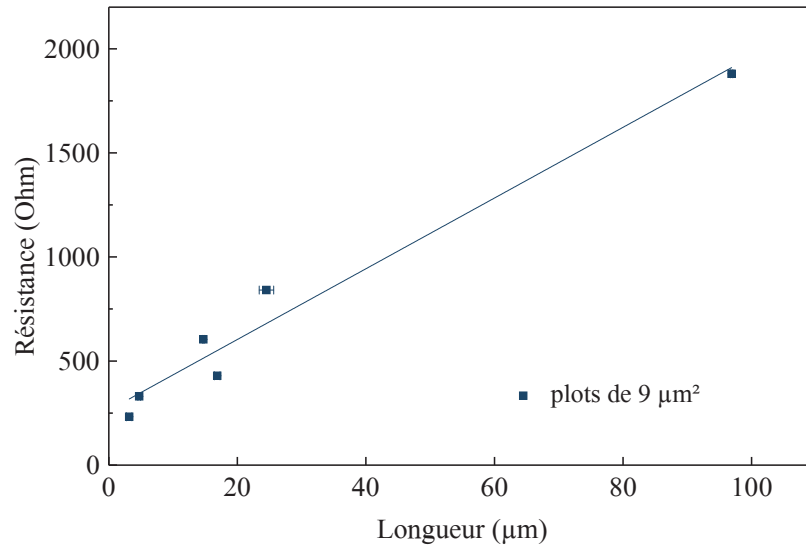
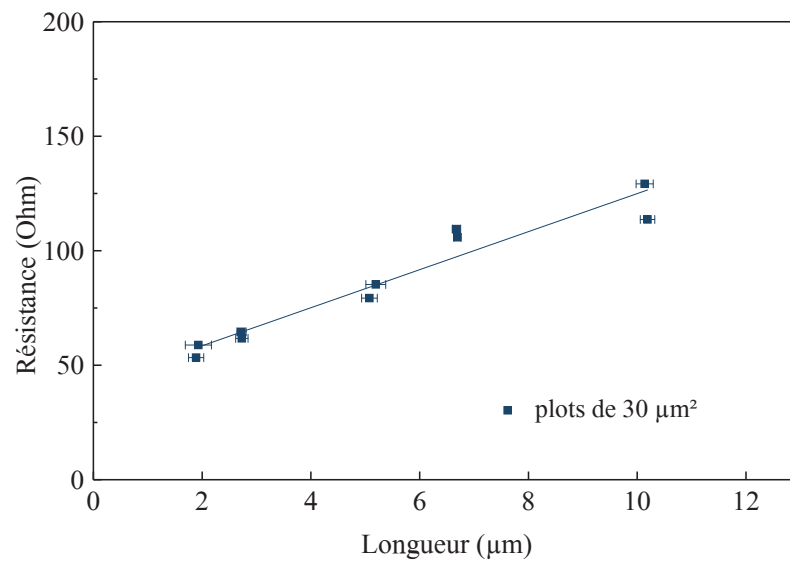


FIGURE V.16 – Bilan des résistances linéiques en fonction de la température, du mode de CVD, de la surface du plot de catalyseur et l'emplacement de la mesure sur le faisceau de nanotubes de carbone.

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE



(a) Résistance linéique en 9 μm²



(b) Résistance linéique 30 μm²

FIGURE V.17 – Variation de la résistance avec la longueur du faisceau sur les surfaces de plots de catalyseur à 9 μm² en (a) et à 30 μm² en (b).

Surface du catalyseur (μm^2)	R/L ($\Omega \mu\text{m}^{-1}$)	R_{contact} (Ω)
9	$16,98 \pm 1,52$	$263,8 \pm 63,6$
18	$9,7 \pm 3,5$	$75,4 \pm 67,0$
30	$8,3 \pm 0,8$	$41,9 \pm 4,8$
60	$4,6 \pm 0,7$	$20,8 \pm 18,2$

TABLE V.9 – Valeurs des résistances linéiques R/L et résistances de contact R_{contact} des conditions de croissance de HF-CVD à haute température de substrat (710 °C).

tances s’alignant bien (figure V.17), quatre valeurs de résistance linéique ont pu tout de même être extraites et référencées dans le tableau V.9.

Cette fois-ci les résistances linéiques sont plus faibles que dans la condition vue précédemment en HF-CVD, qui était à plus basse température mais même puissance de filaments. Pour les deux plus fins faisceaux, la résistance linéique est améliorée d’environ 30 %. Les deux autres tailles de faisceaux, plus épais sont du même ordre de grandeur. Les résistances de contact quant à elles, ont toutes augmentées sauf pour les faisceaux à 60 μm^2 qui est du même ordre de grandeur qu’auparavant. Les faisceaux sur les plots de 9 μm^2 ont une valeur de résistance de contact qui a doublé par rapport aux valeurs des conditions HF-CVD vues précédemment. La barre d’erreur est très grande. Ayant peu de mesures, il est difficile d’avoir une idée de la fiabilité de ces résultats. Quoiqu’il en soit, la résistivité semble réellement améliorée si nous comparons à densité égale les résistance linéiques. Les conditions de croissance dans cette gamme de température sont à approfondir afin d’améliorer les performances électriques.

V.4 Discussion

Dans le chapitre IV, la structure et la cinétique de ces conditions de C-CVD et HF-CVD ont également été analysées et comparées entre elles. Toutes ces croissances ont été dé-corrélé de la nucléation, c’est-à-dire que la nucléation a toujours été réalisée dans les conditions standards de HF-CVD, décrites dans le chapitre III. Dans des conditions de croissance inférieures à 650 °C en température de substrat, les cinétiques et la structure ne subissent pas de changement notable entre la C-CVD et la HF-CVD. La différence observée est sur la durée de croissance qui peut être 5 fois plus longues en HF-CVD par rapport à la C-CVD, permettant d’obtenir des tapis dépassant le millimètre de hauteur. La morphologie du tapis, visible au MEB est modifiée au cours de la croissance. La croissance démarre globalement avec des *bundles* de nanotubes droits, puis ondulent et s’affinent de plus

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

en plus en cours de croissance. Cette tortuosité des *bundles* est la résultante de la désactivation progressive des nanoparticules catalytiques engendrant ainsi une dé-densification du tapis, comme schématisé sur la figure V.18. L'arrêt de croissance du tapis de nanotubes est alors engendré lorsque une densité minimale est atteinte. Cette perte de densité et la tortuosité des tubes entraînent également une diminution de vitesse de la croissance du tapis. Cette tortuosité de *bundles*, soit cette dé-densification, est observée plus rapidement en C-CVD qu'en HF-CVD. Les *bundles* sont globalement plus droits en HF-CVD et plus rapidement tortueux en C-CVD.

Si nous contactons quatre électrodes sur un faisceau C-CVD qui se dé-densifie, les quatre électrodes ne connectent pas le même nombre de tubes. Les électrodes ne contactent pas non plus la même surface si les *bundles* sont droit ou tortueux, c'est ce qui explique que la résistance de contact n'augmente pas le long du faisceau mais fluctue significativement. Dans le cas de la résistance linéique, elle croît du haut jusqu'au bas du faisceau. Le changement de résistance linéique n'est pas lié à un changement de résistivité au cours de la croissance mais plutôt à une perte de densité. Les nanoparticules catalytiques des faisceaux en HF-CVD se désactivant très lentement, la perte de nanotubes est moins importante et les *bundles* restent encore bien droits, rendant les mesures électriques beaucoup plus reproductibles.

À haute température, il y a eu un changement également au niveau des valeurs des résistances de contact. Elles sont également plus élevées qu'en HF-CVD dans des conditions standards. Cependant, le peu de mesures a pu permettre de remonter à des valeurs de résistances linéiques, ce qui veut dire que les mesures électriques sont quasiment les mêmes d'un faisceau à un autre ou le long du faisceau. La densité ne varie donc pas significativement au cours de la croissance. Par contre dans ces conditions, il se peut que la densité du faisceau dans sa totalité soit plus faible avec des *bundles* plus tortueux, faisant ainsi augmenter la résistance de contact. Si la résistance linéique semble plus basse et que la densité est également plus faible que celle des conditions standards en HF-CVD, alors la résistivité a pu être diminuée grâce aux filaments chauds qui ont permis de réaliser des faisceaux dans cette gamme de température. Le chauffage à plus haute température des espèces gazeuses ont en effet permis de produire des espèces plus réactives permettant de continuer la croissance avec l'acétylène dans un domaine de température in-atteignable dans les conditions standards en C-CVD avec de l'acétylène.

V.5 Modèle

Un modèle à partir de ces résultats cinétiques et électriques a pu être réalisé au sein de notre équipe au CEA Grenoble. L'objectif est de pouvoir exploiter les mesures électriques de la méthode TLM pour les croissance en C-CVD en prenant

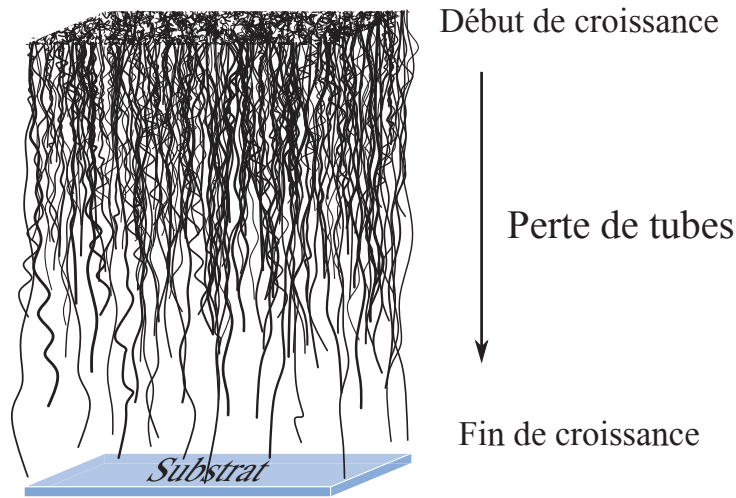


FIGURE V.18 – Schéma de la dé-densification du tapis de nanotubes de carbone durant la croissance engendrant son arrêt définitif.

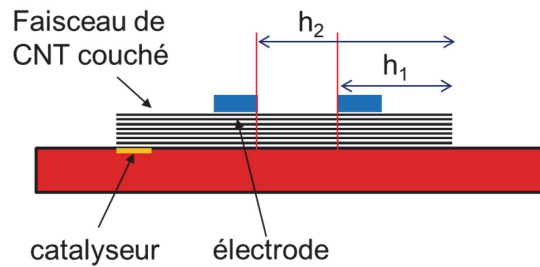


FIGURE V.19 – Schéma du faisceau de nanotubes couché sous deux électrodes à une distance h_1 et h_2 de la tête du faisceau.

en compte la désactivation des nanoparticules catalytiques et ainsi remonter à une durée de vie catalytique.

La mesure des résistances par la méthode TLM est sur un faisceau densifié et couché comme schématisé sur la figure V.19. La résistance est mesurée entre deux électrodes. La zone du faisceau mesurée est comprise entre l'électrode 1 et 2. Cette zone est située par rapport à la tête du faisceau entre h_1 et h_2 et a comme longueur $(h_2 - h_1)$ comme représentée sur la figure V.19. La résistance R_{12} mesurée entre ces deux électrodes est la somme des résistances de contact des électrodes ($R_{c1} + R_{c2}$) et la résistance linéique r_{12} correspondant à une longueur de faisceau mesurée $(h_2 - h_1)$, tel que :

$$R_{12} = R_{c1} + R_{c2} + r_{12} \times (h_2 - h_1) \quad (\text{V.6})$$

Indépendamment du mécanisme de désactivation du catalyseur, nous suppo-

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

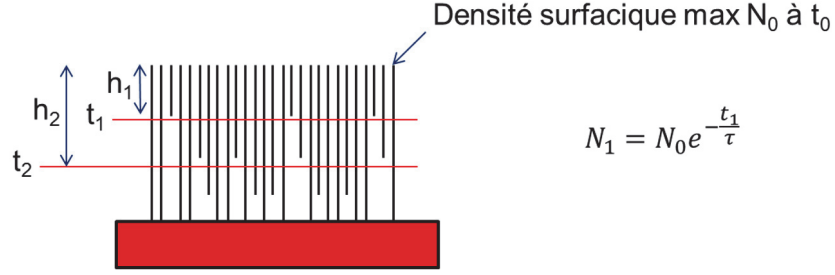


FIGURE V.20 – Schéma de la dé-densification du tapis avec N le nombre de tube à un temps t et une distance du haut du tapis h .

sons que la population de catalyseur encore actif suit une décroissance exponentielle avec un temps caractéristique τ (durée de vie du catalyseur) [187] :

$$N_1 = N_0 \times \exp\left(\frac{-t_1}{\tau}\right) \quad (\text{V.7})$$

dont N_1 et le nombre total de tubes à un temps t_1 et à une distance h_1 de la tête du faisceau comme schématisé sur la figure V.20 et N_0 est la densité surfacique maximale.

Nous émettons l'hypothèse que tous les tubes entre les points 1 et 2 participent à la conduction.

Les résistances de contact R_{ci} et la résistance linéique r_{12} sont tous deux inversement proportionnels au nombre de tubes (comme observé précédemment dans la section V.2.1) et donc :

$$R_{ci} = \frac{A}{N_i} \quad (\text{V.8})$$

avec A une constante de proportionnalité. La résistance linéique r_{12} entre 1 et 2 est limitée par le nombre de tubes restant au point 2 ($N_2 < N_1$) et donc :

$$r_{12} = \frac{B}{N_2} \quad (\text{V.9})$$

avec B une constante de proportionnalité.

La résistance totale R_{12} peut donc être exprimée en fonction de N_1 , N_2 , h_1 et h_2 . La relation $h(t)$ est connue et elle est linéaire pour les faisceaux étudiés avec $h = v \cdot t$ où v est la vitesse de croissance des nanotubes de carbone.

La résistance totale R_{12} en fonction de l'écartement entre électrode Δh et la position h_1 de l'électrode externe peut être exprimée par :

$$R_{12} = A' \cdot \exp\left(\frac{h_1}{v\tau}\right) + A' \cdot \exp\left(\frac{h_1 + \Delta h}{v\tau}\right) + B' \cdot \Delta h \cdot \exp\left(\frac{h_1 + \Delta h}{v\tau}\right) \quad (\text{V.10})$$

	HF-CVD	C-CVD
A'	32 Ω	15 Ω
B'	20,2 $\Omega \mu\text{m}^{-1}$	14,2 $\Omega \mu\text{m}^{-1}$
$v\tau$	202 μm	41 μm

TABLE V.10 – Valeurs des paramètres A', B' et $v\tau$ obtenues du modèle pour tracer les graphes en 3D à partir des valeurs de résistance en HF-CVD et C-CVD (585 °C de température de substrat) des plots de catalyseur de surface de 9 μm^2 .

avec

$$\Delta h = h_2 - h_1 \quad (\text{V.11})$$

et en posant

$$A' = \frac{A}{N_0} \quad (\text{V.12})$$

et

$$B' = \frac{B}{N_0} \quad (\text{V.13})$$

Ce modèle est toujours valide même si les mesures de transport ne sondent que les électrons superficiels du faisceau de nanotubes de carbone. Sur la figure V.21, une régression linéaire est effectuée entre le modèle et les résultats expérimentaux avec 3 paramètres : A', B' et $v\tau$. Sur la figure V.22, le graphe en 3D montre que nous avons unifié les différentes valeurs de résistances linéiques obtenues sur un même faisceau V.8. Les résultats des mesures électriques obtenus précédemment sont en adéquation avec ce modèle. Les paramètres A', B' et $v\tau$ qui ont permis de tracer ces graphes sont référencés dans le tableau V.10.

En HF-CVD, la vitesse v est plutôt constante et est égale à 3,5 $\mu\text{m min}^{-1}$ sur les 80 premiers microns des faisceaux étudiés ici (équivalent à 23 min de croissance), donc $\tau \sim 60$ min. En C-CVD, la vitesse v est également considérée comme constante et est égale à 2 $\mu\text{m min}^{-1}$ sur les 60 premiers microns des faisceaux étudiés ici (équivalent à 30 min de croissance), donc $\tau \sim 20$ min. Ce modèle met en avant la durée de vie trois fois plus faible en C-CVD qu'en HF-CVD. À partir des mesures électriques et de vitesses de croissances, ce modèle permet ainsi d'estimer la durée de vie du catalyseur.

V.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en place un dispositif expérimental permettant de vérifier la fiabilité des mesures et de comparer les propriétés électriques de faisceaux de nanotubes en carbone produits en C-CVD et en HF-CVD. Les résultats nous ont amenés à les corrélés à ceux obtenus dans le chapitre précédent

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE NANOTUBES DE CARBONE

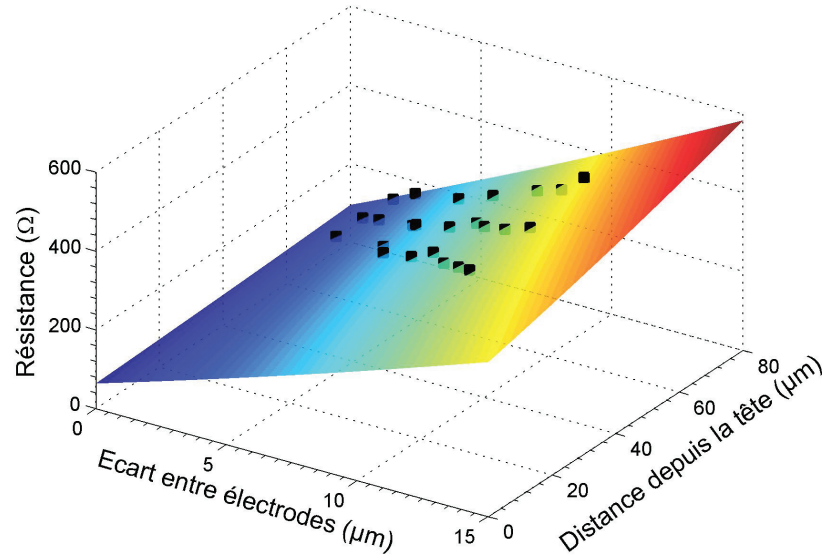


FIGURE V.21 – Graphe 3D représentant les résultats du modèle pour la croissance en condition standard de HF-CVD.

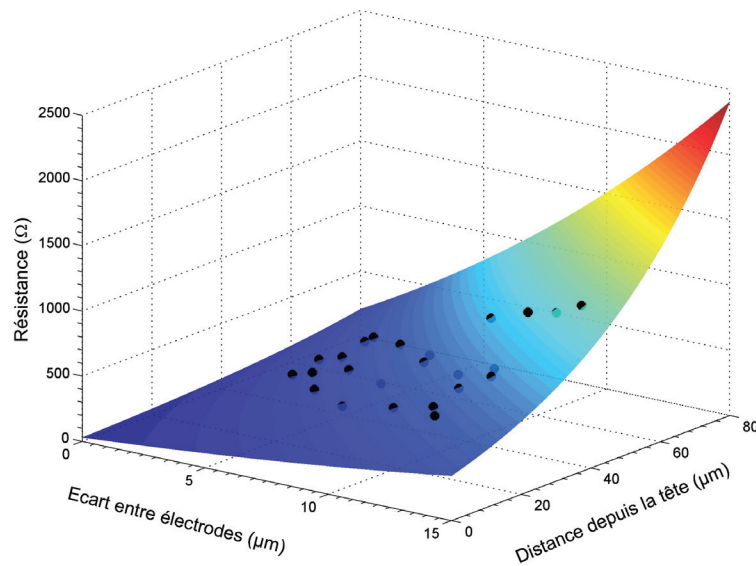


FIGURE V.22 – Graphe 3D représentant les résultats du modèle pour une croissance en C-CVD.

V.6. CONCLUSION

sur l'analyse cinétique et structurale. Les filaments chauds ralentissent la désactivation des nanoparticules catalytiques et permettent donc d'obtenir des *bundles* de tubes plus droits, plus longtemps avec des hauteurs de tapis 5 à 10 fois plus haut qu'en C-CVD. La morphologie de la surface des faisceaux (*bundle* droit ou tortueux, fin ou épais) et la densité des nanotubes ont un impact sur les valeurs des mesures électriques, respectivement sur les résistances de contacts et la résistivité linéique. À partir d'une valeur connue de la section du faisceau ou de la densité, il est donc possible de remonter à une résistivité et de même à une conductivité électrique d'un faisceau produit par HF-CVD, ce qui est moins évident en C-CVD. Il est difficile d'observer une différence notable sur les propriétés électriques entre les faisceaux produits en HF-CVD et en C-CVD en raison de la désactivation du catalyseur. Cependant, entre des faisceaux produits en HF-CVD, nous avons vu que c'était possible. Avec peu de valeurs mesurées et sans connaître la densité des faisceaux, nous avons pu constater que des faisceaux obtenus à de plus hautes température en HF-CVD (710 °C) ont des meilleures propriétés électriques.

Une caractérisation électrique à basse température (à 5 K) a permis de juger le caractère métallique ou semi-conducteur de nos faisceaux. Seulement des mesures sur des faisceaux en HF-CVD des conditions standards ont pu être réalisées pendant cette thèse. Les premières observations ont été que les nanotubes de nos faisceaux n'avaient ni un caractère semi-conducteur, ni un caractère métallique. Il serait intéressant de caractériser les faisceaux obtenus à plus haute température.

Afin d'améliorer et compléter ce dispositif, de nouvelles tailles et formes de catalyseur vont être testées. Des plots de catalyseur de même surface mais pas de même forme permettront de conclure si tous les nanotubes de faisceaux sont connectés. Le design des électrodes est également amélioré afin de pouvoir être encore plus précis en fonction des zones sondées (voir l'annexe B.2). Afin de remonter à des valeurs de résistivité, une méthode de mesure de la densité du faisceau ou du moins de la section devra être approfondie pour que cette étude soit complète et pouvoir remonter à la conductivité d'un nanotube.

CHAPITRE V. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DE FAISCEAUX DE
NANOTUBES DE CARBONE

Conclusion générale

La compréhension de la croissance de tapis de nanotubes de carbone par un nouveau procédé de filaments chauds a été le cœur des travaux de recherche de cette thèse. Nous avons vu que l'état de l'art sur les mécanismes de croissance de nanotubes de carbone et les croissances de tapis était vaste et varié. Cependant, il est encore difficile d'élaborer une théorie universelle sur les mécanismes comprenant l'état physique et chimique du catalyseur favorable pour la croissance de nanotubes. Il est ainsi toujours difficile de maîtriser et contrôler les paramètres de croissance pour produire des nanotubes d'une structure donnée dans le but de les intégrer dans une application visée.

La croissance de tapis de nanotubes de carbone a été largement améliorée depuis leur première élaboration en 1996. Les densités et les hauteurs depuis sont plus maîtrisées permettant d'obtenir des tapis de 10^{13} tubes/cm² et des hauteurs dépassant les centimètres. Le procédé de CVD catalytique est souvent assisté d'une autre méthode comme le dépôt par plasma ou par filaments chauds afin d'améliorer les conditions de croissance de tapis de nanotubes de carbone. Des additifs contenant de l'oxygène sont régulièrement employés pour réaliser des croissances « supergrowth » et obtenir des hauteurs de tapis à l'échelle millimétrique. Cependant, ces méthodes ne favorisent pas la qualité structurale et peuvent même la dégrader. L'équipe du CEA-tech de Grenoble est spécialisée dans l'intégration de tapis de nanotubes pour des applications en micro-électronique et en énergie. Elle a souhaité améliorer son procédé de croissance de C-CVD en utilisant une des techniques citées précédemment, adaptable à leur réacteur. La CVD assistée par filaments chauds métalliques est très répandue dans la croissance du diamant et des nanotubes de carbone pour son apport en grande quantité d'hydrogène atomique. Cependant, elle contamine fortement ses échantillons par des éléments provenant des filaments métalliques. L'alternative proposée ici, est d'utiliser des filaments en carbone. Ces filaments ne sont pas connus pour dissocier les molécules d'hydrogène en hydrogène atomique comme les filaments en tungstène ou tantale. Le sujet de thèse s'est donc orienté et concentré sur le rôle de ces nouveaux filaments en carbone sur la croissance des tapis de nanotubes et sur leurs performances électriques.

La température des filaments chauds étant très élevée (aux alentours de 1 600 °C,

CONCLUSION GÉNÉRALE

ils peuvent chauffer les gaz à des température trois fois supérieures à la température de croissance, en étant seulement à un centimètre au dessus du substrat. Cependant, à cette distance, le substrat est également chauffé engendrant une dérive de température. La croissance de tapis de nanotubes de carbone ne se faisant pas à température fixe, il est plus compliqué de distinguer les effets de température de ceux des filaments sur la cinétique, la structure et les performances électriques de tapis de nanotubes de carbone. C'est pour ces raisons qu'il a fallu durant cette thèse développer des techniques d'analyse cinétique *in situ* telles que la réflectométrie à 90° ou 45° et de mesures de température de substrat avec une croissance directement sur un wafer instrumenté d'un thermocouple. De ces mesures ont pu être déterminées les différentes étapes de la nucléation/croissance et nous avons remarqué que la nucléation était très reproductible dans des conditions de HF-CVD. Il a été également vu que la qualité de la sous couche d'oxyde sur le substrat avait un fort impact sur la cinétique de croissance et que pour une étude comparative, le choix du substrat était très important. L'analyse cinétique a été réalisée avec la méthode de « croissance pulsée ». Les conditions de croissance étaient répétées deux fois :

- La première pour obtenir un tapis permettant de remonter à des vitesses de croissance par la mesure d'une hauteur en fonction du temps de croissance entre deux pulses ;
- Et la deuxième sans croissance, pour estimer des températures de substrat correspondant à la vitesse mesurée entre chaque pulse, sur un thermocouple.

Ces analyses cinétiques ont ainsi permis de tracer par la suite des vitesses de croissance en fonction de la température et de remonter à des courbes d'Arrhenius.

Nous avons vu que la nucléation influençait la structure des nanotubes du tapis. L'analyse cinétique étant seulement sur la croissance, il était important de pouvoir dé-corréler la nucléation de la croissance. Pour s'affranchir des effets de la nucléation sur le reste de la croissance, elle est alors toujours réalisée dans des mêmes conditions de filaments chauds qui sont très reproductibles. Dans ce cas, nous avons vu qu'en fixant la nucléation toujours dans des conditions identiques, nous obtenions des croissances de tapis de vitesses différentes mais ayant des nanotubes avec une même distribution en nombre de parois et de diamètre. En revanche, à température de substrat égale, les filaments chauds n'engendrent pas de différences notables de vitesse et de structure avec le procédé de C-CVD.

En s'aidant des modèles et des résultats de la littérature, nous avons pu voir que les filaments jouaient un rôle important sur la croissance surtout sur la durée de vie du catalyseur. Jusqu'à des températures de croissance de 650 °C, les vitesses de croissance mesurées pour chaque procédé sont dans un même régime cinétique. Les énergies d'activations extraites des courbes d'Arrhenius montrent que ce régime est limité par la diffusion du carbone dans le catalyseur. Nous supposons que

CONCLUSION GÉNÉRALE

la diminution des énergies d'activation avec la température correspond à la diffusion du carbone initialement en volume pour devenir progressivement seulement en surface. Ces énergies d'activation pour ces conditions de croissances, concordent avec celles de la littérature. La véritable différence avec les croissances en C-CVD est que ce régime cinétique est prolongé vers de plus hautes températures en filaments chauds (de 650 °C à 675 °C), ce qui correspond à une quantité de précurseur carboné plus importante d'après le modèle de Futko [177].

Les vitesses de croissances sont les mêmes tandis que la hauteur finale du tapis est différentes. Les filaments chauds prolongent en effet la durée de la croissance, permettant d'obtenir des tapis 5 à 10 fois plus haut qu'en C-CVD. Les filaments chauds impactent également la morphologie du tapis en ralentissant la désactivation des nanoparticules catalytiques. La désactivation des nanoparticules se fait progressivement jusqu'à atteindre une densité minimale ne permettant pas de continuer la croissance du tapis. La désactivation étant plus lente, les nanotubes en *bundles* sont ainsi plus droits et plus denses qu'en C-CVD. Lorsque les températures de substrat excèdent les 675 °C, les vitesses de croissances chutent en C-CVD tandis qu'elles continuent à augmenter en HF-CVD. Ce régime cinétique n'est cependant pas reproductible. Nous supposons qu'il existe une compétition avec d'autres réactions, formant ainsi de nouvelles formes allotropiques du carbone (carbone amorphe ou pyrolytique) parfois visibles en MEB par un dépôt de carbone sur le tapis.

Un dispositif, pour la mesure des résistivités par la méthode TLM, a été développé pendant cette thèse pour vérifier que tous les tubes étaient connectés et que les mesures étaient reproductibles. Sur des faisceaux fins obtenus en HF-CVD, la fiabilité du dispositif expérimental est vérifiée. Lors des mesures électriques, les résistances obtenues sur des faisceaux de nanotubes de carbone produits en C-CVD varient en fonction de la zone sondée sur le faisceau, empêchant ainsi de remonter à des valeurs de conductivité électrique. Les problèmes de non-reproductibilité seulement en C-CVD ont permis d'établir un lien avec la dé-densification précoce du faisceau qui empêchait de remonter aux résistivités électriques étroitement liées au nombre de tubes connectés. Néanmoins, avec une approche rigoureuse en sondant toujours au même endroit sur le faisceau, une valeur de résistivité peut être estimée. Les faisceaux en HF-CVD et en C-CVD n'ayant pas la même densité, il n'est pas encore possible de comparer les performances électriques d'un point de vue conductivité électrique, mais d'un point de vue reproductibilité pour leur intégration dans des applications, les tapis de nanotubes en HF-CVD sont meilleurs qu'en C-CVD. Ces résultats ont permis de réaliser un modèle pour exploiter les mesures électriques de la méthode TLM pour les croissances en C-CVD en prenant en compte la dé-densification du tapis et ainsi remonter à une durée de vie catalytique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les faisceaux obtenus à plus hautes températures ont été également caractérisés en électrique et montrent de meilleures propriétés électriques, présageant un nouvel domaine à explorer plus précisément pour améliorer les performances électriques.

Afin d'optimiser ce nouveau procédé permettant d'obtenir des tapis plus hauts sans dégrader les performances électriques, la phase gazeuse qui était initialement avec de l'acétylène peut être avec du méthane, qui favoriserait un régime cinétique où la vitesse de croissance serait plus reproductible. Une nouvelle phase gazeuse à partir de méthane peut éviter ainsi la production de nouvelles formes allotropiques de carbone par son caractère moins réactif que l'acétylène et favoriser la reproductibilité cinétique dans cette nouvelle gamme de température à explorer. Des premiers essais ont été réalisés pendant cette thèse permettant d'obtenir un début de tapis faisant quelques microns de haut. Les conditions de températures des filaments et du substrat sont encore à ajuster pour augmenter les vitesses et les durées de croissance. Une alternative pourrait également être un mélange d'acétylène et de méthane pour augmenter les vitesses de croissance et de pouvoir graver le carbone parasite.

Pour mieux comprendre le rôle des filaments, une étude approfondie de la phase gazeuse peut être réalisée par spectroscopie d'émission ou avec un spectromètre de masse. La question que nous nous posons encore est : est-ce que les filaments améliorent la durée de vie du catalyseur en chauffant la phase gazeuse à plus haute température ou en la dissociant en des radicaux ? Nous avons pu détecter la présence d'un radical CH^\bullet excité mais nous ne savons pas quel rôle il joue sur la croissance.

La variation de la température des filaments, de la pression totale, et de la composition de la phase gazeuse sont encore des paramètres à explorer pour comprendre et mieux maîtriser les effets de ce nouveau procédé de filaments chauds sur la croissance du tapis de nanotubes de carbone.

Bibliographie

- [1] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” vol. 354, no. 6348, pp. 56–58.
- [2] M. Monthioux and V. L. Kuznetsov, “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?,” vol. 44, no. 9, pp. 1621–1623.
- [3] L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, “O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte “ about the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate”,” vol. 26, pp. 88–95.
- [4] C. Goze, L. Vaccarini, L. Henrard, P. Bernier, E. Hernandez, and A. Rubio, “Elastic and mechanical properties of carbon nanotubes,” vol. 103, no. 1, pp. 2500–2501.
- [5] C. Schöenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, and L. Forró, “Interference and interaction in multi-wall carbon nanotubes,” vol. 69, no. 3, pp. 283–295.
- [6] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tománek, “Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes,” vol. 84, no. 20, pp. 4613–4616.
- [7] M. Monthioux, *Carbon Meta-Nanotubes : Synthesis, Properties and Applications*. John Wiley & Sons.
- [8] Z. Yao, C. L. Kane, and C. Dekker, “High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes,” vol. 84, no. 13, pp. 2941–2944.
- [9] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, “Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes,” vol. 79, no. 8, pp. 1172–1174.
- [10] B. McENANEY, “CHAPTER 1 - structure and bonding in carbon materials,” in *Carbon Materials for Advanced Technologies* (T. D. Burchell, ed.), pp. 1–33, Elsevier Science Ltd.

BIBLIOGRAPHIE

- [11] O. Martín, H. R. Gutierrez, A. Maroto-Valiente, M. Terrones, T. Blanco, and J. Baselga, “An efficient method for the carboxylation of few-wall carbon nanotubes with little damage to their sidewalls,” vol. 140, no. 2, pp. 499–507.
- [12] T. Labbaye, “Etude du potentiel des nanotubes de carbone dans la micro-électronique de puissance.”
- [13] Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai, and K. Kaneto, “Physical properties of multiwalled carbon nanotubes,” vol. 1, no. 1, pp. 77–82.
- [14] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio, “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes,” vol. 382, no. 6586, pp. 54–56.
- [15] M.-Y. Tsai, C.-Y. Yu, C.-H. Yang, N.-H. Tai, T.-P. Perng, C.-M. Tu, Z. H. Khan, Y.-C. Liao, and C. C. Chi, “Electrical transport properties of individual disordered multiwalled carbon nanotubes,” vol. 89, no. 19, p. 192115.
- [16] D. Yang, S. Wang, Q. Zhang, P. Sellin, and G. Chen, “Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes,” vol. 329, no. 3, pp. 207–213.
- [17] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang, “Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes,” vol. 274, no. 5293, pp. 1701–1703.
- [18] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, and S. Iijima, “Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes,” vol. 5, no. 12, pp. 987–994.
- [19] G. F. Zhong, T. Iwasaki, and H. Kawarada, “Semi-quantitative study on the fabrication of densely packed and vertically aligned single-walled carbon nanotubes,” vol. 44, no. 10, pp. 2009–2014.
- [20] J. Dijon, H. Okuno, M. Fayolle, T. Vo, J. Pontcharra, D. Acquaviva, D. Bouvet, A. M. Ionescu, C. S. Esconjauregui, B. Capraro, E. Quesnel, and J. Robertson, “Ultra-high density carbon nanotubes on al-cu for advanced vias,” in *2010 International Electron Devices Meeting*, pp. 33.4.1–33.4.4.
- [21] D. Yokoyama, T. Iwasaki, T. Yoshida, H. Kawarada, S. Sato, T. Hyakushima, M. Nihei, and Y. Awano, “Low temperature grown carbon nanotube interconnects using inner shells by chemical mechanical polishing,” vol. 91, no. 26, p. 263101.

BIBLIOGRAPHIE

- [22] Y. Yamazaki, M. Katagiri, N. Sakuma, M. Suzuki, S. Sato, M. Nihei, M. Wada, N. Matsunaga, T. Sakai, and Y. Awano, “Synthesis of a closely packed carbon nanotube forest by a multi-step growth method using plasma-based chemical vapor deposition,” vol. 3, no. 5, p. 055002.
- [23] S. J. Kang, C. Kocabas, T. Ozel, M. Shim, N. Pimparkar, M. A. Alam, S. V. Rotkin, and J. A. Rogers, “High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes,” vol. 2, no. 4, pp. 230–236.
- [24] G. Zhong, J. H. Warner, M. Fouquet, A. W. Robertson, B. Chen, and J. Robertson, “Growth of ultrahigh density single-walled carbon nanotube forests by improved catalyst design,” vol. 6, no. 4, pp. 2893–2903.
- [25] H. M. Christen, A. A. Puretzky, H. Cui, K. Belay, P. H. Fleming, D. B. Geohegan, and D. H. Lowndes, “Rapid growth of long, vertically aligned carbon nanotubes through efficient catalyst optimization using metal film gradients,” vol. 4, no. 10, pp. 1939–1942.
- [26] K. Hasegawa and S. Noda, “Millimeter-tall single-walled carbon nanotubes rapidly grown with and without water,” vol. 5, no. 2, pp. 975–984.
- [27] W. Cho, M. Schulz, and V. Shanov, “Growth and characterization of vertically aligned centimeter long CNT arrays,” vol. 72, pp. 264–273.
- [28] R. S. Wagner and W. C. Ellis, “VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH,” vol. 4, no. 5, pp. 89–90.
- [29] R. Baker, “Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene,” vol. 26, no. 1, pp. 51–62.
- [30] R. Baker, “Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene,” vol. 30, no. 1, pp. 86–95.
- [31] R. T. K. Baker, “Catalytic growth of carbon filaments,” vol. 27, no. 3, pp. 315–323.
- [32] M. V. Kharlamova, “Investigation of growth dynamics of carbon nanotubes,” vol. 8, pp. 826–856.
- [33] S. G. Rizk, “Elaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé CVD assisté par plasma microonde.”

BIBLIOGRAPHIE

- [34] F. Ding, A. Rosén, and K. Bolton, “The role of the catalytic particle temperature gradient for SWNT growth from small particles,” vol. 393, no. 4, pp. 309–313.
- [35] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, J. Robertson, and G. a. J. Amaratunga, “The role of the catalytic particle in the growth of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition,” vol. 95, no. 11, pp. 6387–6391.
- [36] C. Klinke, J.-M. Bonard, and K. Kern, “Thermodynamic calculations on the catalytic growth of multiwall carbon nanotubes,” vol. 71, no. 3.
- [37] F. Ding, K. Bolton, and A. Rosén, “Molecular dynamics study of SWNT growth on catalyst particles without temperature gradients,” vol. 35, no. 3, pp. 243–246.
- [38] Y. Chen and J. Zhang, “Diameter controlled growth of single-walled carbon nanotubes from SiO₂ nanoparticles,” vol. 49, no. 10, pp. 3316–3324.
- [39] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, “Filamentous growth of carbon through benzene decomposition,” vol. 32, no. 3, pp. 335–349.
- [40] R. T. Yang and J. P. Chen, “Mechanism of carbon filament growth on metal catalysts,” vol. 115, no. 1, pp. 52–64.
- [41] S. Hofmann, G. Csányi, A. C. Ferrari, M. C. Payne, and J. Robertson, “Surface diffusion : The low activation energy path for nanotube growth,” vol. 95, no. 3, p. 036101.
- [42] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, and J. K. Nørskov, “Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth,” vol. 427, no. 6973, pp. 426–429.
- [43] A. Rinaldi, J.-P. Tessonnier, M. E. Schuster, R. Blume, F. Girgsdies, Q. Zhang, T. Jacob, S. B. Abd Hamid, D. S. Su, and R. Schlögl, “Dissolved carbon controls the initial stages of nanocarbon growth,” vol. 50, no. 14, pp. 3313–3317.
- [44] J.-P. Tessonnier and D. S. Su, “Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes : A review,” vol. 4, no. 7, pp. 824–847.
- [45] S. Noor Mohammad, “For nanowire growth, vapor-solid-solid (vapor-solid) mechanism is actually vapor-quasisolid-solid (vapor-quasiliquid-solid) mechanism,” vol. 131, no. 22, p. 224702.

BIBLIOGRAPHIE

- [46] E. Flahaut, “Synthèse par voie catalytique et caractérisation de composites nanotubes de carbone - métal - oxyde. poudres et matériaux denses.”
- [47] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, “Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide,” vol. 260, no. 3, pp. 471–475.
- [48] M. Bedewy, B. Viswanath, E. R. Meshot, D. N. Zakharov, E. A. Stach, and A. J. Hart, “Measurement of the dewetting, nucleation, and deactivation kinetics of carbon nanotube population growth by environmental transmission electron microscopy,” vol. 28, no. 11, pp. 3804–3813.
- [49] V. Balakrishnan, M. Bedewy, E. R. Meshot, S. W. Pattinson, E. S. Polsen, F. Laye, D. N. Zakharov, E. A. Stach, and A. J. Hart, “Real-time imaging of self-organization and mechanical competition in carbon nanotube forest growth,” vol. 10, no. 12, pp. 11496–11504.
- [50] V. Jourdain and C. Bichara, “Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition,” vol. 58, pp. 2–39.
- [51] C. Wirth, S. Hofmann, and J. Robertson, “State of the catalyst during carbon nanotube growth,” vol. 18, no. 5, pp. 940–945.
- [52] F. Ding, K. Bolton, and A. Rosén, “Iron-carbide cluster thermal dynamics for catalyzed carbon nanotube growth,” vol. 22, no. 4, pp. 1471–1476.
- [53] A. Moisala, A. G. Nasibulin, and E. I. Kauppinen, “The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—a review,” vol. 15, no. 42, p. S3011.
- [54] H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, and Y. Homma, “Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles,” vol. 8, no. 7, pp. 2082–2086.
- [55] S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parvez, F. Cervantes-Sodi, A. C. Ferrari, R. Dunin-Borkowski, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni, and J. Robertson, “In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation,” vol. 7, no. 3, pp. 602–608.
- [56] M. Lin, J. P. Y. Tan, C. Boothroyd, K. P. Loh, E. S. Tok, and Y.-L. Foo, “Dynamical observation of bamboo-like carbon nanotube growth,” vol. 7, no. 8, pp. 2234–2238.

BIBLIOGRAPHIE

- [57] W. Cho, M. Schulz, and V. Shanov, "Growth termination mechanism of vertically aligned centimeter long carbon nanotube arrays," vol. 69, pp. 609–620.
- [58] M. Lin, J. P. Ying Tan, C. Boothroyd, K. P. Loh, E. S. Tok, and Y.-L. Foo, "Direct observation of single-walled carbon nanotube growth at the atomistic scale," vol. 6, no. 3, pp. 449–452.
- [59] S. Esconjauregui, C. M. Whelan, and K. Maex, "The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies," vol. 47, no. 3, pp. 659–669.
- [60] L. Ni, K. Kuroda, L.-P. Zhou, K. Ohta, K. Matsuishi, and J. Nakamura, "Decomposition of metal carbides as an elementary step of carbon nanotube synthesis," vol. 47, no. 13, pp. 3054–3062.
- [61] N. Latorre, E. Romeo, F. Cazaña, T. Ubieto, C. Royo, J. I. Villacampa, and A. Monzón, "Carbon nanotube growth by catalytic chemical vapor deposition : A phenomenological kinetic model," vol. 114, no. 11, pp. 4773–4782.
- [62] T. de los Arcos, M. G. Garnier, J. W. Seo, P. Oelhafen, V. Thommen, and D. Mathys, "The influence of catalyst chemical state and morphology on carbon nanotube growth," vol. 108, no. 23, pp. 7728–7734.
- [63] A. K. Schaper, H. Hou, A. Greiner, and F. Phillipp, "The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth," vol. 222, no. 1, pp. 250–254.
- [64] P. Landois, S. Rouzière, M. Pinault, D. Porterat, C. Mocuta, E. Elkaim, M. Mayne-L'Hermite, and P. Launois, "Growth of aligned multi-walled carbon nanotubes : First in situ and time-resolved x-ray diffraction analysis," vol. 248, no. 11, pp. 2449–2453.
- [65] C. T. Wirth, B. C. Bayer, A. D. Gamalski, S. Esconjauregui, R. S. Weatherup, C. Ducati, C. Baetz, J. Robertson, and S. Hofmann, "The phase of iron catalyst nanoparticles during carbon nanotube growth," vol. 24, no. 24, pp. 4633–4640.
- [66] H. Sugime, S. Esconjauregui, L. D'Arsié, J. Yang, T. Makaryan, and J. Robertson, "Growth kinetics and growth mechanism of ultrahigh mass density carbon nanotube forests on conductive ti/cu supports," vol. 6, no. 17, pp. 15440–15447.
- [67] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, and S. Jin, "Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition," vol. 77, no. 17, pp. 2767–2769.

BIBLIOGRAPHIE

- [68] G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son, and D. J. Kim, “Carbon nanotubes synthesized by ni-assisted atmospheric pressure thermal chemical vapor deposition,” vol. 91, no. 6, pp. 3847–3854.
- [69] A. Gohier, C. P. Ewels, T. M. Minea, and M. A. Djouadi, “Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size,” vol. 46, no. 10, pp. 1331–1338.
- [70] J. Dijon, P. Szkutnik, A. Fournier, T. Goislard de Monsabert, H. Okuno, E. Quesnel, V. Muffato, E. De Vito, N. Bendiab, A. Bogner, and N. Bernier, “How to switch from a tip to base growth mechanism in carbon nanotube growth by catalytic chemical vapour deposition,” vol. 48, no. 13, pp. 3953–3963.
- [71] P. B. Amama, C. L. Pint, L. McJilton, S. M. Kim, E. A. Stach, P. T. Murray, R. H. Hauge, and B. Maruyama, “Role of water in super growth of single-walled carbon nanotube carpets,” vol. 9, no. 1, pp. 44–49.
- [72] S. M. Kim, C. L. Pint, P. B. Amama, D. N. Zakharov, R. H. Hauge, B. Maruyama, and E. A. Stach, “Evolution in catalyst morphology leads to carbon nanotube growth termination,” vol. 1, no. 6, pp. 918–922.
- [73] G. Chen, R. C. Davis, H. Kimura, S. Sakurai, M. Yumura, D. N. Futaba, and K. Hata, “The relationship between the growth rate and the lifetime in carbon nanotube synthesis,” vol. 7, no. 19, pp. 8873–8878.
- [74] M. J. Bronikowski, “Longer nanotubes at lower temperatures : The influence of effective activation energies on carbon nanotube growth by thermal chemical vapor deposition †\$,” vol. 111, no. 48, pp. 17705–17712.
- [75] S. Jeong, J. Lee, H.-C. Kim, J. Yeon Hwang, B.-C. Ku, D. N. Zakharov, B. Maruyama, E. A. Stach, and S. Min Kim, “Direct observation of morphological evolution of a catalyst during carbon nanotube forest growth : new insights into growth and growth termination,” vol. 8, no. 4, pp. 2055–2062.
- [76] Zhong, T. Iwasaki, J. Robertson, and H. Kawai, “Growth kinetics of 0.5 cm vertically aligned single-walled carbon nanotubes,” vol. 111, no. 8, pp. 1907–1910.
- [77] L. Zhu, D. W. Hess, and C.-P. Wong, “Monitoring carbon nanotube growth by formation of nanotube stacks and investigation of the diffusion-controlled kinetics,” vol. 110, no. 11, pp. 5445–5449.

BIBLIOGRAPHIE

- [78] M. V. Kharlamova, "Investigation of growth dynamics of carbon nanotubes," vol. 8, pp. 826–856.
- [79] Z. Gao, X. Zhang, K. Zhang, and M. M. F. Yuen, "Growth of vertically aligned carbon nanotube arrays on al substrates through controlled diffusion of catalyst," vol. 119, no. 27, pp. 15636–15642.
- [80] Y.-Q. Xu, E. Flor, M. J. Kim, B. Hamadani, H. Schmidt, R. E. Smalley, and R. H. Hauge, "Vertical array growth of small diameter single-walled carbon nanotubes," vol. 128, no. 20, pp. 6560–6561.
- [81] H. Sugime and S. Noda, "Millimeter-tall single-walled carbon nanotube forests grown from ethanol," vol. 48, no. 8, pp. 2203–2211.
- [82] L. Zhang, Y. Tan, and D. E. Resasco, "Controlling the growth of vertically oriented single-walled carbon nanotubes by varying the density of CoMo catalyst particles," vol. 422, no. 1, pp. 198–203.
- [83] Q. Zhang, W. Zhou, W. Qian, R. Xiang, J. Huang, D. Wang, and F. Wei, "Synchronous growth of vertically aligned carbon nanotubes with pristine stress in the heterogeneous catalysis process," vol. 111, no. 40, pp. 14638–14643.
- [84] S. K. Pal, S. Talapatra, S. Kar, L. Ci, R. Vajtai, T. Borca-Tasciuc, L. S. Schadler, and P. M. Ajayan, "Time and temperature dependence of multi-walled carbon nanotube growth on inconel 600," vol. 19, no. 4, p. 045610.
- [85] D. L. Plata, E. R. Meshot, C. M. Reddy, A. J. Hart, and P. M. Gschwend, "Multiple alkynes react with ethylene to enhance carbon nanotube synthesis, suggesting a polymerization-like formation mechanism," vol. 4, no. 12, pp. 7185–7192.
- [86] P. B. Amama, C. L. Pint, S. M. Kim, L. McJilton, K. G. Eyink, E. A. Stach, R. H. Hauge, and B. Maruyama, "Influence of alumina type on the evolution and activity of alumina-supported fe catalysts in single-walled carbon nanotube carpet growth," vol. 4, no. 2, pp. 895–904.
- [87] Y. Y. Wang, S. Gupta, and R. J. Nemanich, "Role of thin fe catalyst in the synthesis of double- and single-wall carbon nanotubes via microwave chemical vapor deposition," vol. 85, no. 13, pp. 2601–2603.
- [88] S. Miura, Y. Yoshihara, M. Asaka, K. Hasegawa, H. Sugime, A. Ota, H. Oshima, and S. Noda, "Millimeter-tall carbon nanotube arrays grown on aluminum substrates," vol. 130, pp. 834–842.

BIBLIOGRAPHIE

- [89] K. Hata, “Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes,” vol. 306, no. 5700, pp. 1362–1364.
- [90] T. Thurakitseree, E. Einarsson, R. Xiang, P. Zhao, S. Aikawa, S. Chiashi, J. Shiomi, and S. Maruyama, “Diameter controlled chemical vapor deposition synthesis of single-walled carbon nanotubes,” vol. 12, no. 1, pp. 370–376.
- [91] V. Jourdain, “Catalytic growth of carbon nanotubes.”
- [92] H. T. Hiblot, “Kinetic study of the thermal cracking of the products of the biomass gazeification.”
- [93] G. Zhong, S. Hofmann, F. Yan, H. Telg, J. H. Warner, D. Eder, C. Thomsen, W. I. Milne, and J. Robertson, “Acetylene a key growth precursor for single-walled carbon nanotube forests,” vol. 113, no. 40, pp. 17321–17325.
- [94] H. Sugime and S. Noda, “Cold-gas chemical vapor deposition to identify the key precursor for rapidly growing vertically-aligned single-wall and few-wall carbon nanotubes from pyrolyzed ethanol,” vol. 50, no. 8, pp. 2953–2960.
- [95] G. Eres, A. A. Kinkhabwala, H. Cui, D. B. Geohegan, A. A. Puzos, and D. H. Lowndes, “Molecular beam-controlled nucleation and growth of vertically aligned single-wall carbon nanotube arrays,” vol. 109, no. 35, pp. 16684–16694.
- [96] D. N. Futaba, J. Goto, S. Yasuda, T. Yamada, M. Yumura, and K. Hata, “General rules governing the highly efficient growth of carbon nanotubes,” vol. 21, no. 47, pp. 4811–4815.
- [97] Z. Chen, D. Y. Kim, K. Hasegawa, and S. Noda, “Methane-assisted chemical vapor deposition yielding millimeter-tall single-wall carbon nanotubes of smaller diameter,” vol. 7, no. 8, pp. 6719–6728.
- [98] D. Takagi, Y. Kobayashi, and Y. Homma, “Carbon nanotube growth from diamond,” vol. 131, no. 20, pp. 6922–6923.
- [99] A. Kaneko, K. Yamada, R. Kumahara, H. Kato, and Y. Homma, “Comparative study of catalytic activity of iron and cobalt for growing carbon nanotubes on alumina and silicon oxide,” vol. 116, no. 49, pp. 26060–26065.
- [100] M. S. A. Bistamam and M. A. Azam, “Tip-growth of aligned carbon nanotubes on cobalt catalyst supported by alumina using alcohol catalytic chemical vapor deposition,” vol. 4, pp. 105–106.

BIBLIOGRAPHIE

- [101] Y. C. Choi, Y. M. Shin, Y. H. Lee, B. S. Lee, G.-S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, and J. M. Kim, "Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition," vol. 76, no. 17, pp. 2367–2369.
- [102] W.-P. Wang, H.-C. Wen, S.-R. Jian, J.-Y. Juang, Y.-S. Lai, C.-H. Tsai, W.-F. Wu, K.-T. Chen, and C.-P. Chou, "The effects of hydrogen plasma pretreatment on the formation of vertically aligned carbon nanotubes," vol. 253, no. 23, pp. 9248–9253.
- [103] G. W. Ho, A. T. S. Wee, J. Lin, and W. C. Tjiu, "Synthesis of well-aligned multiwalled carbon nanotubes on ni catalyst using radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition," vol. 388, no. 1, pp. 73–77.
- [104] S. Chaisitsak, A. Yamada, and M. Konagai, "Hot filament enhanced CVD synthesis of carbon nanotubes by using a carbon filament," vol. 13, no. 3, pp. 438–444.
- [105] X. Ji, W. Zhang, X. Li, H. Yu, and H. Dong, "A novel hybrid method combining ASP with PECVD for in - situ low temperature synthesis of vertically aligned carbon nanotube films," vol. 77, pp. 16–24.
- [106] T. Yamada, T. Namai, K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, J. Fan, M. Yudasaka, M. Yumura, and S. Iijima, "Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts," vol. 1, no. 2, pp. 131–136.
- [107] G. D. Nessim, A. J. Hart, J. S. Kim, D. Acquaviva, J. Oh, C. D. Morgan, M. Seita, J. S. Leib, and C. V. Thompson, "Tuning of vertically-aligned carbon nanotube diameter and areal density through catalyst pre-treatment," vol. 8, no. 11, pp. 3587–3593.
- [108] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A. C. Ferrari, A. M. Blackburn, K.-Y. Wang, and J. Robertson, "Catalytic chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes at low temperatures," vol. 6, no. 6, pp. 1107–1112.
- [109] M. Picher, E. Anglaret, and V. Jourdain, "High temperature activation and deactivation of single-walled carbon nanotube growth investigated by in situ raman measurements," vol. 19, no. 5, pp. 581–585.
- [110] H. Zhang, G. Cao, Z. Wang, Y. Yang, Z. Shi, and Z. Gu, "Influence of hydrogen pretreatment condition on the morphology of fe/al₂o₃ catalyst

BIBLIOGRAPHIE

- film and growth of millimeter-long carbon nanotube array,” vol. 112, no. 12, pp. 4524–4530.
- [111] K.-H. Kim, A. Gohier, J. E. Bourée, M. Châtelet, and C.-S. Cojocaru, “The role of catalytic nanoparticle pretreatment on the growth of vertically aligned carbon nanotubes by hot-filament chemical vapor deposition,” vol. 575, pp. 84–91.
- [112] S. Esconjauregui, B. C. Bayer, M. Fouquet, C. T. Wirth, C. Ducati, S. Hofmann, and J. Robertson, “Growth of high-density vertically aligned arrays of carbon nanotubes by plasma-assisted catalyst pretreatment,” vol. 95, no. 17, p. 173115.
- [113] G.-Y. Xiong, D. Z. Wang, and Z. F. Ren, “Aligned millimeter-long carbon nanotube arrays grown on single crystal magnesia,” vol. 44, no. 5, pp. 969–973.
- [114] C. Mattevi, C. T. Wirth, S. Hofmann, R. Blume, M. Cantoro, C. Ducati, C. Cepek, A. Knop-Gericke, S. Milne, C. Castellarin-Cudia, S. Dolafi, A. Gol-doni, R. Schloegl, and J. Robertson, “In-situ x-ray photoelectron spectroscopy study of catalyst-support interactions and growth of carbon nanotube forests,” vol. 112, no. 32, pp. 12207–12213.
- [115] T. de los Arcos, M. Gunnar Garnier, P. Oelhafen, D. Mathys, J. Won Seo, C. Domingo, J. Vicente Garcia-Ramos, and S. Sanchez-Cortés, “Strong influence of buffer layer type on carbon nanotube characteristics,” vol. 42, no. 1, pp. 187–190.
- [116] n. Thess, n. Lee, n. Nikolaev, n. Dai, n. Petit, n. Robert, n. Xu, n. Lee, n. Kim, n. Rinzler, n. Colbert, n. Scuseria, n. Tomanek, n. Fischer, and n. Smalley, “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes,” vol. 273, no. 5274, pp. 483–487.
- [117] D. Laplaze, P. Bernier, W. K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, and A. Loiseau, “Carbon nanotubes : The solar approach,” vol. 36, no. 5, pp. 685–688.
- [118] Y. Guo, G. Zhai, Y. Ru, C. Wu, X. Jia, Y. Sun, J. Yu, Z. Kang, and B. Sun, “Effect of different catalyst preparation methods on the synthesis of carbon nanotubes with the flame pyrolysis method,” vol. 8, no. 3, p. 035111.
- [119] Q. Zhang, J.-Q. Huang, M.-Q. Zhao, W.-Z. Qian, Y. Wang, and F. Wei, “Radial growth of vertically aligned carbon nanotube arrays from ethylene on ceramic spheres,” vol. 46, no. 8, pp. 1152–1158.

BIBLIOGRAPHIE

- [120] C.-M. Seah, S.-P. Chai, and A. R. Mohamed, “Synthesis of aligned carbon nanotubes,” vol. 49, no. 14, pp. 4613–4635.
- [121] 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.
- [122] N. T. Hong, S. Y. Kim, K. H. Koh, and S. Lee, “Quantitative elucidation of the rapid growth and growth saturation of millimeter-scale vertically aligned carbon nanotubes by hot-filament chemical vapor deposition,” vol. 519, no. 14, pp. 4432–4436.
- [123] Z. Zhang, M. Shakerzadeh, B. Tay, X. Li, C. Tan, L. Lin, P. Guo, T. Feng, and Z. Sun, “Fabrication of aligned carbon nanotubes on cu catalyst by dc plasma-enhanced catalytic decomposition,” vol. 255, no. 12, pp. 6404–6407.
- [124] E. R. Meshot, D. L. Plata, S. Tawfick, Y. Zhang, E. A. Verploegen, and A. J. Hart, “Engineering vertically aligned carbon nanotube growth by decoupled thermal treatment of precursor and catalyst,” vol. 3, no. 9, pp. 2477–2486.
- [125] A. A. Poretzky, D. B. Geohegan, J. J. Jackson, S. Pannala, G. Eres, C. M. Rouleau, K. L. More, N. Thonnard, and J. D. Readle, “Incremental growth of short SWNT arrays by pulsed chemical vapor deposition,” vol. 8, no. 10, pp. 1534–1542.
- [126] Y.-Q. Xu, E. Flor, H. Schmidt, R. E. Smalley, and R. H. Hauge, “Effects of atomic hydrogen and active carbon species in 1mm vertically aligned single-walled carbon nanotube growth,” vol. 89, no. 12, p. 123116.
- [127] R. Haubner, W. Schwinger, J. Haring, and R. Schöftner, “Sol-gel preparation of catalyst particles on substrates for hot-filament CVD nanotube deposition,” vol. 17, no. 7, pp. 1452–1457.
- [128] J. Liu, L. Yuan, X. Yang, A. Elbert, and A. T. Harris, “Synthesis of vertically aligned carbon nanotube arrays on polyhedral Fe/Al_2O_3 catalysts,” vol. 47, no. 22, pp. 6434–6436.
- [129] G. F. Zhong, T. Iwasaki, K. Honda, Y. Furukawa, I. Ohdomari, and H. Kawarada, “Very high yield growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes by point-arc microwave plasma CVD,” vol. 11, no. 3, pp. 127–130.
- [130] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, “Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol,” vol. 360, no. 3, pp. 229–234.

BIBLIOGRAPHIE

- [131] Choi Seungho, Lee Soonil, and Koh Ken Ha, “Hot filament effects on CVD of carbon nanotubes,” vol. 1, no. 4, pp. 156–158.
- [132] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, and J. Robertson, “Temperature selective growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition,” vol. 92, no. 6, pp. 3299–3303.
- [133] Z. F. Ren, “Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass,” vol. 282, no. 5391, pp. 1105–1107.
- [134] S. Choi, S. Lee, and K. H. Koh, “Hot filament effects on CVD of carbon nanotubes,” vol. 1, no. 4, pp. 156–158.
- [135] N. T. Hong, K. H. Koh, N. T. T. Tam, P. N. Minh, P. H. Khoi, and S. Lee, “Combined model for growing mechanism of carbon nanotubes using HFCVD : effect of temperature and molecule gas diffusion,” vol. 517, no. 12, pp. 3562–3565.
- [136] A. M. Bonnot, M. Deldem, E. Beaugnon, T. Fournier, M. C. Schouler, and M. Mermoux, “Carbon nanostructures and diamond growth by HFCVD : role of the substrate preparation and synthesis conditions,” vol. 8, no. 2, pp. 631–635.
- [137] H. M. Heise, R. Kuckuk, A. K. Ojha, A. Srivastava, V. Srivastava, and B. P. Asthana, “Characterisation of carbonaceous materials using raman spectroscopy : a comparison of carbon nanotube filters, single- and multi-walled nanotubes, graphitised porous carbon and graphite,” vol. 40, no. 3, pp. 344–353.
- [138] Y. Almadori, “Fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone mono-feuillets : étude du confinement de molécules photo-actives et intercalation de rubidium..”
- [139] J. Al-Zanganawee, A. Katona, C. Moise, D. Bojin, and M. Enachescu, “Krypton gas for high quality single wall carbon nanotubes synthesis by KrF excimer laser ablation,” vol. 2015, pp. 1–7.
- [140] D. Levshov, H. Tran, M. Paillet, R. Arenal, X. Than, A. Zahab, Y. Yuzyuk, J.-L. Sauvajol, and T. Michel, “Accurate determination of the chiral indices of individual carbon nanotubes by combining electron diffraction and resonant raman spectroscopy,” vol. 114, pp. 141–159.
- [141] S. D. M. Brown, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, “Observations of the d-band feature in the raman spectra of carbon nanotubes,” vol. 64, no. 7, p. 073403.

BIBLIOGRAPHIE

- [142] S. Vollebregt, R. Ishihara, F. D. Tichelaar, Y. Hou, and C. I. M. Beenakker, “Influence of the growth temperature on the first and second-order raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers,” vol. 50, no. 10, pp. 3542–3554.
- [143] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, and U. Pöschl, “Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials : Spectral analysis and structural information,” vol. 43, no. 8, pp. 1731–1742.
- [144] A. Lazzarini, A. Piovano, R. Pellegrini, G. Leofanti, G. Agostini, S. Rudić, M. R. Chierotti, R. Gobetto, A. Battiato, G. Spoto, A. Zecchina, C. Lamberti, and E. Groppo, “A comprehensive approach to investigate the structural and surface properties of activated carbons and related pd-based catalysts,” vol. 6, no. 13, pp. 4910–4922.
- [145] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Origin of the 1150 cm⁻¹ raman mode in nanocrystalline diamond,” vol. 63, no. 12.
- [146] T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado, “Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials,” vol. 33, no. 11, pp. 1561–1565.
- [147] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, and M. Mayne-L’Hermite, “Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers,” vol. 5, no. 12, pp. 2394–2398.
- [148] T. Iwasaki, G. Zhong, T. Aikawa, T. Yoshida, and H. Kwarada, “Direct evidence for root growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition,” vol. 109, no. 42, pp. 19556–19559.
- [149] N. Yang, S. K. Youn, C. E. Frouzakis, and H. G. Park, “An effect of gas-phase reactions on the vertically aligned CNT growth by temperature gradient chemical vapor deposition,” vol. 130, pp. 607–613.
- [150] K. Liu, K. Jiang, C. Feng, Z. Chen, and S. Fan, “A growth mark method for studying growth mechanism of carbon nanotube arrays,” vol. 43, no. 14, pp. 2850–2856.
- [151] S. Saada, S. Pochet, L. Rocha, J. C. Arnault, and P. Bergonzo, “Real time investigation of diamond nucleation by laser scattering,” vol. 18, no. 5, pp. 707–712.

BIBLIOGRAPHIE

- [152] A. Shivayogimath, D. Mackenzie, B. Luo, O. Hansen, P. Bøggild, and T. J. Booth, “Probing the gas-phase dynamics of graphene chemical vapour deposition using in-situ UV absorption spectroscopy,” vol. 7, no. 1, p. 6183.
- [153] C. Jing-biao and F. Rong-chuan, “Emission spectroscopy for hot filament diamond growth process with positive substrate biasing,” vol. 13, no. 3, p. 192.
- [154] B. Sopori, W. Chen, J. Madjdpour, and N. M. Ravindra, “Calculation of emissivity of si wafers,” vol. 28, no. 12, pp. 1385–1389.
- [155] H. Wiesmann, A. K. Ghosh, T. McMahon, and M. Strongin, “a-si : H produced by high-temperature thermal decomposition of silane,” vol. 50, no. 5, pp. 3752–3754.
- [156] S. Noda, K. Hasegawa, H. Sugime, K. Kakehi, Z. Zhang, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, “Millimeter-thick single-walled carbon nanotube forests : Hidden role of catalyst support,” vol. 46, no. 5, p. L399.
- [157] I. Langmuir, “Convection and conduction of heat in gases,” vol. 34, no. 6, pp. 401–422.
- [158] C. R. Oliver, E. S. Polsen, E. R. Meshot, S. Tawfick, S. J. Park, M. Bedewy, and A. J. Hart, “Statistical analysis of variation in laboratory growth of carbon nanotube forests and recommendations for improved consistency,” vol. 7, no. 4, pp. 3565–3580.
- [159] F. P. Incropera, *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley.
- [160] G. Zhong, T. Iwasaki, K. Honda, Y. Furukawa, I. Ohdomari, and H. Kawarada, “Low temperature synthesis of extremely dense and vertically aligned single-walled carbon nanotubes,” vol. 44, no. 4, pp. 1558–1561.
- [161] M. Xu, D. N. Futaba, M. Yumura, and K. Hata, “Alignment control of carbon nanotube forest from random to nearly perfectly aligned by utilizing the crowding effect,” vol. 6, no. 7, pp. 5837–5844.
- [162] E. R. Meshot and A. J. Hart, “Abrupt self-termination of vertically aligned carbon nanotube growth,” vol. 92, no. 11, p. 113107.
- [163] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. a. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne, “Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition,” vol. 90, no. 10, pp. 5308–5317.

BIBLIOGRAPHIE

- [164] R. Baker, J. Chludzinski, and C. Lund, "Further studies of the formation of filamentous carbon from the interaction of supported iron particles with acetylene," vol. 25, no. 2, pp. 295–303.
- [165] C. Wells, W. Batz, and R. F. Mehl, "Diffusion coefficient of carbon in austenite," vol. 2, no. 3, pp. 553–560.
- [166] E. A. Brandes, G. B. Brook, and P. Paufler, "Smithells metals reference book. butterworth-heinemann ltd., oxford, 1992.," vol. 28, no. 4, pp. 530–530.
- [167] A. Schneider and G. Inden, "Carbon diffusion in cementite (Fe₃C) and Hägg carbide (Fe₅C₂)," vol. 31, no. 1, pp. 141–147.
- [168] C. G. Silcocks, "The kinetics of the thermal polymerization of acetylene," vol. 242, no. 1231, pp. 411–429.
- [169] H. B. Palmer and F. L. Dormish, "The kinetics of decomposition of acetylene in the 1500°K. region1," vol. 68, no. 6, pp. 1553–1560.
- [170] C. Wirth, C. Zhang, G. Zhong, S. Hofmann, and J. Robertson, "Diffusion - and reaction - limited growth of carbon nanotube forests," vol. 3, no. 11, pp. 3560–3566.
- [171] Y. T. Lee, N. S. Kim, J. Park, J. B. Han, Y. S. Choi, H. Ryu, and H. J. Lee, "Temperature-dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000 °C," vol. 372, no. 5, pp. 853–859.
- [172] M. Pérez-Cabero, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón, A. Guerrero-Ruíz, and I. Rodríguez-Ramos, "Growing mechanism of CNTs : a kinetic approach," vol. 224, no. 1, pp. 197–205.
- [173] K.-E. Kim, K.-J. Kim, W. S. Jung, S. Y. Bae, J. Park, J. Choi, and J. Choo, "Investigation on the temperature-dependent growth rate of carbon nanotubes using chemical vapor deposition of ferrocene and acetylene," vol. 401, no. 4, pp. 459–464.
- [174] C.-T. Hsieh, Y.-T. Lin, W.-Y. Chen, and J.-L. Wei, "Parameter setting on growth of carbon nanotubes over transition metal/alumina catalysts in a fluidized bed reactor," vol. 192, no. 1, pp. 16–22.
- [175] W.-H. Chiang and R. M. Sankaran, "Microplasma synthesis of metal nanoparticles for gas-phase studies of catalyzed carbon nanotube growth," vol. 91, no. 12, p. 121503.

BIBLIOGRAPHIE

- [176] Y. T. Lee, J. Park, Y. S. Choi, H. Ryu, and H. J. Lee, “Temperature-dependent growth of vertically aligned carbon nanotubes in the range 800–1100 °c,” vol. 106, no. 31, pp. 7614–7618.
- [177] S. I. Futko, B. G. Shulitski, V. A. Labunov, and E. M. Ermolaeva, “Parametric investigation of the kinetics of growth of carbon-nanotube arrays on iron nanoparticles in the process of chemical vapor deposition of hydrocarbons,” vol. 88, no. 2, pp. 364–373.
- [178] A. Puretzky, D. Geohegan, S. Jesse, I. Ivanov, and G. Eres, “In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition,” vol. 81, no. 2, pp. 223–240.
- [179] S. Li, Z. Yu, S.-F. Yen, W. C. Tang, and P. J. Burke, “Carbon nanotube transistor operation at 2.6 GHz,” vol. 4, no. 4, pp. 753–756.
- [180] C. L. Pint, Y.-Q. Xu, M. Pasquali, and R. H. Hauge, “Formation of highly dense aligned ribbons and transparent films of single-walled carbon nanotubes directly from carpets,” vol. 2, no. 9, pp. 1871–1878.
- [181] C.-T. Lin, C.-Y. Lee, T.-S. Chin, R. Xiang, K. Ishikawa, J. Shiomi, and S. Maruyama, “Anisotropic electrical conduction of vertically-aligned single-walled carbon nanotube films,” vol. 49, no. 4, pp. 1446–1452.
- [182] S. Tawfick, K. O’Brien, and A. J. Hart, “Flexible high-conductivity carbon-nanotube interconnects made by rolling and printing,” vol. 5, no. 21, pp. 2467–2473.
- [183] N. Chiodarelli, A. Fournier, H. Okuno, and J. Dijon, “Carbon nanotubes horizontal interconnects with end-bonded contacts, diameters down to 50nm and lengths up to 20 m,” vol. 60, pp. 139–145.
- [184] Y. Awano, S. Sato, M. Nihei, T. Sakai, Y. Ohno, and T. Mizutani, “Carbon nanotubes for VLSI : Interconnect and transistor applications,” vol. 98, no. 12, pp. 2015–2031.
- [185] M. H. v. d. Veen, Y. Barbarin, Y. Kashiwagi, and Z. Tökei, “Electron mean-free path for CNT in vertical interconnects approaches cu,” in *IEEE International Interconnect Technology Conference*, pp. 181–184.
- [186] S. Esconjauregui, R. Xie, M. Fouquet, R. Cartwright, D. Hardeman, J. Yang, and J. Robertson, “Measurement of area density of vertically aligned carbon nanotube forests by the weight-gain method,” vol. 113, no. 14, p. 144309.

BIBLIOGRAPHIE

- [187] G. G. Tibbetts, "Lengths of carbon fibers grown from iron catalyst particles in natural gas," vol. 73, no. 3, pp. 431–438.

Annexe A

Étude du catalyseur et de la sous-couche d'alumine

L'alumine influence la cinétique de croissance et peut altérer les interprétations des différents résultats sur la compréhension des mécanismes de croissances. La désactivation du catalyseur dépend fortement de l'alumine. Nous avons observé ces différences en comparant la croissance sur deux alumines différentes en C-CVD. Nous avons également observé un impact des filaments chauds sur l'état oxydation du fer pouvant avoir directement un lien avec la couche d'oxyde.

A.1 Sous-couche d'oxyde : alumine

Durant ces travaux de thèse, afin de comprendre le rôle des filaments chauds sur la croissance, des analyses cinétiques ont été réalisées. Nous nous sommes rendus compte que les cinétiques étaient différentes en fonction de la technique de dépôt d'alumine utilisée. Nous avons vu dans le chapitre III que le dépôt d'alumine avait un impact sur la reproductibilité de la nucléation. Une alumine obtenue par IBS était de meilleure qualité que de l'alumine ALD. Les vitesses de croissances sont plus rapides avec un temps d'incubation plus court pour l'alumine IBS. En ce qui concerne l'alumine ALD, sa qualité pouvait être modifiée d'un dépôt à un autre. Lorsque l'alumine était de moins bonne qualité, nous obtenions des vitesses de croissance beaucoup plus faibles avec des fins de vie plus rapides. Sur la figure A.1, deux croissances ont été réalisées simultanément durant un même procédé mais sur deux substrats différents. Le premier substrat était avec de l'alumine IBS, tandis que le second était sur de l'alumine ALD. La croissance a été réalisée en C-CVD pour s'affranchir de la dérive de température. La croissance a été dé-corrélée de la nucléation pour négliger l'impact de la nucléation sur le reste de la croissance. La nucléation est réalisée en HF-CVD. La première valeur (à $t = 2$ min) de la

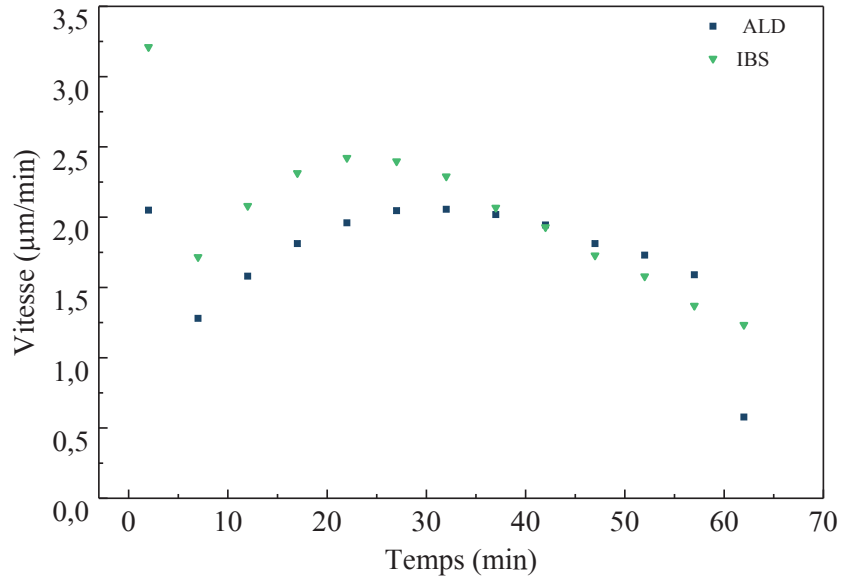
ANNEXE A. ÉTUDE DU CATALYSEUR ET DE LA SOUS-COUCHE D'ALUMINE

figure A.1a, correspond à la vitesse de croissance sous HF-CVD, les autres valeurs sont des vitesses de croissance en C-CVD. Dans les deux modes de croissance, les vitesses sont plus faibles sur l'alumine ALD avec un arrêt de croissance plus brutal engendrant des hauteurs de tapis plus faibles d'une vingtaine de microns au bout d'une heure (figure A.1b). Cependant la désactivation des nanoparticules catalytiques se fait plus progressivement sur de l'alumine ALD que en IBS. L'arrêt de croissance est tout de même plus rapide que sur de l'alumine IBS. L'arrêt de croissance peut-être provoqué pour des différentes raisons (vu dans le chapitre I État de l'art) comme l'épuisement du catalyseur, la formation d'un carbure ou un dépôt de carbone amorphe. Une alumine plus poreuse peut favoriser la diffusion de la nanoparticule dans celle-ci et engendrer un arrêt de croissance précoce.

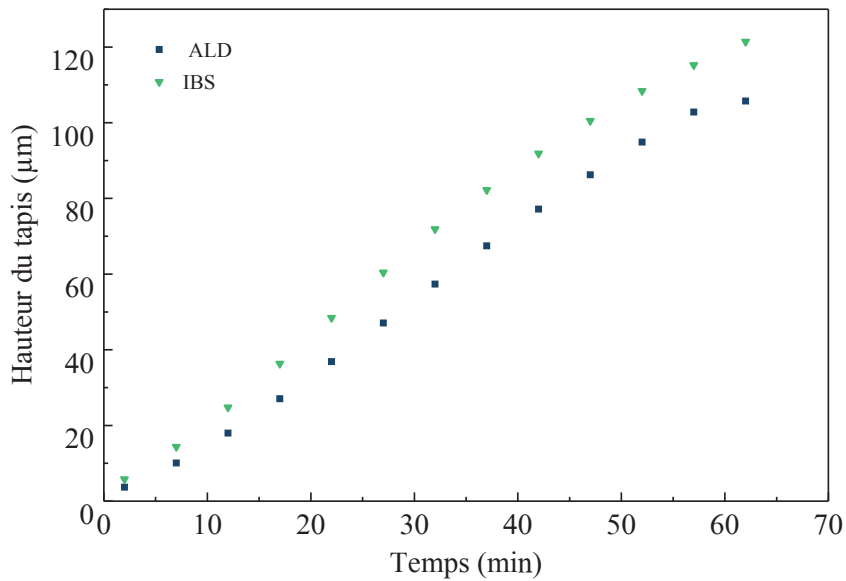
A.2 Le catalyseur : fer

Pour comprendre les différentes durées de vie catalytique et la variation d'énergie d'activation vues dans le chapitre IV, une analyse XPS a été réalisée sur les particules de fer après croissance. Nous avons réalisé 4 croissances à différentes températures dont deux ont été en HF-CVD et les deux autres en C-CVD. Nous avons supposé que les variations d'énergie d'activation pouvaient correspondre à un passage de différents états chimiques du fer, c'est-à-dire à l'état de carbure de fer à un état de fer α . Le carbure de fer étant plus stable que le fer métallique aux basses températures, nous nous attendions à observer un carbure si le fer était dans cet état pendant la croissance. La figure A.2 présente les résultats de l'analyse des quatre conditions. Le pic du carbone 1s dans un environnement carbure (énergie de liaison vers de 283 eV) n'a été observé dans aucune condition de croissance. Cependant l'analyse du pic Fe 2p (700–740 eV) montre que le pic du fer métallique est beaucoup plus important après croissance en C-CVD qu'après HF-CVD. Le fer serait plus oxydé en HF-CVD qu'en C-CVD. Nous supposons qu'il y a un lien étroit entre l'alumine et le fer formant ainsi un nouveau composé tel que l'hercynite (FeAl_2O_4). L'hercynite ralentirait la réduction du FeO obtenu par du fer initialement oxydé. Les filaments chauds pourraient favoriser la formation de ce nouveau composé ainsi que le type d'alumine expliquant des différences de durée de vie du catalyseur.

A.2. LE CATALYSEUR : FER



(a) Vitesses de croissance



(b) Hauteurs de tapis

FIGURE A.1 – Variation de la vitesse (a) et des hauteurs de tapis (b) d'une croissance produite dans une même condition C-CVD sur deux aluminés différentes (dépôt en ALD ou en IBS).

ANNEXE A. ÉTUDE DU CATALYSEUR ET DE LA SOUS-COUCHE D'ALUMINE

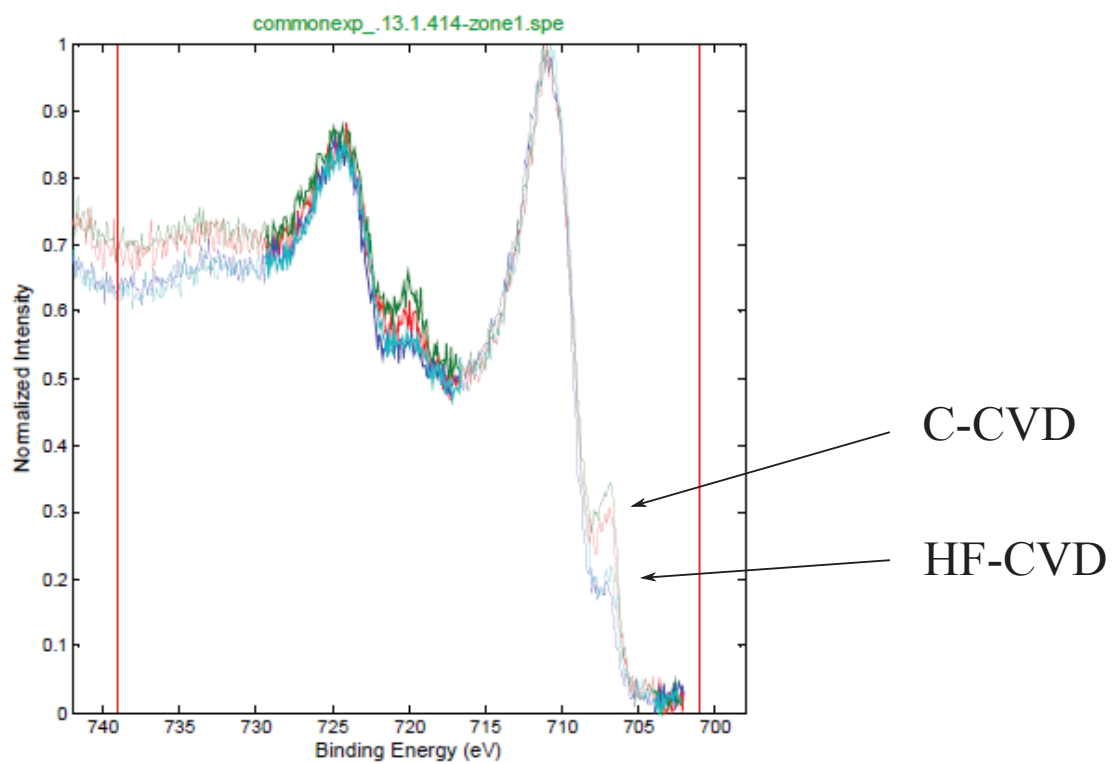


FIGURE A.2 – Analyses XPS du fer après croissance de deux conditions en HF-CVD et deux conditions en C-CVD.

Annexe B

Mesures électriques

Pour réaliser la caractérisation des faisceaux, un dispositif expérimental a dû être mis en place. La fiabilité des mesures est vérifiée en répétant les mesures sur différentes zones d'une même puce. À partir de ces premiers résultats, deux nouveaux designs de puce et nouveaux motifs de plot de catalyseur sont proposés dans ces annexes pour valider l'hypothèse que tous les nanotubes sont connectés et pour améliorer la précision de nos mesures.

B.1 Résistances linéiques et résistances de contact

Dans le chapitre V, quatre puces de croissances produites dans les mêmes conditions de filaments chauds ont été analysées. La deuxième a été analysée plus en détail pour évaluer la fiabilité de ce dispositif. Il existe 16 zones sur la puce qui permettent d'analyser les 4 différentes sections de faisceaux. Le tableau B.2 montre les différentes résistances de contact et résistances linéiques mesurées par zone et en fonction de la surface du plot de catalyseur. Pour remonter à une résistivité de chaque zone, la largeur du faisceau et l'épaisseur sont également indiquées. L'emplacement de chaque zone numérotée de 1 à 16 sur une puce est représenté sur la figure B.1. Nous remarquons que certaines zones comme la n°9 qui est en bordure de puce, présentent des résistances linéiques bien supérieures aux autres zones pour les 4 surfaces de catalyseur. Par contre, nous retrouvons à peu près la même résistivité par surface de catalyseur :

- à $S_{cat.} = 9 \mu\text{m}^2$, la résistivité ρ varie de 1,17 à 1,21 $\text{m}\Omega \text{ cm}$
- à $S_{cat.} = 18 \mu\text{m}^2$, la résistivité ρ varie de 1,13 à 1,63 $\text{m}\Omega \text{ cm}$
- à $S_{cat.} = 30 \mu\text{m}^2$, la résistivité ρ varie de 1,55 à 1,78 $\text{m}\Omega \text{ cm}$
- à $S_{cat.} = 60 \mu\text{m}^2$, la résistivité ρ varie de 1,65 à 1,77 $\text{m}\Omega \text{ cm}$

La résistivité est de $1,5 \pm 0,3 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ sur cette puce.

ANNEXE B. MESURES ÉLECTRIQUES

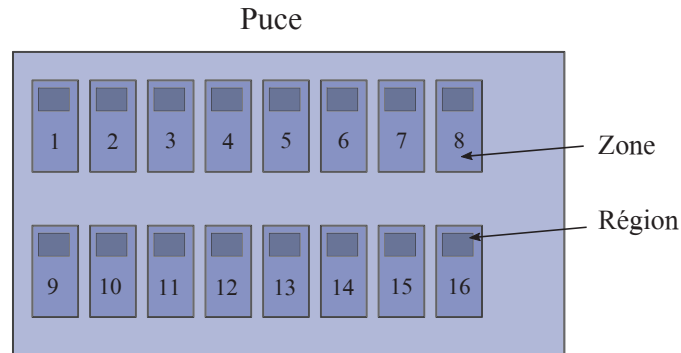


FIGURE B.1 – Schéma d'une puce avec les différentes zones numérotées de 1 à 16.

Croissance	2									
$S_{\text{car}} (\mu\text{m})^2$	9									
Zone	9		11		14		12		13	
R/L (Ohm/ μm)	38,73	1,70	22,57	1,93	22,76	3,77	21,96	1,16	27,14	1,95
R à I=0 (Ohm)	101,93	13,99	94,48	17,18	107,57	13,99	104,60	17,77	74,18	11,26
Largeur L (μm)	1-1,2		1,3-1,65		1,1-1,46		1,31-1,65		1,1-1,71	
Lmoy. (μm)	1,13	0,13	1,45	0,10	1,32	0,12	1,49	0,09	1,39	0,11
Épaisseur (μm)	0,27	0,06	0,37	0,00	0,40	0,00	0,37	0,06	0,31	0,05
ρ (mohm.cm)	1,18	0,00	1,21	0,00	1,20	0,00	1,21	0,00	1,17	0,00
$S_{\text{car}} (\mu\text{m})^2$	30									
Zone	9		11		14		12			
R/L (Ohm/ μm)	10,75	0,82	6,59	0,35	6,62	0,48	6,34	0,46		
R à I=0 (Ohm)	29,48	2,88	23,22	2,79	27,11	3,55	25,92	3,56		
Largeur L (μm)	3,1-3,4		6,8-7,2		5,5-5,9		6,56-7,55			
Lmoy. (μm)	3,28	0,12	6,82	0,21	5,82	0,17	7,00	0,25		
Épaisseur (μm)	0,44	0,12	0,38	0,00	0,42	0,00	0,40	0,05		
ρ (mohm.cm)	1,55	0,00	1,71	0,00	1,62	0,00	1,78	0,00	0,00	0,00
$S_{\text{car}} (\mu\text{m})^2$	18									
Zone	9		11		14		5		4	
R/L (Ohm/ μm)	20,21	0,65	11,56	0,42	11,79	0,06	9,68	0,46	12,06	0,93
R à I=0 (Ohm)	45,35	8,00	46,71	6,56	25,65	2,36	62,89	9,62	33,12	6,72
Largeur L (μm)	1,86		3,3-3,75		2,6-2,9		2-3,9		1,9-3,85	
Lmoy. (μm)	1,86	0,00	3,53	0,13	2,76	0,15	3,08	0,56	3,15	0,64
Épaisseur (μm)	0,40	0,09	0,40	0,00	0,46	0,00	0,38	0,03	0,43	0,04
ρ (mohm.cm)	1,50	0,00	1,63	0,00	1,50	0,00	1,13	0,00	1,63	
$S_{\text{car}} (\mu\text{m})^2$	60									
Zone	9		11		14		13			
R/L (Ohm/ μm)	4,69	1,27	3,78	0,52	3,19	0,72	2,94	0,54		
R à I=0 (Ohm)	35,12	5,37	26,96	3,43	35,12	5,87	36,32	4,75		
Largeur L (μm)	2,8-3		4,9-6		3,6-5,5		5,22-6,7			
Lmoy. (μm)	2,94	0,06	5,44	0,23	4,87	0,59	5,63	0,23		
Épaisseur (μm)	1,25	0,19	0,80	0,00	1,09	0,05	1,07	0,05		
ρ (mohm.cm)	1,73	0,00	1,65	0,00	1,70	0,00	1,77			

FIGURE B.2 – Tableau des différentes résistance linéiques et résistances de contact obtenues sur la puce n°2 des conditions de croissance en HF-CVD.

Nouveaux designs d'électrodes et de plots

- 2 designs d'électrodes sur une même puce (50/50, une zone sur deux)
- 8 motifs de catalyseur dont 5 nouveaux motifs (R12 à R16)

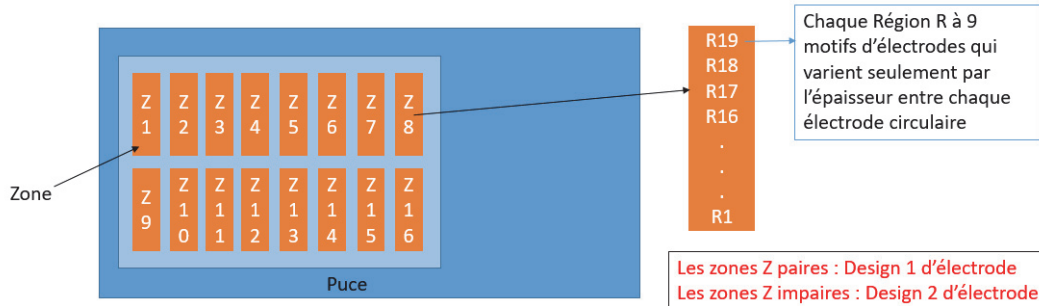


FIGURE B.3 – Nouveau design de la puce pour la caractérisation électrique des faisceaux.

B.2 Nouveau design des puces avec les électrodes

Afin d'optimiser la caractérisation électrique à partir de dispositif, quatre surfaces de plots de catalyseur sont ajoutées (figure B.3 et B.4). Ces nouveaux motifs font pour certains la même surface mais n'auront pas la même dimension, ce qui nous permettra de vérifier et conclure que tous les tubes du faisceau sont connectés. Une même résistance linéique permettrait de dire que nous connectons bien tous les nanotubes. Nous pourrions également vérifier les contacts avec les valeurs des résistances de contact qui étaient jusqu'à maintenant inversement proportionnelles aux nombres de tubes.

Le design des électrodes est également modifié. Le design de la figure B.5 est une modification de celui déjà utilisé dans le chapitre V, afin de pouvoir connecter le faisceau s'il est trop en biais en fonction de l'axe privilégié lors du couchage. Le deuxième design permet de mesurer les faisceaux du haut en bas permettant d'être moins influencé par la dé-densification des faisceaux lors des mesures (figure B.7). Sur ces électrodes, nous augmentons la probabilité de connecter un faisceau. Sur les figure B.6 et B.8 sont indiquées toutes les informations pour créer ces nouveaux designs d'électrodes.

ANNEXE B. MESURES ÉLECTRIQUES

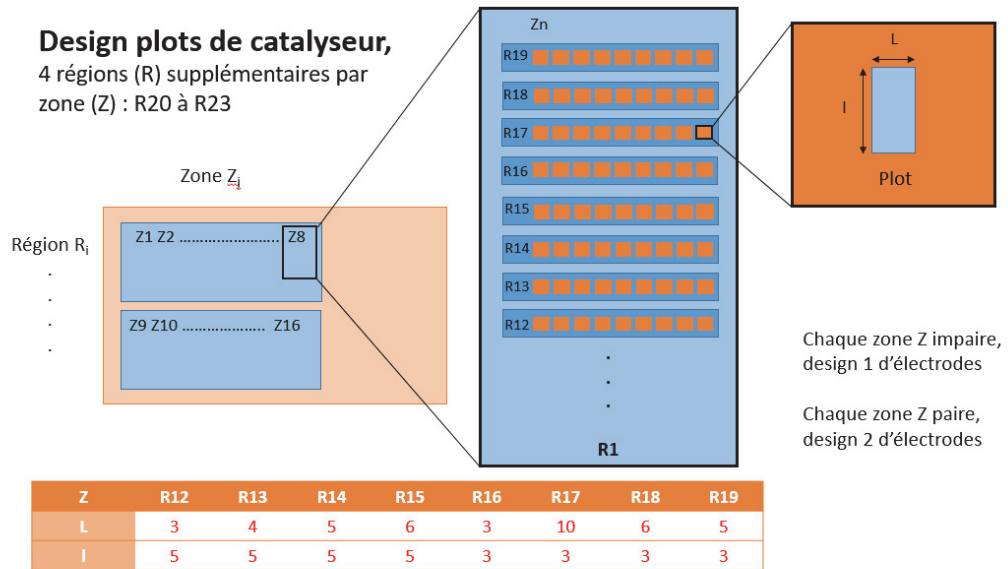


FIGURE B.4 – Dimensions et positions des nouvelles surfaces de plots de catalyseur sur la puce.

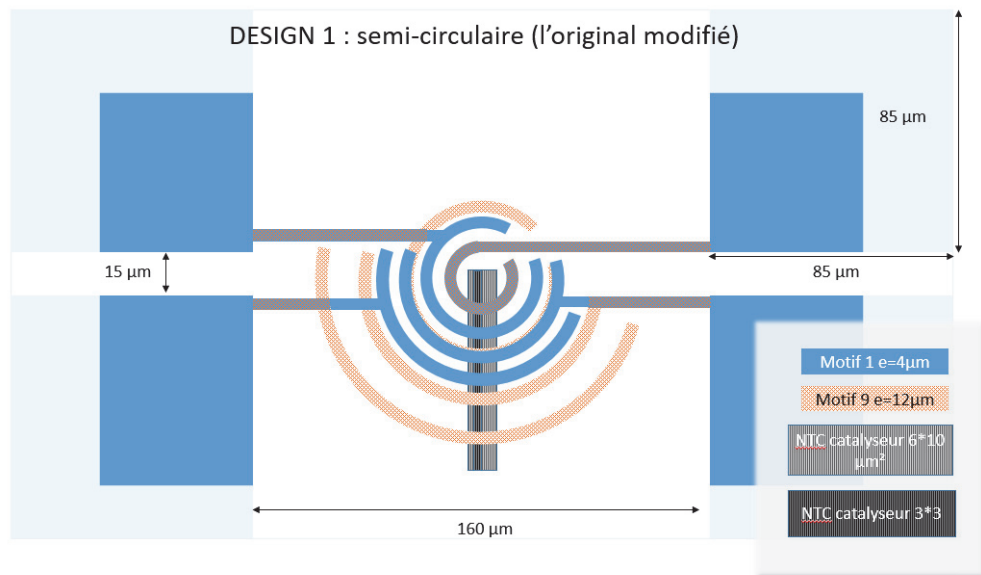


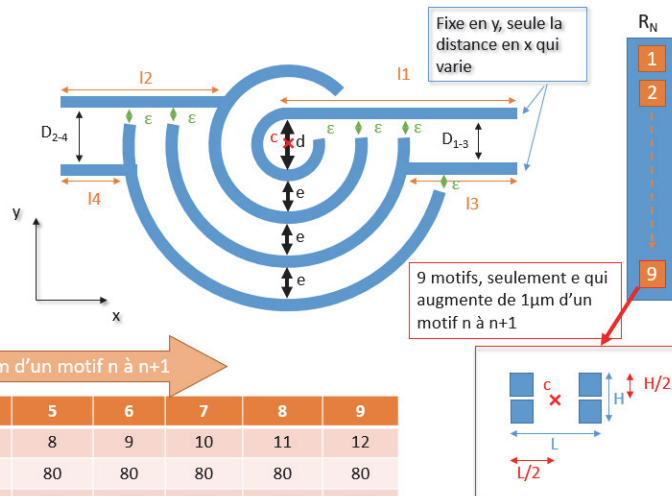
FIGURE B.5 – Design des électrodes modifiées.

B.2. NOUVEAU DESIGN DES PUCES AVEC LES ÉLECTRODES

NOUVEAUTÉS

La position des branches (D_{2-4} et D_{1-3}) sont fixes mais leurs longueurs l_n varient en fonction de e (épaisseur entre les électrodes) sauf l_1 toujours fixe

d	fixe	$18 \mu\text{m}$
e	variable	4 à $12 \mu\text{m}$
D_{2-4}	fixe	$23 \mu\text{m}$
D_{1-3}	fixe	$17 \mu\text{m}$
ϵ	fixe	$>4 \mu\text{m}$



e augmente d' $1 \mu\text{m}$ d'un motif n à $n+1$

Motif	1	2	3	4	5	6	7	8	9
e	4	5	6	7	8	9	10	11	12
l_1	80	80	80	80	80	80	80	80	80
l_2	66	65	63	62	61	60	58	57	56
l_3	54	52	50	48	45	43	41	39	37
l_4	46	43	40	37	33	30	27	24	21

Pour petit faisceau : $65 \mu\text{m}$ min

c est au centre des 4 électrodes (soit des 4 plots d'électrodes) et également des plots de catalyseur

FIGURE B.6 – Nouvelles dimensions des électrodes.

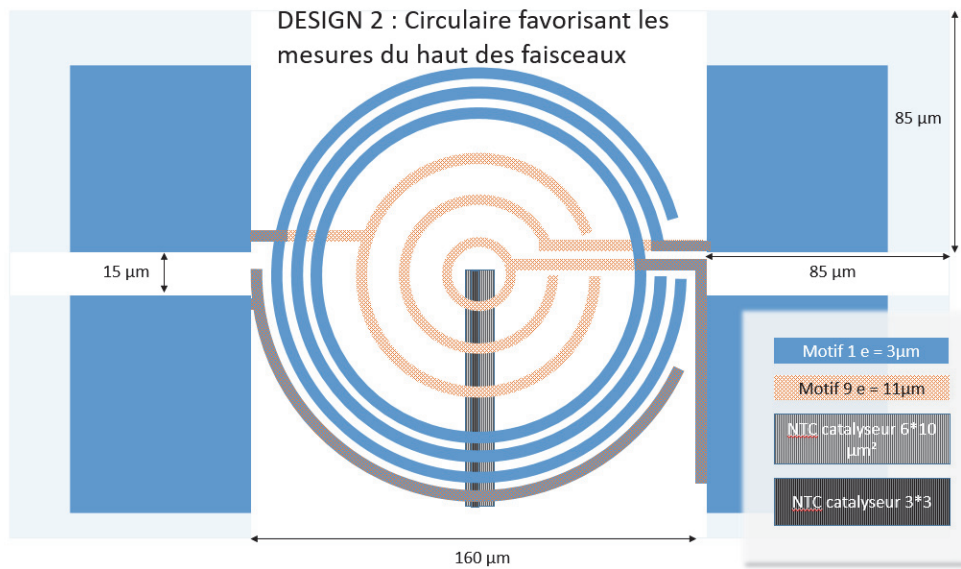


FIGURE B.7 – Nouveaux design des électrodes pouvant connecter autour du plot de catalyseur.

ANNEXE B. MESURES ÉLECTRIQUES

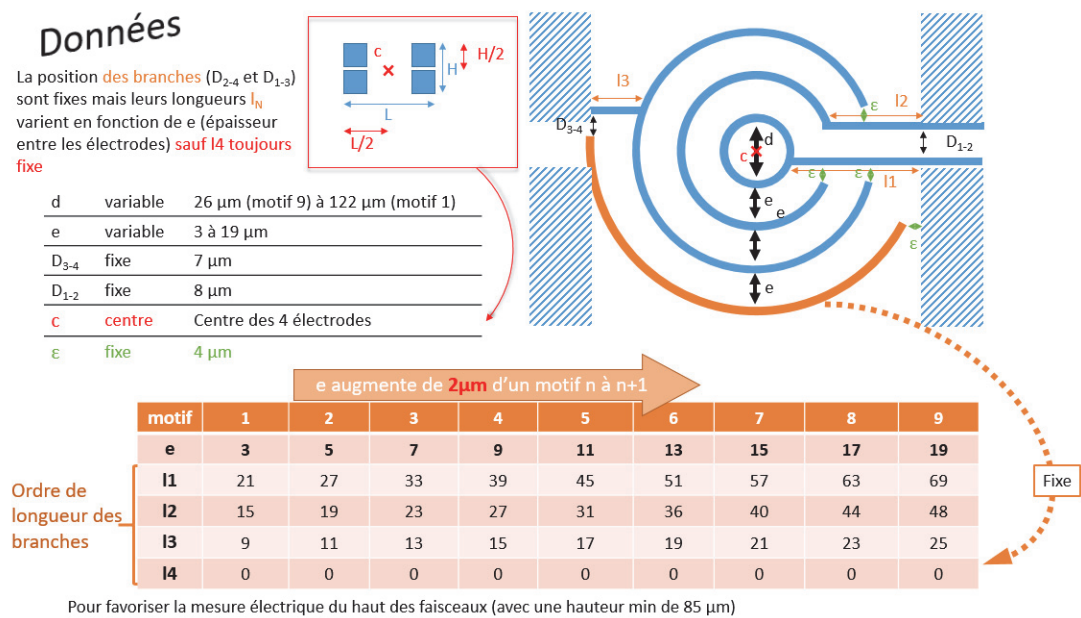


FIGURE B.8 – Dimensions du nouveau design des électrodes.