

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

Année 2011

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Synthèse par procédé plasma et caractérisation de nanotubes : étude des mécanismes de croissance et applications électronique, biochimique et thermique.

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences des Matériaux
Spécialité : Plasma – Couches Minces et Nanostructures

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Aurélien TAILLEUR

Le 12 juillet 2011, devant le jury :

Rapporteurs	Souad Ammar Mohamed Belmahi	<i>Professeur à l'Université Paris Diderot, ITODYS Paris Professeur à l'Université H. Poincaré Nancy I, Institut J. Lamour Vandoeuvre-les-Nancy</i>
Examineurs	Azzedine Bousseksou Thierry Brousse Mohamed-Abdou Djouadi Laurent Le Brizoual	<i>Directeur de Recherche, LCC-CNRS Toulouse Professeur à l'Université de Nantes, LGMPA Nantes Professeur à l'Université de Nantes, LPCM-IMN Nantes Maître de conférences à l'Université de Nantes, LPCM- IMN Nantes</i>

Directeur de thèse : Mohamed Abdou Djouadi

Co-encadrant : Laurent Le Brizoual

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Plasma et Couches Minces (PCM) de l'institut des matériaux Jean Rouxel (IMN). Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble de l'équipe pour son accueil depuis mon stage de master.

Je remercie tout particulièrement mes encadrants : mon directeur de thèse, Mohamed Abdou Djouadi, et mon sous-directeur, Laurent Le Brizoual, tout d'abord pour m'avoir accordé leur confiance en me donnant l'opportunité de réaliser mon stage de master et ma thèse sur le réacteur nanotubes de l'équipe mais aussi pour le suivi apporté à mes travaux et leurs conseils avisés.

Je remercie aussi la chef d'équipe, Agnès Granier, pour l'intérêt porté à mon travail et ses conseils avisés, notamment pour les diagnostics plasma réalisés lors de ce travail de thèse.

Je remercie Azzedine Bousseksou de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie Souad Ammar et Mohamed Belmahi d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit ainsi que pour leurs conseils judicieux.

Je remercie Thierry Brousse et Pierre-Yves Tessier d'avoir accepté d'être dans mon jury de thèse et pour l'intérêt porté à mes travaux au cours de ma thèse.

Je tiens aussi à remercier mes prédécesseurs sur le réacteur nanotubes, Aurélien Gohier et Martin Dubosc, pour leur aide précieuse lors de mon stage de master et pour m'avoir donné envie de prolonger mes travaux sur cette thématique lors de ma thèse.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé pour les différentes caractérisations réalisées lors de ce travail de thèse :

- *pour les analyses MEB : Alain Barreau et son successeur Nicolas Stephan, que je remercie aussi pour leur bonne humeur.*
- *pour les analyses MET : Eric Gautron et Nicolas Gaultier, que je remercie tout particulièrement pour leur disponibilité, leur aide précieuse et aussi leur bonne humeur.*
- *pour les analyses Raman et Infra-Rouge : Jean-Yves Mévellec.*
- *pour les analyses XPS : Vincent Fernandez et Christophe Cardinaud.*
- *pour la profilométrie et les mesures de température : Nicole Langlois, que je remercie particulièrement pour sa disponibilité et l'accueil toujours chaleureux, lorsque j'ai eu besoin de son aide.*
- *pour la spectroscopie d'émission optique : Martin Dubosc et Agnès Granier.*
- *pour la spectrométrie de masse : Tibériu Minéa et Stéphane Casimirius.*

Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler sur les différentes thématiques abordées lors de ce travail de thèse :

- *pour la préparation du catalyseur par voie électrochimique : Thierry Brousse et Cédric Martin, dont les conseils avisés m'ont été très utiles pour la mise en place du dispositif électrochimique.*
- *pour la préparation de la couche barrière de TiN : Thierry Brousse et Yann Borjon-Piron pour les essais de dépôt de couche mince réalisés à l'EPUN, bien que ceux-ci soient restés infructueux ; et Amine Achour pour le temps qu'il a consacré à la préparation de cette couche barrière.*
- *pour la synthèse de nanotubes en tant qu'interconnexions dans des vias : Martin Dubosc, Stéphane Casimirus et Jean-Luc Duvail.*
- *pour la réalisation d'électrode à base de nanotubes destinées à la détection de biomolécules : Erwan Luais, Pierre-Yves Tessier et Mohamed Boujtita.*
- *pour la réalisation de couches minces nanocomposites d'AlN enrobant les nanotubes destinées au management thermique : Akram Soussou, Pascal Tristant et Yves Scudeller.*
- *pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore : Aurélien Gohier, pour l'étude préliminaire qu'il réalisa à la fin de sa thèse.*

Je remercie finalement tous les thésards, les post-docs et les permanents de l'IMN que j'ai eu l'occasion de côtoyer lors de ces années de thèse et qui participent à l'ambiance générale du labo, qui se veut très conviviale et sympathique.

Table des matières

<i>Introduction générale.</i>	1
Chapitre I :	
Introduction aux nanotubes : structure, propriétés, applications et techniques de synthèse.	5
I.1. Structure des nanotubes.	6
<i>I.1.1. Structure des nanotubes de carbone (NTC).</i>	6
<i>I.1.2. Structure des nanotubes de nitrure de bore (NTBN).</i>	7
I.2. Propriétés et applications des NTC et des NTBN.	7
<i>I.2.1. Propriétés mécaniques et applications.</i>	8
I.2.1.1. Propriétés mécaniques des NTC.	8
I.2.1.2. Applications liées aux propriétés mécaniques des NTC.	8
I.2.1.3. Propriétés mécaniques des NTBN.	9
<i>I.2.2. Propriétés électroniques et applications.</i>	9
I.2.2.1. Propriétés électroniques des NTC.	9
I.2.2.2. Applications liées aux propriétés électroniques des NTC.	11
I.2.2.3. Propriétés électroniques des NTBN.	13
I.2.2.4. Applications liées aux propriétés électroniques des NTBN.	13
<i>I.2.3. Propriétés thermiques et applications.</i>	13
I.3. Procédés de synthèse de nanotubes de carbone et de nitrure de bore.	14
<i>I.3.1. Procédés de synthèse à haute température : par voie physique.</i>	14
I.3.1.1. Synthèse de nanotubes par arc électrique.	14
I.3.1.2. Synthèse de nanotubes par ablation laser.	16
I.3.1.3. Possibilités et limitations des procédés de synthèse par voie physique.	17
<i>I.3.2. Procédés de synthèse à température modérée : par voie chimique.</i>	17
I.3.2.1. Synthèse de nanotubes par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).	18
I.3.2.2. Synthèse de nanotubes par CVD assistée par plasma (PECVD).	26
I.4. Conclusion du chapitre.	33

Chapitre II :	
Dispositifs expérimentaux, procédures de synthèse et outils de caractérisation du plasma et des nanotubes de carbone et de nitrure de bore.	35
II.1. Présentation du réacteur ECR-PECVD.	36
<i>II.1.1. Principe de l'effet ECR.</i>	36
<i>II.1.2. Principe de l'auto-polarisation RF.</i>	37
<i>II.1.3. Montage expérimental.</i>	37
II.1.3.1. Description des éléments permanents du réacteur ECR-PECVD.	38
II.1.3.2. Procédures de dépôt et configurations du réacteur ECR-PECVD.	41
II.2. Présentation des outils de caractérisation du catalyseur et des nanotubes.	48
<i>II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).</i>	48
<i>II.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET).</i>	48
<i>II.2.3. Spectroscopie Raman.</i>	50
<i>II.2.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).</i>	50
<i>II.2.5. Profilométrie.</i>	51
<i>II.2.6. Spectroscopie infra-rouge (IR).</i>	51
<i>II.2.7. Diffraction des rayons X (DRX).</i>	51
II.3. Caractérisation préliminaire du plasma.	51
<i>II.3.1. Spectroscopie d'émission optique (OES).</i>	52
II.3.1.1. Principe de l'OES et montage expérimental.	52
II.3.1.2. Résultats des mesures par OES.	52
<i>II.3.2. Mesure du flux d'ions par sonde plane.</i>	53
II.3.2.1. Principe de la mesure du flux d'ions et montage expérimental.	53
II.3.2.2. Résultats des mesures de flux d'ions au niveau du substrat.	54
<i>II.3.3. Spectrométrie de masse.</i>	55
II.3.3.1. Principe de la spectrométrie de masse et montage expérimental.	55
II.3.3.2. Résultats des mesures par spectrométrie de masse.	56
II.4. Conclusion du chapitre.	72

Chapitre III :	
Synthèse, caractérisation et étude des mécanismes de croissance de tapis de nanotubes de carbone multi-parois orientés sur substrat plan.	75
III.1. Recherche du point de fonctionnement.	76
<i>III.1.1. Caractérisation du catalyseur.</i>	76
<i>III.1.2. Evaluation de l'influence des paramètres de dépôt.</i>	78
III.1.2.1. Evaluation de l'influence de la puissance micro onde.	79
III.1.2.2. Evaluation de l'influence de la polarisation RF du substrat.	81
III.1.2.3. Evaluation de l'influence du rapport des débits gazeux.	82
III.1.2.4. Evaluation de l'influence de la pression.	85
III.1.2.5. Evaluation de l'influence de la température.	86
<i>III.1.3. Caractérisation des NTC synthétisés au point de fonctionnement.</i>	87
III.1.3.1. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET).	87
III.1.3.2. Caractérisation par spectroscopie Raman.	88
III.1.3.3. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).	89
<i>III.1.4. Définition des conditions standard de synthèse de NTC.</i>	91
III.2. Synthèse de NTC sur différents substrats.	91
<i>III.2.1. Synthèse de NTC sur un substrat de TiN/Si.</i>	92
III.2.1.1. Synthèse de NTC à partir de nickel préparé par PVD sur TiN/Si.	92
III.2.1.2. Synthèse de NTC à partir de nickel électrodéposé sur TiN/Si.	97
III.2.1.3. Caractérisation Raman des NTC synthétisés sur TiN/Si.	99
<i>III.2.2. Synthèse de NTC sur un substrat de a-C/Si.</i>	100
<i>III.2.3. Synthèse de NTC sur SiO₂/Si.</i>	102
<i>III.2.4. Synthèse de NTC sur silicium.</i>	103
<i>III.2.5. Synthèse de NTC sur saphir (Al₂O₃).</i>	104
III.3. Synthèse de nanoparois de carbone sur différents substrats.	105
<i>III.3.1. Synthèse de nanoparois sur TiN / Si.</i>	105
<i>III.3.2. Synthèse de nanoparois sur a-C / Si.</i>	106

III.4. Etude des mécanismes de croissance : étude temporelle.	107
<i>III.4.1. Observations au MEB.</i>	107
<i>III.4.2. Observations au MET.</i>	110
<i>III.4.3. Caractérisation Raman.</i>	114
<i>III.4.4. Comparaison avec les résultats obtenus avec du nickel électrodéposé sur TiN/Si.</i>	114
<i>III.4.5. Comparaison avec les résultats obtenus avec du nickel électrodéposé sur a-C/Si.</i>	118
<i>III.4.6. Comparaison récapitulative.</i>	120
III.5. Conclusion du chapitre.	122

Chapitre IV :
Applications électronique, biochimique et thermique des nanotubes de carbone multi-parois. 125

IV.1. Utilisation de NTC en tant qu'interconnexions pour la microélectronique : Synthèse de NTC multi-parois dans des vias.	126
<i>IV.1.1. Problématique de l'ANR « Nanoréseaux ».</i>	126
<i>IV.1.2. Stratégie utilisée pour l'intégration 1D de NTC multi-parois dans des vias ou des template.</i>	128
<i>IV.1.3. Résultats expérimentaux sur la synthèse de NTC multi-parois dans des vias.</i>	130
<i>IV.1.4. Résultats expérimentaux sur la synthèse de NTC multi-parois dans des templates d'alumine.</i>	135
<i>IV.1.5. Conclusion sur l'utilisation de NTC comme interconnexions.</i>	137

IV.2. Utilisation de tapis de NTC multi-parois orientés pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques.	138
<i>IV.2.1. Problématique du projet Région « Biocap'Loire ».</i>	<i>138</i>
<i>IV.2.2. Stratégie utilisée pour la réalisation d'un biocapteur à base de NTC fonctionnalisés.</i>	<i>141</i>
<i>IV.2.3. Résultats expérimentaux.</i>	<i>141</i>
IV.2.3.1. Préparation de la couche barrière et du catalyseur.	141
IV.2.3.2. Synthèse de NTC.	142
IV.2.3.3. Fonctionnalisations des NTC.	143
IV.2.3.3. Mesures électrochimiques.	144
IV.2.3.3. Mesures de courant collecté dans le cas de la détection de H ₂ O ₂ par HRP.	145
<i>IV.2.4. Conclusion sur l'utilisation de NTC comme transducteur pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques.</i>	<i>146</i>
IV.3. Utilisation de tapis de NTC multi-parois encapsulés par du nitrure d'aluminium pour la réalisation d'évacuateurs thermiques destinés à la microélectronique.	147
<i>IV.3.1. Contexte et intérêt des NTC pour le management thermique.</i>	<i>147</i>
<i>IV.3.2. Stratégies utilisées pour l'encapsulation par du nitrure d'aluminium de tapis de NTC multi-parois orientés.</i>	<i>149</i>
<i>IV.3.3. Caractérisations des couches minces de nitrure d'aluminium encapsulant des tapis de NTC multi-parois orientés.</i>	<i>151</i>
IV.3.3.1. Caractérisations des couches minces obtenues par pulvérisation magnétron réactive en mode continu (DC).	151
IV.3.3.2. Caractérisations des couches minces obtenues par pulvérisation magnétron pulsée à haute puissance (HiPIMS).	157
IV.3.3.3. Caractérisations des couches minces obtenues par Metal Organic-CVD (MO-CVD).	162
IV.3.3.4. Caractérisation par DRX des couches minces obtenues.	167
<i>IV.3.4. Conclusion sur l'utilisation de couches minces d'AlN encapsulant des NTC pour la réalisation d'évacuateurs thermiques.</i>	<i>168</i>
IV.4. Conclusion du chapitre.	169

Chapitre V :	
Synthèse et étude des mécanismes de croissance de nanotubes de nitrure de bore.	171
V.1. Recherche d'un point de fonctionnement du réacteur pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore.	172
<i>V.1.1. Stratégie utilisée pour l'optimisation des paramètres.</i>	172
<i>V.1.2. Essais préliminaires de dépôts de couches minces de BN.</i>	174
<i>V.1.3. Etude de l'influence de la polarisation RF du substrat.</i>	176
V.1.3.1. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge (FTIR).	176
V.1.3.2. Analyse MEB.	177
V.1.3.3. Analyse MET.	180
<i>V.1.4. Etude de l'évolution en fonction du temps de dépôt.</i>	184
V.1.4.1. Analyse MEB.	184
V.1.4.2. Analyse MET.	186
V.1.4.3. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge (FTIR).	187
<i>V.1.5. Essais d'améliorations des autres paramètres.</i>	188
V.1.5.1. Augmentation de la puissance micro-onde.	188
V.1.5.2. Eloignement des échantillons par rapport à la cible.	188
V.1.5.3. Augmentation de la température : essai de synthèse en configuration grille.	189
<i>V.1.6. Définition des conditions retenues pour la synthèse de NTBN à peu de parois.</i>	190
V.2. Synthèse de nanotubes de nitrure de bore à peu de parois sur TiN/Si à partir de différents catalyseurs.	190
<i>V.2.1. Préparation du catalyseur.</i>	191
<i>V.2.2. Essai de synthèse de nanotubes de nitrure de bore par des nanoparticules de fer.</i>	193
<i>V.2.3. Synthèse de nanotubes de nitrure de bore par des nanoparticules de cobalt.</i>	194
V.3. Conclusion du chapitre.	197
<i>Conclusion générale.</i>	201
Références bibliographiques.	209

Introduction générale.

Le travail présenté dans ce manuscrit apporte une contribution à la compréhension des mécanismes de croissance des nanotubes, qui sont aujourd'hui l'objet de toutes les attentions dans le domaine des nanotechnologies. En effet, depuis leur découverte il y a 20 ans, les nanotubes de carbone ont démontré de multiples propriétés dépassant de loin tout autre matériau actuellement connu, dont les potentialités applicatives sont aussi exceptionnelles que variées. Leur structure interne en feuillets graphitiques enroulés leur octroie notamment une résistance mécanique inégalée avec un module d'Young atteignant le TPa. Leur excellent facteur de forme (> 100) leur confère des propriétés d'émission de champ qui, associées à leur dimensions nanométriques, permettrait de réaliser des écrans plats à très haute résolution ou de diminuer la taille des motifs en nanolithographie. Leur conductivité thermique est quant à elle d'un ordre de grandeur supérieure à un métal tel que le cuivre ($\sigma_{\text{NTC}} \sim 3000 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et $\sigma_{\text{Cu}} \sim 400 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$). Les NTC pourraient donc être utilisés comme nanocanaux d'évacuation pour le management thermique des transistors de puissance ou des lasers à cascade quantique. Ils ont par ailleurs montré une densité de courant admissible de deux ordres de grandeur supérieure à celle du cuivre ($\delta_{\text{NTC}} \sim 10^9 \text{ A/cm}^2$ et $\delta_{\text{Cu}} \sim 10^7 \text{ A/cm}^2$). C'est pourquoi, dans l'optique d'une miniaturisation encore plus poussée, ils sont pressentis pour remplacer le cuivre dans les futures générations de composants pour la microélectronique, qui entrera alors dans l'ère de la nanoélectronique. En outre leur propriété la plus remarquable est certainement leur capacité de transport balistique des électrons, qui va jusqu'à contrecarrer l'effet Joule grâce à une structure interne parfaite, dépourvue de centre de diffusion inélastique susceptible de faire perdre de l'énergie aux électrons les traversant. Cela permettrait d'une part, de solutionner le problème de l'échauffement des composants et d'autre part, d'augmenter les fréquences de travail des microprocesseurs jusqu'au THz. Les potentialités des nanotubes sont donc extraordinaires et méritent amplement l'intérêt qui leur est porté. Par ailleurs les résultats prometteurs des NTC ont amené les scientifiques à considérer d'autres composés susceptibles de former des structures tubulaires, comme par exemple les composés de type lamellaire (MoS_2 , WS_2 , $\text{BN}\dots$). Ces recherches ont entre autres abouti il y a une quinzaine d'année à la première synthèse de nanotubes de nitrure de bore (NTBN), qui ont depuis aussi démontré des propriétés intéressantes.

Mais la principale difficulté qui se pose aujourd'hui pour bénéficier de leurs propriétés exceptionnelles est la maîtrise de leur synthèse. La compréhension des mécanismes de croissance et le contrôle des conditions de synthèse sont donc indispensables pour franchir ce pas technologique. Deux types de procédés sont aujourd'hui utilisés pour cette synthèse. Historiquement la première voie utilisée fut le dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition en anglais ou PVD), consistant à pulvériser une cible de graphite par arc électrique ou ablation laser. Mais cette voie à l'inconvénient de se faire à haute température ($> 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) et de synthétiser des fagots de nanotubes non localisés, dont l'utilisation nécessite des étapes de nano-manipulations et de purification délicates et coûteuses. C'est pourquoi des méthodes catalytiques permettant la localisation de la synthèse et la diminution de la température ($< 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) ont été développées. Ces méthodes utilisent un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition en anglais ou CVD), qui permet la synthèse de nanotubes localisés par le catalyseur mais soit, désordonnés soit, orientés par soutien mutuel si leur densité est suffisante. L'utilisation d'un plasma, permettant d'orienter les NTC grâce au champ régnant dans la gaine formée au voisinage du substrat, s'est alors imposée pour la synthèse de nanotubes orientés et de densité contrôlée. De surcroît l'apport

énergétique assuré par le bombardement ionique facilite la diminution de la température de synthèse ($< 800\text{ °C}$). Ainsi divers procédés de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition en anglais ou PECVD) ont été développés.

C'est dans ce contexte que la recherche sur la synthèse de nanotubes fut entreprise à l'équipe Plasma-Couches Minces (PCM) de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN). Celle-ci commença grâce à l'utilisation d'un réacteur PECVD, qui démontra la faisabilité de synthétiser des nanotubes par PECVD et a déjà permis à trois thèses d'être menées. La première d'entre elles avait notamment montré la possibilité de synthétiser des nanotubes de carbone multi-parois bien graphitisés dès 700 °C [Point05]. Puis une seconde thèse a permis de synthétiser des NTC multi-parois, sous plasma de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$, ou mono-paroi, sous plasma de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$, dès 600 °C [Gohier07(3)]. De plus une troisième thèse, portant plus particulièrement sur la réalisation d'interconnexions à base de NTC, se déroula en même temps que la précédente et montra la possibilité de synthétiser des NTC dans des vias dès 520 °C [Dubosc07(2)]. Ainsi dans le but de diminuer encore la température de synthèse, une nouvelle configuration du réacteur fut mise au point, permettant de mieux contrôler l'énergie des ions au voisinage du substrat. En effet dans cette configuration, les ions sont directement accélérés vers le substrat, grâce à une polarisation radio-fréquence (RF) du porte-substrat. C'est dans ce cadre que débuta mon travail de thèse, qui s'est orienté d'une part, vers l'étude des mécanismes de croissance des nanotubes et d'autre part, vers l'étude de trois applications potentielles : les interconnexions, les biocapteurs et le management thermique.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la présentation des nanotubes. Leur structure interne sera alors plus amplement décrite. Puis nous nous intéresserons à leurs multiples propriétés exceptionnelles et applications potentielles associées. Enfin seront présentées les différentes techniques permettant leur synthèse.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des différents dispositifs expérimentaux utilisés lors de ce travail de thèse ainsi qu'à la caractérisation préliminaire du plasma. Nous expliciterons le fonctionnement du réacteur plasma utilisé pour la synthèse de nanotubes, qui utilise un procédé ECR-PECVD (Electron Cyclotron Resonance-PECVD). Ce réacteur peut être utilisé à la fois pour la synthèse de nanotubes de carbone et de nitrure de bore et permet en outre de préparer, par PVD, le catalyseur métallique nécessaire à la synthèse de nanotubes. Celui-ci est alors recuit à la température de synthèse des nanotubes ($450\text{ à }600\text{ °C}$), afin d'être restructuré en nanoparticules, indispensables pour amorcer la forme tubulaire des nanotubes. Lors de ce travail de thèse ces nanoparticules ont aussi été préparées par voie électrochimique, qui sera aussi décrite. Nous verrons ensuite les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des nanotubes et des nanoparticules catalytiques. Enfin les outils de caractérisations du plasma ainsi que les résultats obtenus lors de ces analyses seront présentés.

Le troisième chapitre est consacré à l'optimisation du procédé et à l'étude des mécanismes de croissance de tapis de NTC multi-parois verticalement orientés sur substrat plan. Nous verrons tout d'abord la recherche du point de fonctionnement du réacteur ECR-PECVD permettant la synthèse de NTC multi-parois. Cette recherche a été réalisée par une étude de l'influence des différents paramètres de dépôt. Puis seront présentés les résultats obtenus avec ce point de fonctionnement sur différents couples catalyseur-substrat. Enfin nous nous intéresserons à l'étude des mécanismes de croissance, réalisée en faisant varier le temps de synthèse, qui a permis de dégager certaines tendances en cours de synthèse.

Le quatrième chapitre est consacré aux différentes applications potentielles des NTC multi-parois étudiées lors de ce travail de thèse. Nous verrons tout d'abord une étude sur l'intégration 1D de NTC dans des vias, en vue d'être utilisés comme interconnexions. Cette étude fut menée dans le cadre de l'ANR « Nanoréseaux ». Puis nous verrons une étude sur l'utilisation de NTC comme transducteurs pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques. Cette étude a quant à elle été réalisée dans le cadre du projet Région « Biocap'Loire ». Enfin nous verrons une étude sur l'encapsulation de NTC par du nitrure d'aluminium pour la réalisation d'évacuateurs thermiques destinés à la microélectronique. Cette dernière étude fut menée dans le cadre de l'ANR « Nanothermic ».

Le cinquième chapitre est consacré à la synthèse de nanotubes de nitrure de bore. Nous verrons tout d'abord la recherche d'un point de fonctionnement du réacteur pour cette synthèse. Celle-ci a été réalisée à l'aide d'une étude préliminaire de dépôts de couches minces de nitrure de bore et une étude de l'influence des différents paramètres, notamment la polarisation du substrat, qui fut l'objet d'une attention particulière. Puis nous verrons les premiers résultats obtenus sur un substrat de TiN/Si avec des nanoparticules de fer ou de cobalt comme catalyseur pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore à peu de parois.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale suivie des perspectives de ce travail de thèse.

Chapitre I :

Introduction aux nanotubes :

structure, propriétés, applications et techniques de synthèse.

Ce chapitre est consacré à la présentation des nanotubes de carbone et de nitrure de bore. Une première partie décrira leur structure interne. Puis nous verrons dans un deuxième temps leurs propriétés exceptionnelles ainsi que leurs applications potentielles. Enfin une troisième et dernière partie présentera les différentes techniques permettant leur synthèse.

I.1. Structure des nanotubes.

Les structures internes des nanotubes de carbone (NTC) et de nitrure de bore (NTBN) sont assez similaires. Ainsi pour décrire cette structure, nous commencerons par voir en détail la structure des NTC. Puis nous verrons les différences qui existent avec la structure des NTBN.

I.1.1. Structure des nanotubes de carbone (NTC).

La structure des NTC (fig. 1) correspond à un plan de graphène, constitué d'atomes de carbone en hybridation sp^2 et organisés en forme d'hexagones, enroulé sur lui-même selon un axe variable, caractéristique du nanotube (fig. 1a et 1b). Il est fermé à ses extrémités par des demi-fullerènes, constitués de pentagones de carbone (fig. 1c).

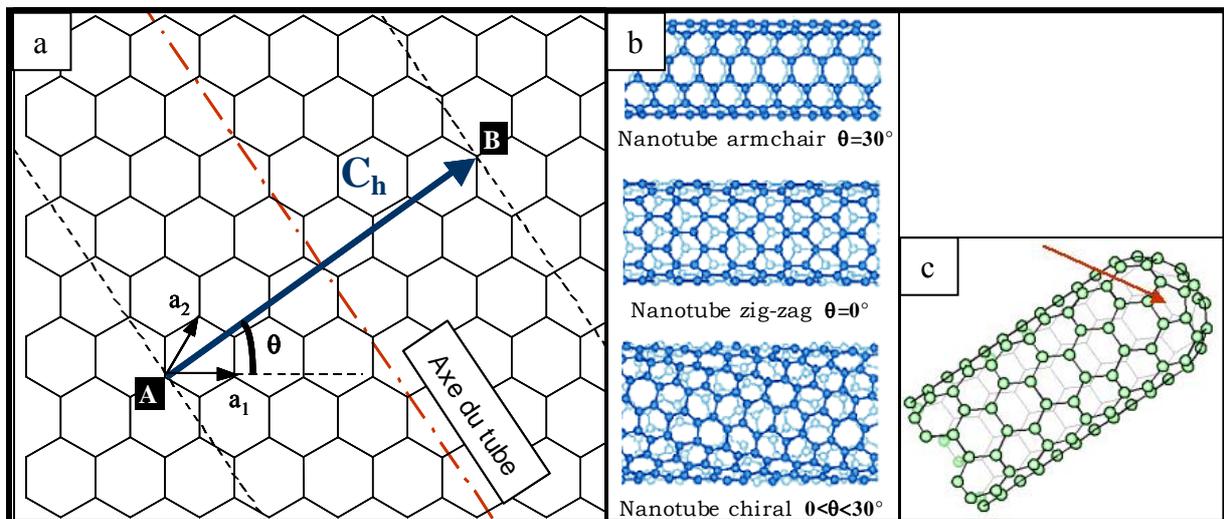


Figure 1 : Structure des NTC : (a) plan de graphène et formalisme utilisé pour caractériser les NTC, (b) différents types de NTC selon leur chiralité, (c) fermeture des NTC [Gohier07(3)].

Comme le montre la figure 1a, chaque NTC est caractérisé par son vecteur chiral (C_h), défini par ses coordonnées entières (n,m) dans la base des vecteurs primitifs du graphène (a_1, a_2). Ce vecteur caractérise à la fois la direction d'enroulement du plan de graphène (θ), qui permet de distinguer 3 types de nanotubes (fig. 1b) [Dresselhaus92], et le diamètre du nanotube (d). Ces deux grandeurs sont déterminées par les relations suivantes :

$$d = a_{c-c} \times \frac{\left(\sqrt{3 \times (n^2 + m^2 + nm)} \right)}{\pi} \quad \theta = \text{Arctan} \left(\frac{m \times \sqrt{3}}{m + 2n} \right)$$

Par ailleurs les NTC peuvent être constitués d'un ou plusieurs tubes, imbriqués les uns dans les autres comme des poupées russes et constituant les parois du nanotube. On parle alors de NTC mono-paroi pour les NTC constituées d'un seul tube, et de NTC multi-parois pour les NTC constitués de plusieurs tubes imbriqués. D'une manière générale les NTC mono-paroi ont un diamètre compris entre 0,7 et 5 nm et une longueur pouvant aller jusqu'à environ 1 mm. Les NTC multi-parois ont quant à eux un diamètre intérieur compris entre 1 et 10 nm, un diamètre extérieur compris entre 2 et 150 nm et une longueur pouvant aussi aller jusqu'à 1 mm.

Il faut aussi noter qu'il existe d'autres structures tubulaires carbonées, parfois appelées abusivement nanotubes, mais qu'il faut plus justement appeler nanofibres de carbone (NFC), car elles ne sont pas forcément creuses (fig. 2a et 2b) et leur périphérie n'est pas forcément délimitée par un unique plan d'atome courbé (fig. 2a, 2b et 2c).

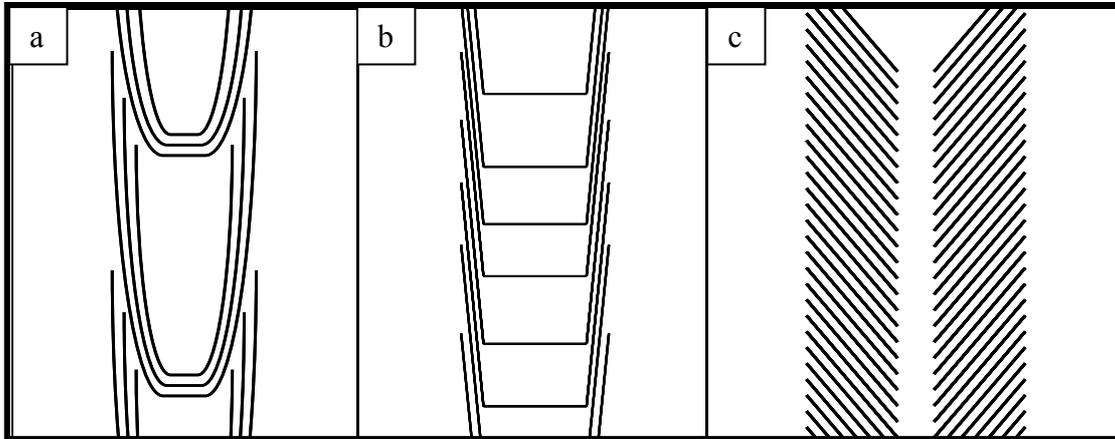


Figure 2 : Différentes structures de nanofibres de carbone :
(a) "nano-bamboo" (b) "stacked up" (c) "Herring-bone" [Point05].

1.1.2. Structure des nanotubes de nitrure de bore (NTBN).

La structure des NTBN est similaire à celle des NTC, en remplaçant le plan de graphène par un plan de nitrure de bore hexagonal (h-BN). Mais dans le cas des NTBN, la fermeture du tube ne peut pas se faire par des pentagones, car cela impliquerait des liaisons B-B ou N-N qui sont défavorables par rapport aux liaisons B-N. Ainsi, contrairement aux NTC, la fermeture des NTBN ne se fait pas par un hémisphère mais plutôt par un plan composé de carrés d'atomes de bore et d'azote alternés. Il faut cependant noter que cette terminaison n'est pas systématiquement plate car des terminaisons ouvertes, partiellement ouvertes ou amorphes sont également observées [Terrones96].

Par ailleurs les NTBN peuvent aussi être constitués d'un ou plusieurs tubes imbriqués. On parle alors, comme pour les NTC, de NTBN mono-paroi ou multi-paroi. Les dimensions des NTBN sont proches de celles des NTC.

1.2. Propriétés et applications des NTC et des NTBN.

Depuis leur découverte par S. Iijima en 1991 [Iijima91], les nanotubes de carbone (NTC) ont fait l'objet de nombreuses études et ont démontré des propriétés assez exceptionnelles, dont de nombreuses applications sont déjà à l'étude. Par ailleurs les résultats prometteurs des NTC ont amené les scientifiques à considérer d'autres composés susceptibles de former des structures tubulaires, comme par exemple les composés de type lamellaire (MoS_2 , WS_2 , BN...), ce qui a entre autres abouti à la première synthèse de nanotubes de nitrure de bore (NTBN) en 1995 [Chopra95], qui ont depuis aussi démontré des propriétés intéressantes.

1.2.1. Propriétés mécaniques et applications.

1.2.1.1. Propriétés mécaniques des NTC.

Grâce à leur structure rendue très stable par l'hybridation sp^2 des atomes de carbone, les NTC ont démontré une très grande résistance. En effet des calculs théoriques ont montré qu'un NTC mono-paroi bénéficie d'un module d'Young au moins égal au module d'Young très élevé du graphène (~ 1 TPa) [Overney93] et les calculs de Yakobson *et al.* conduisent à un module d'Young théorique atteignant les 5,5 TPa [Yakobson96]. Mais la mesure de ce module d'Young n'a pas encore été réalisée. Une valeur expérimentale de 1,8 TPa a été obtenue pour la première fois par Treacy *et al.* en mesurant in situ dans un microscope électronique à transmission (MET) l'amplitude des oscillations thermiques de NTC multi-parois [Treacy96].

Par ailleurs les NTC ont aussi montré une grande élasticité, pouvant dépasser les 10 % de leur longueur [Nardelli98], ce qui, combiné à un module d'Young supérieur à 1 TPa, confère aux NTC une grande résistance à la rupture. En effet des mesures réalisées par AFM sur des fagots de NTC mono-paroi ont donné des valeurs comprises entre 13 et 52 GPa [Yu00].

1.2.1.2. Applications liées aux propriétés mécaniques des NTC.

a) Fibres composites à base de NTC.

Les propriétés mécaniques exceptionnelles des NTC en font d'excellents candidats pour la réalisation de fibres composites à très haute résistance. Par exemple Vigolo *et al.* ont confectionné les premières fibres (d'un diamètre de 15 μm) de NTC mono-paroi alignés et intégrés dans une matrice polymère [Vigolo00]. Puis ce procédé a été dérivé pour réaliser des fibres composites allant jusqu'à 100 mètres de longueur [Dalton03]. Cependant les propriétés mécaniques de ces fibres n'atteignent pas celles d'un nanotube individuel. En effet des mesures de résistance à la rupture réalisées sur ces fibres ont donné une valeur de 4,2 GPa [Kumar02].

b) Pointes pour les microscopies en champ proche.

Les NTC semblent aussi être d'excellents candidats pour la réalisation de pointes pour les microscopies en champ proche (AFM et STM) [Dai96(1)]. En effet en plus de leurs propriétés mécaniques exceptionnelles, les NTC ont un excellent facteur de forme (longueur/diamètre), souvent supérieur à 100, ce qui constitue un atout majeur pour ce type d'application.

c) Stockage de l'hydrogène par adsorption.

Les parois de graphène étant poreuses pour les éléments légers, les NTC possèdent potentiellement des propriétés d'absorption de l'hydrogène [Dillon97]. De nombreuses recherches sont ainsi effectuées sur le stockage de l'hydrogène à haute pression. Les résultats semblent cependant assez contradictoires et ces propriétés restent à confirmer. Il s'agit pourtant d'un enjeu majeur pour le développement des piles à combustible.

I.2.1.3. Propriétés mécaniques des NTBN.

Les NTBN ont aussi des propriétés mécaniques exceptionnelles mais légèrement inférieures à celles des NTC. En effet le calcul théorique de leur module d'Young par la méthode des liaisons fortes prédit une valeur d'environ 0,9 TPa [Hernandez98] au lieu de 5,5 TPa pour les NTC. De plus les premières mesures du module d'Young de NTBN, réalisées sur des NTBN à deux parois en mesurant leur vibration thermique sous MET, ont donné une valeur de l'ordre du TPa (1,22 TPa) [Chopra03]. Et une autre étude, réalisée sur des NTBN multi-parois sous MET avec la méthode des résonances, reporte une valeur moyenne légèrement plus faible de 722 GPa [Suryavanshi04]. Ainsi les applications liées aux propriétés mécaniques des nanotubes utiliseront préférentiellement les NTC aux NTBN.

I.2.2. Propriétés électroniques et applications.

I.2.2.1. Propriétés électroniques des NTC.

Pour décrire les propriétés électroniques des NTC, il faut considérer la structure de bande du graphène (fig. 3). Celui-ci est un semi-métal dont 6 états électroniques sont situés sur la surface de Fermi et répartis au sommet d'un hexagone (fig. 4).

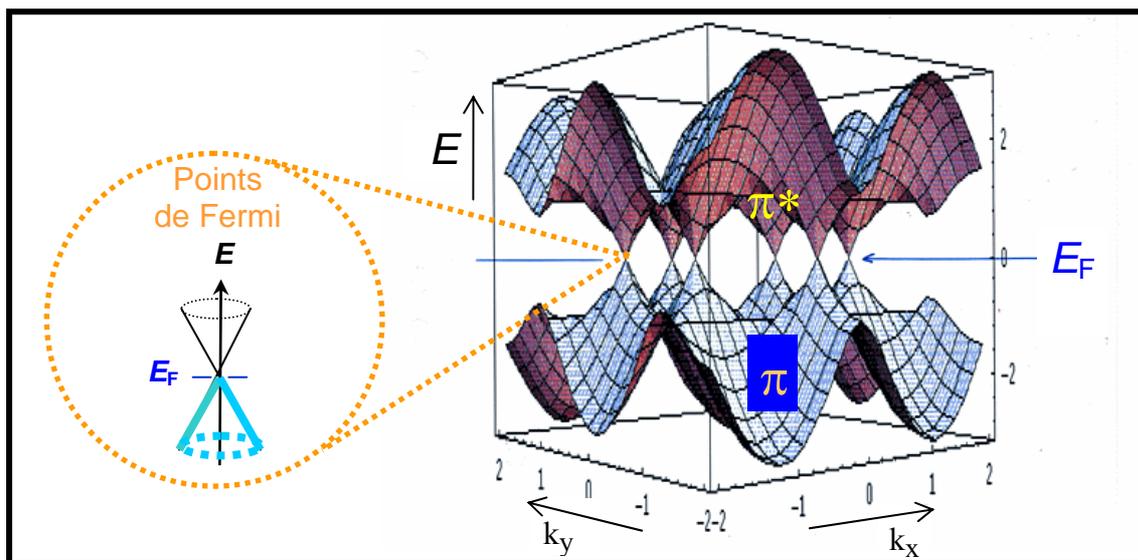


Figure 3 : Structure de bande du graphène [Gohier07(3)].

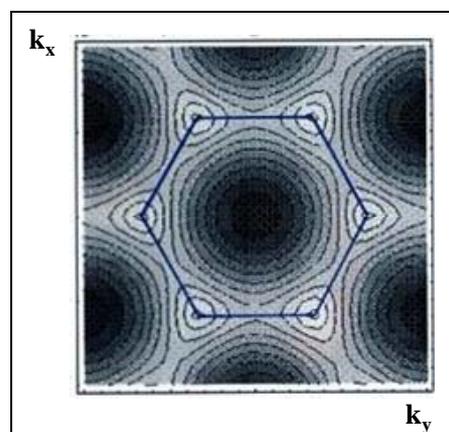


Figure 4 : Points de Fermi du graphène[Gohier07(3)].

Ainsi, comme les parois des NTC correspondent à l'enroulement d'un plan de graphène, pour obtenir la structure électronique d'une paroi de NTC, il faut introduire des conditions aux limites périodiques dans la structure électronique du graphène, ce qui revient à quantifier les états électroniques possibles dans la direction d'enroulement, ceux-ci devant vérifier la relation $k_c = n\pi/d$, où d est le diamètre de la paroi et n est un entier. Deux situations sont alors possibles : soit aucun des 6 points de Fermi du graphène ne correspondent à un état électronique possible de la paroi, auquel cas celui-ci est semi-conducteur puisqu'il n'a alors aucun état possible au niveau de Fermi, son gap est alors inversement proportionnel à son diamètre (fig. 5) ; soit au moins 2 de ces points de Fermi correspondent à un état électronique possible du NTC auquel cas celui-ci est métallique (fig. 6).

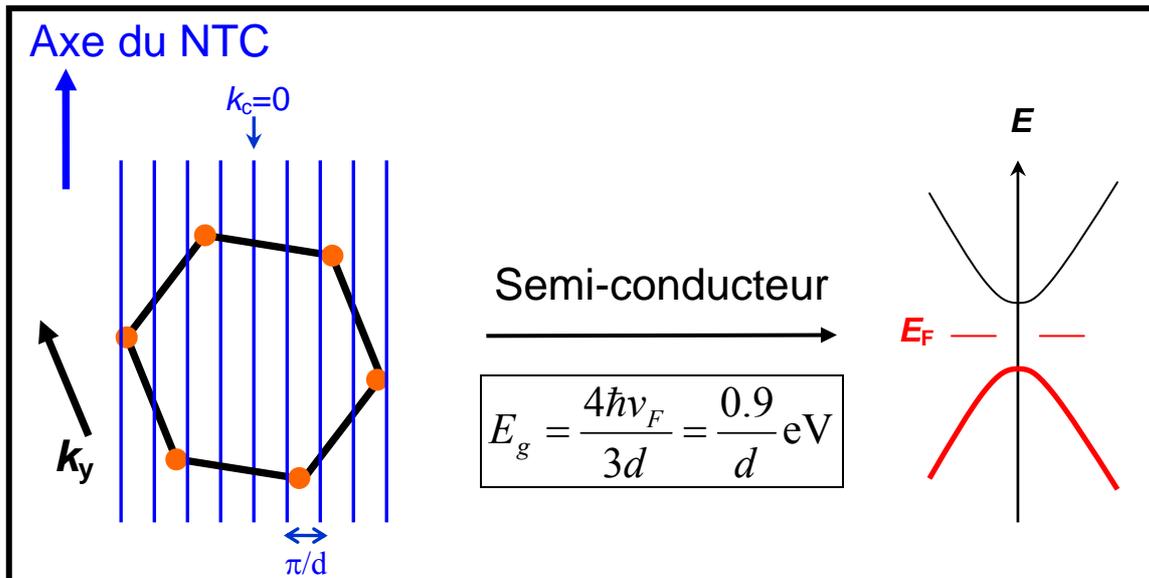


Figure 5 : Etats électroniques possibles d'un NTC mono-paroi et vecteurs d'onde associés (lignes bleues) et points de Fermi du graphène (points rouges) dans le cas d'un NTC semi-conducteur.

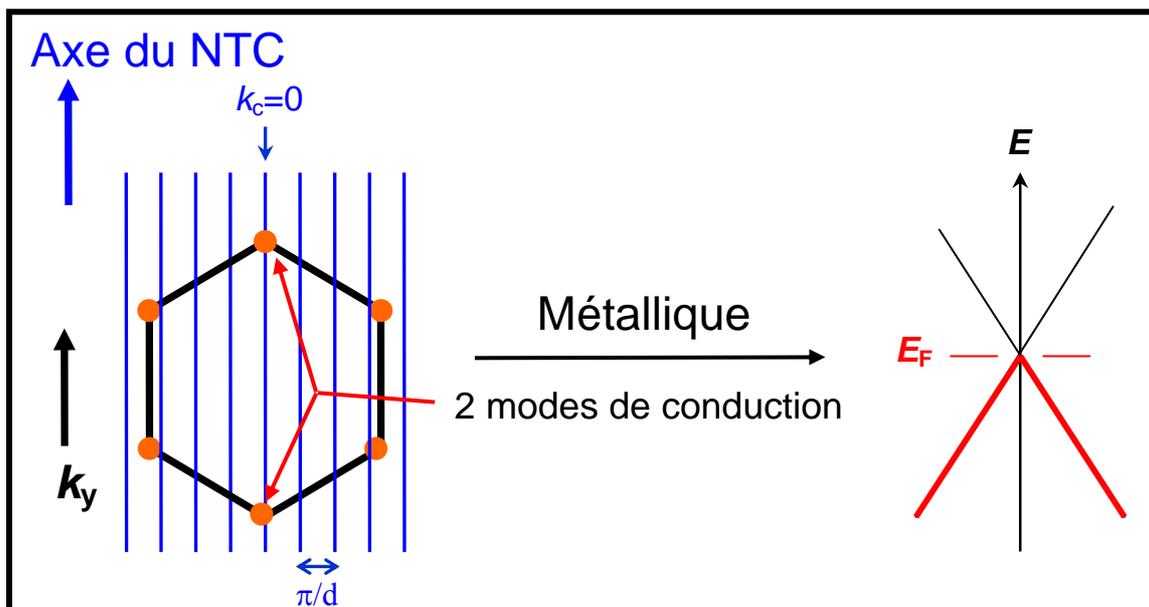


Figure 6 : Etats électroniques possibles d'un NTC mono-paroi et vecteurs d'onde associés (lignes bleues) et points de Fermi du graphène dans le cas d'un NTC métallique.

Il est alors possible de déterminer les propriétés électroniques d'un NTC mono-paroi à partir de ses indices de chiralité (n,m) [Saito92] :

- Si $n = m$: le NTC est métallique et possède 2 modes de conduction.
- Si $n-m = 3p$ (p entier naturel) : le NTC est semi-conducteur à gap étroit ($E_g = 0,2$ eV).
- Si $n-m \neq 3p$: le NTC est semi-conducteur à grand gap ($E_g = 0,9/d > 0,6$ eV).

Ainsi en considérant toutes les possibilités, il y a approximativement 1/3 de NTC mono-paroi métalliques pour 2/3 de semi-conducteurs. Quant aux NTC multi-parois, au moins une paroi métallique est suffisante pour conférer un comportement métallique au NTC. Donc comme 1 paroi sur 3 est statistiquement métallique, au-delà de 3 parois les NTC ont un comportement métallique.

Par ailleurs des calculs théoriques ont montré qu'une paroi de NTC parfaitement structurée, et à fortiori un NTC multi-parois parfaitement structuré, permet d'assurer un transport balistique des électrons, c'est-à-dire sans perte d'énergie par effet Joule, grâce à l'absence de centre de diffusion inélastique susceptible de provoquer la perte d'énergie des électrons sous forme thermique en cas de collision. Néanmoins tout défaut structurel du NTC constitue un centre de diffusion inélastique potentiel. La qualité structurelle des NTC est donc primordiale pour bénéficier au mieux de cette propriété.

1.2.2.2. Applications liées aux propriétés électroniques des NTC.

a) Dispositifs à effet de champ à partir de NTC.

L'émission électronique par effet de champ consiste à appliquer entre 2 électrodes une différence de potentiel, qui, au-delà d'une valeur seuil, va générer une émission d'électrons par effet tunnel de la cathode dans le vide. Or la valeur seuil du champ électrique nécessaire à l'extraction des électrons est de l'ordre de 10^9 V.m⁻¹ pour des électrodes planes. Mais en utilisant une pointe comme surface émettrice, il est possible de diminuer cette valeur seuil par un facteur β , c'est l'effet de pointe. Ce facteur a pour expression [Edgcombe02] :

$$\beta = 1,2 \cdot \left(2,5 + \frac{l}{r} \right)^{0,9} \quad \text{avec } l : \text{longueur de la pointe ; } r : \text{rayon de l'extrémité de la pointe.}$$

Ainsi grâce à leur excellent facteur de forme (> 100) et à leur excellente conductivité électronique à température ambiante, les NTC sont d'excellents candidats pour ce type de dispositif.

L'utilisation de dispositifs à effet de champ à base de NTC est notamment envisagée pour la fabrication d'écrans plats [Dijon04], dans lesquels chaque groupe de NTC, ou idéalement chaque NTC, serait adressé et correspondrait à un pixel de l'écran, ce qui diminuerait significativement leur taille et donc améliorerait la résolution. Ces dispositifs sont aussi très prometteurs pour la nanolithographie [Minoux05], car ils permettraient d'améliorer la précision de l'insolation, ce qui améliorerait la définition du motif et diminuerait sa taille minimale.

b) Transistors à base de NTC.

Des NTC semi-conducteurs pourraient être utilisés comme canal de transistors de type MOSFET (Metal Oxide Silicon Field Effect Transistor), appelés dans ce cas CNTFET [Tans98] [Martel98]. En effet grâce à leur propriété de transport balistique, ce type de transistor permettrait théoriquement d'atteindre une fréquence de travail de l'ordre du THz [Rosenblatt05].

c) Connexions dans les micro-processeurs.

Des NTC sont aussi pressentis pour remplacer le cuivre, servant d'interconnexion dans la technologie CMOS, actuellement utilisée dans les micro-processeurs [Duesberg03]. D'une part en raison de leur propriété de transport balistique, qui permettrait de limiter l'échauffement des circuits par effet Joule et d'augmenter la fréquence de travail [Rosenblatt05]. D'autre part en raison de leur densité de courant admissible ($\sim 10^9$ A/cm²) [Wei01], de deux ordres de grandeur supérieure à celle du cuivre (tableau 1), associée à leur excellent facteur de forme, qui permettraient de diminuer les dimensions des interconnexions et donc de miniaturiser encore plus les composants. Cet axe de recherche a été développé lors de ce travail de thèse et sera plus amplement abordé par la suite (cf. section IV.1).

d) Nanosystèmes électromécaniques (NEMS).

L'utilisation de NTC est aussi envisagée dans plusieurs types de NEMS, à la fois pour leurs propriétés électroniques et mécaniques. Par exemple ils pourraient être utilisés dans les NEMS suivants :

- Nano-relais électriques : Un NTC métallique fixé à une de ses extrémités (source) est suspendu au dessus d'un contact métallique (drain). Une grille polarisée située sous le NTC vient le fléchir jusqu'à ce qu'il entre en contact avec le drain [Lee04]. On observe alors une augmentation brutale du courant circulant entre la source et le drain. Ce type de dispositif peut théoriquement fonctionner à des fréquences de l'ordre du GHz [Kinaret03], ce qui laisse entrevoir ses potentialités comme élément de mémoire, amplificateur de courant/tension ou comme dispositif logique.
- Nano-capteurs de pression : Un NTC mono-paroi métallique connecté à deux électrodes est situé sur une membrane d'alumine. S'il existe une dépression, la membrane se déforme et courbe le NTC, ce qui entraîne une modification de la résistance du système. Le dispositif peut ainsi être étalonné pour réaliser un capteur de pression [Stampfer06].
- Nano-interrupteurs : Des NTC multi-parois placés verticalement sur des électrodes peuvent former un contact entre eux lorsque une différence de potentiel leur est appliquée. On obtient alors un nano-switch [Jang05].

e) Capteurs chimiques et biologiques.

Des NTC mono-paroi au sein d'une structure CNTFET peuvent être utilisés pour réaliser des capteurs de gaz [Kong00(1)]. Par exemple il a été montré qu'au contact du nanotube, du dioxyde d'azote (NO₂), électrophile, va déplacer la tension de seuil (V_g) du CNTFET vers les valeurs positives, alors que de l'ammoniac (NH₃), nucléophile, va quant à lui la déplacer vers

les valeurs négatives [Kong00(2)]. De plus il semble qu'il soit possible d'atteindre des seuils de détection très intéressants, de l'ordre du ppb, en utilisant plusieurs NTC mono-paroi comme canal [Qi03]. Néanmoins la grande difficulté de ces dispositifs est le manque de sélectivité vis à vis de molécules possédant des propriétés assez proches (ex : $\text{NO}_2 \equiv \text{SO}_2 \equiv \text{O}_3$), bien que l'adsorption de composés organiques à la surface des NTC mono-paroi permettent d'augmenter cette sélectivité.

Par ailleurs des transistors CNTFET pourraient aussi être utilisés pour détecter des molécules en solution. En effet il est possible de fonctionnaliser les NTC avec un récepteur biologique spécifique, capable de se lier sélectivement avec une autre biomolécule, ce qui va modifier sa conductance et donc le comportement du CNTFET. Il est ainsi possible de détecter des protéines [So05] [Star03] ou de simples molécules comme le glucose [Besteman03]. Pour la détection de biomolécules en solution, une autre approche utilisant un tapis de NTC multi-parois en tant que transducteur entre un récepteur biologique et une électrode dans un biocapteur de type électrochimique est à l'étude et a été développé lors de ce travail de thèse (cf. section IV.2) [Luais08(1)] [Luais09] [Luais10].

I.2.2.3. Propriétés électroniques des NTBN.

De la même façon que les propriétés électroniques des NTC découlent de celles du graphène, les propriétés électroniques des NTBN sont très proches du h-BN. Ainsi, comme le h-BN les NTBN sont des semi-conducteurs à grand gap. Un calcul théorique de structure électronique a donné une valeur de gap de 5,5 eV [Blase94] et a souligné l'indépendance théorique de cette valeur avec l'hélicité, le diamètre et le nombre de parois du NTBN. Malgré tout les mesures de gap réalisées sur des NTBN, par microscopie à effet tunnel (STM), n'ont pas toutes donné le même résultat, notamment en raison de l'influence du substrat et d'impuretés éventuelles. Par exemple Czerw *et al.* obtiennent des valeurs comprises entre 4,5 et 4,8 eV [Czerw03], et Wang *et al.* ont mesuré une valeur de 4,9 eV [Wang05]. Par ailleurs il est possible de moduler la valeur du gap des NTBN de différentes façons. La première d'entre elles est le dopage au carbone. Ainsi des nanotubes de B-N-C auraient l'avantage de posséder un gap corrélé à leur composition chimique tout en étant indépendant de leur géométrie. Un autre moyen est l'application d'un champ électrique transversal au NTBN, qui pourrait diminuer la valeur du gap jusqu'à au moins 2 à 3 eV [Khao04].

I.2.2.4. Applications liées aux propriétés électroniques des NTBN.

Le principal domaine d'application des propriétés électroniques des NTBN est l'optoélectronique, grâce à la possibilité de modulation de leur gap, qui permettrait d'émettre ou d'absorber des longueurs d'ondes variables [Cumings04]. De plus les NTBN permettrait de couvrir la gamme spectrale du proche UV, inaccessible à de nombreux semi-conducteurs dont les NTC.

I.2.3. Propriétés thermiques et applications.

La structure des NTC leur octroie aussi d'excellentes propriétés thermiques. En effet leur conductivité thermique est d'un ordre de grandeur supérieur à celle du cuivre (tableau 1). Les NTC pourraient donc servir à la réalisation d'évacuateurs thermiques pour la microélectronique, afin de limiter l'échauffement des composants. Pour cela une première approche consiste à réaliser des couches minces nano-composites, constituées d'un tapis de

NTC enrobés par un matériau bon conducteur thermique, tel que le nitrure d'aluminium. Les NTC joueraient alors le rôle de pont thermique, diminuant la résistance thermique de contact avec le substrat et amplifiant la conductivité thermique de la couche mince. Cet axe de recherche a été développé lors de ce travail de thèse et sera plus amplement abordé par la suite (cf. section IV.3.).

Le tableau 1 récapitule les principales caractéristiques des NTC comparées à celles du cuivre.

	NTC	Cu
Module d'Young	1 TPa	120 Gpa
Densité de courant admissible	10^9 à 10^{10} A.cm ⁻²	10^7 A.cm ⁻²
Conductivité thermique	3000 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	400 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Tableau 1 : Tableau comparatif des principales caractéristiques du cuivre et des NTC.

I.3. Procédés de synthèse de nanotubes de carbone et de nitrure de bore.

Les procédés de synthèse de NTC et de NTBN peuvent être regroupés en 2 catégories :

- ✓ Les procédés de synthèse par voie physique, dits « à haute température », comprenant les méthodes à arc électrique et à ablation laser.
- ✓ Les procédés de synthèse par voie chimique, dits « à température modérée », comprenant les méthodes CVD (Chemical Vapor Deposition) et ses dérivées, notamment la PECVD (Plasma Enhanced CVD), méthode utilisée lors de ce travail de thèse.

I.3.1. Procédés de synthèse à haute température : par voie physique.

Les procédés de synthèse de nanotubes de carbone et de nitrure de bore par voie physique consistent respectivement à sublimer une cible de graphite ou de nitrure de bore, afin de le recondenser sous forme de nanotubes, par refroidissement sur un collecteur. La principale différence entre ces procédés est la technique utilisée pour sublimer la cible.

I.3.1.1. Synthèse de nanotubes par arc électrique.

a) Synthèse de NTC par arc électrique.

La première synthèse de NTC a été réalisée par arc électrique en 1991 [Iijima91]. Ce procédé consiste à appliquer une différence de potentiel de l'ordre de la vingtaine de volts entre deux électrodes de graphite séparées d'environ 1 mm (fig. 7), sous atmosphère inerte (Ar, He) ou réactive (H₂, N₂) et sous un vide primaire (quelques centaines de mTorr). Un arc électrique de quelques centaines d'ampères est alors généré entre les électrodes, ce qui élève localement la température à des milliers de degrés Celsius (> 3000 °C) et induit ainsi la sublimation du graphite au niveau de l'anode. Le carbone ainsi vaporisé va ensuite être refroidi par collisions successives avec les molécules du gaz diluant et se condense sur la cathode et les parois du réacteur.

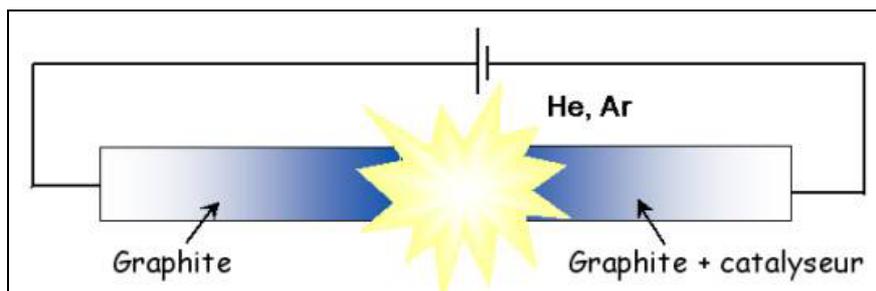


Figure 7 : Schéma de principe du procédé de synthèse de NTC par arc électrique [Gohier07(3)].

En utilisant des électrodes en graphite pur, seuls des NTC multi-parois peuvent être obtenus [Iijima91] [Ebbessen92]. En effet la synthèse de NTC mono-paroi nécessite la présence dans l'anode de particules catalytiques, sur lesquelles vont croître les nanotubes selon un mécanisme VLS (Vapeur Liquide Solide). Ces catalyseurs peuvent être des métaux de transition tels que le fer [Ijima93], le cobalt ou le nickel [Bethune93], des terres rares (Gadolinium [Subramoney93], Yttrium [Zhou94], Lanthane ou Cérium [Saito95]) ou des éléments appartenant au groupe du platine (Rh, Pt...) [Saito96]. Mais les meilleurs rendements (> 70 %), compatibles avec une production de masse [Shi99], sont obtenus en utilisant des alliages avec des métaux rares (Ni-Y [Journet97], Pt-Ru [Saito98]), en raison de la grande stabilité des carbures de métaux rares par rapport aux carbures de métaux de transition. En effet la croissance de NTC est en compétition avec l'enrobage des particules catalytiques par des feuilles de graphène, qui inhibent la nucléation de demi-fullerènes nécessaire à la croissance des NTC (fig. 8). Et il a été montré que les carbures de métaux rares ségréguent à la surface de la particule métallique au cours du refroidissement et ainsi défavorisent le mouillage du graphène et donc l'enrobage des particules catalytiques [Loiseau03].

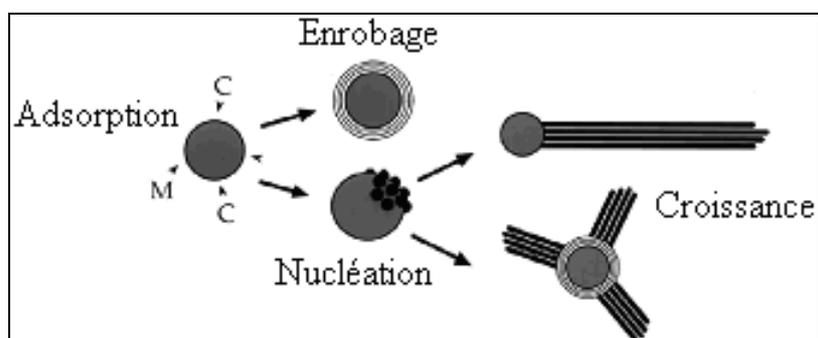


Figure 8 : Modèle de croissance de NTC mono-paroi synthétisés par arc électrique [Loiseau03].

b) Synthèse de NTBN par arc électrique.

Pour la synthèse de NTBN, cette méthode a dû être adaptée car le BN étant un semi-conducteur à grand gap [Cumings04], il ne peut être directement utilisé en tant qu'électrode. Le tableau 2 présente les différentes configurations utilisées jusqu'à présent.

Référence	Cathode + Catalyseur	Atmosphère	Produits de synthèse
[Chopra95]	h-BN + W	He	NTBN multi-parois
[Terrones96]	h-BN + Ta	N ₂	NTBN multi-parois
[Loiseau96]	HfB ₂	N ₂	NTBN mono-paroi et multi-parois
[Saito99]	ZrB ₂	N ₂	NTBN mono-paroi et multi-parois
[Cumings00]	B + Co ou Ni (1 %)	N ₂	NTBN mono-paroi et multi-parois
[Narita03]	Poudre de YB ₆ , NbB ₆ ou LaB ₆	Ar + N ₂	NTBN multi-parois
[Altoe03]	B + Co ou Ni (1 %)	Ar	NTBN à peu de parois

Tableau 2 : Etat de l'art de la synthèse de NTBN par arc électrique.

I.3.1.2. Synthèse de nanotubes par ablation laser.

a) Synthèse de NTC par ablation laser.

Dans le cas de l'ablation laser, la sublimation du carbone graphitique s'effectue en focalisant un faisceau laser pulsé sur une cible de graphite placée dans un four à 1200 °C et sous atmosphère inerte (Ar, He) [Guo95(1)]. Les vapeurs de carbone vont ensuite se condenser sur un collecteur, refroidi par un circuit d'eau (fig. 9).

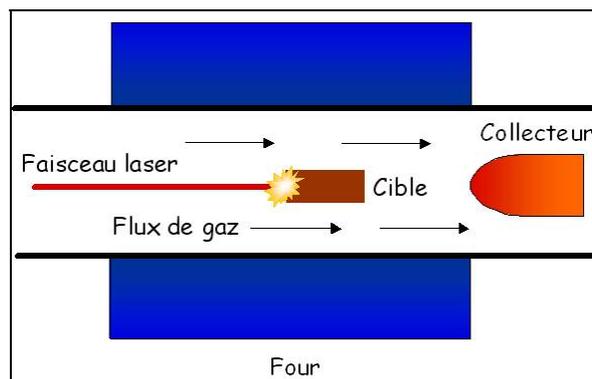


Figure 9 : Schéma de principe du procédé de synthèse de nanotubes par ablation laser [Gohier07(3)].

Le laser utilisé par Guo *et al.* (laser Nd : YAG à 532 nm) reste le plus couramment utilisé, mais des équipes ont montré la possibilité de travailler dans l'IR (laser CO₂ à 10,6µm [Maser98]) ou dans l'UV (laser KrF à 248 nm [Braidy02] ou XeCl à 308 nm [Kusaba05]). Comme pour l'arc électrique, la présence de particules catalytiques métalliques (principalement Co ou Ni) dans la cible est nécessaire à la synthèse de NTC mono-paroi [Guo95(2)], qui se fait aussi selon le mécanisme VLS. Les meilleurs rendements (70 à 90%) sont obtenus en combinant les pulses d'un laser Nd :YAG et ceux d'un laser CO₂ [Thess96].

b) Synthèse de NTBN par ablation laser.

Pour la synthèse de NTBN, le procédé par ablation laser est identique à la synthèse de NTC, en remplaçant la cible de graphite par une cible de c-BN ou h-BN, contenant éventuellement un catalyseur métallique afin de favoriser la formation de NTBN mono-paroi. Le tableau 3 présente les différentes configurations utilisées jusqu'à présent.

<i>Référence</i>	<i>Cible</i>	<i>Laser</i>	<i>Atmosphère</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Produit</i>
[Goldberg96]	c-BN	CO ₂	N ₂	5000	NTBN multi-parois
[Yu98]	h-BN + Co ou Ni	excimère	N ₂	1200	NTBN mono-paroi et multi-parois
[Lee01]	h-BN	CO ₂	N ₂	1200	NTBN multi-parois

Tableau 3 : Etat de l'art de la synthèse de NTBN par ablation laser.

I.3.1.3. Possibilités et limitations des procédés de synthèse par voie physique.

Les possibilités des procédés de synthèse de nanotubes par voie physique peuvent être regroupées en 3 catégories :

- **Facilité de mise en œuvre** : Les procédés de synthèse de nanotubes par voie physique sont relativement simples à mettre en œuvre, ce qui en fait d'excellents candidats pour une production de masse.
- **Synthèse sélective** : Ces procédés permettent une synthèse sélective de NTC à une ou deux parois en grande quantité et avec de bons rendements [Ando05], ainsi que le contrôle de leur diamètre [Thess96] [Journet97] [Kataura00] [Kiang00] [Lebedkin02] [Dillon00]. Ceci en fait aussi d'excellents candidats pour une production de masse.
- **Synthèse de NTC dopés** : Ces procédés permettent de doper les NTC multi-parois [Stephan94] et les NTC mono-paroi [Glerup04] à l'azote et/ou au bore.

Les limitations des procédés de synthèse de nanotubes par voie physique peuvent être regroupées en 2 catégories :

- **Synthèse à haute température** : La température de synthèse des procédés par voie physique (> 1000 °C) empêche toute synthèse in-situ dans des nano-dispositifs, qui seraient endommagés par la température. Ainsi une étape de nano-manipulation, délicate et coûteuse, est indispensable à l'intégration des nanotubes dans ces systèmes.
- **Synthèse non localisée et non orientée** : Les procédés par voie physique ne permettent pas la production de nanotubes isolés et orientés, mais produisent des fagots de nanotubes, qui nécessitent une étape préalable de purification et de dispersion, elles aussi délicates et coûteuses, avant toute utilisation des nanotubes.

I.3.2. Procédés de synthèse à température modérée : par voie chimique.

Les procédés de synthèse de nanotubes par voie chimique regroupent les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et ses dérivés, notamment la CVD assistée par plasma (PECVD), technique utilisée lors de ce travail de thèse.

I.3.2.1. Synthèse de nanotubes par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

a) Synthèse de NTC par CVD.

La synthèse de NTC par CVD consiste à décomposer chimiquement un gaz précurseur carboné (généralement CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 ou CO) à la surface d'une nanoparticule catalytique métallique (généralement Co , Ni , Fe ou alliages), sur laquelle va s'effectuer la croissance des NTC. Le diamètre du nanotube étant équivalent à celui de la nanoparticule catalytique.

Pour cela des particules catalytiques sur substrat sont introduites dans un four et sont soumises à un débit de gaz carboné, généralement dilué dans un gaz porteur réactif (NH_3 , H_2) ou inerte (Ar , N_2) servant d'agent gravant (fig. 10). La température est généralement inférieure à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ et la pression est typiquement supérieure au Torr.

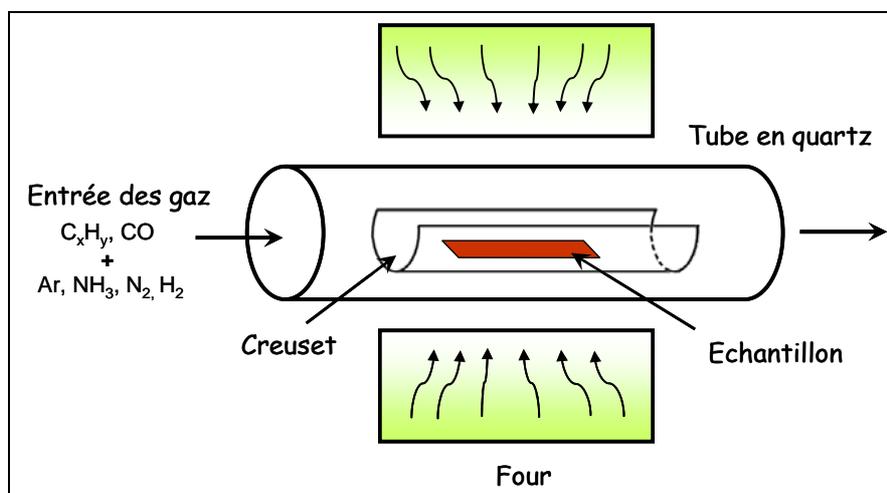


Figure 10 : Schéma du procédé de synthèse de NTC par CVD.

- Mécanisme de croissance de NTC synthétisés par CVD.

Le mécanisme de croissance des NTC synthétisés par CVD correspond à un mécanisme de type VLS (Vapor Liquid Solid) dont les principales étapes sont les suivantes :

- Adsorption du précurseur carboné à la surface du catalyseur.
- Formation du carbone atomique par déshydrogénation ou dismutation du précurseur carboné.
- Diffusion du carbone en surface ou en volume des particules catalytiques jusqu'à leur sursaturation en carbone.
- Nucléation de demi-fullerènes à la surface des particules catalytiques.
- Croissance des NTC à partir de ces demi-fullerènes.

Il faut cependant noter qu'il n'est pas formellement démontré que les particules catalytiques soient liquides. Malgré tout, leur dimension nanométrique ainsi que l'augmentation de leur viscosité due à la température permettent néanmoins de considérer un mécanisme analogue au mécanisme VLS même sans phase liquide. Par ailleurs la possibilité de croissance de NTC sur des particules catalytiques solides a été démontrée [Cantoro06(1)].

Il faut aussi noter que, comme pour les méthodes par voie physique, la croissance de NTC par CVD est en compétition avec l'enrobage des nanoparticules par du carbone amorphe ou turbostratique, qui empêche l'adsorption du précurseur carboné et donc la croissance des NTC.

- Paramètres gouvernant la synthèse de NTC par CVD.

Les principaux paramètres gouvernant la synthèse de NTC par CVD sont le système catalyseur / substrat, les gaz précurseur et porteur et la température.

• **Le système catalyseur / substrat :**

Nous avons vu que le diamètre des NTC synthétisés par CVD est déterminé par le diamètre de la particule catalytique sur laquelle a lieu la croissance. Ainsi le contrôle de la taille des particules catalytiques est primordial pour assurer une bonne sélectivité entre les NTC mono-paroi d'une part, favorisés par un diamètre de particule de l'ordre du nanomètre, et les NTC multi-parois d'autre part, favorisés par un diamètre supérieur à environ 5 nm.

Les particules catalytiques peuvent être obtenues de 4 manières différentes :

- Par voie physique : Un film mince métallique déposé sur le substrat par PVD (Physical Vapor Deposition) est recuit. Sous l'effet de la chaleur, le film se restructure en forme d'îlots par coalescence. Dans ce cas plus le film est épais, plus le diamètre des particules est grand et inversement [Chhowalla01] [Shin04].

- Par voie chimique : Le catalyseur est obtenu à partir de sels métalliques ou des composés organométalliques en solution, des poudres d'oxyde non réductibles (MgO ou Al_2O_3) peuvent être ajoutées au mélange pour servir de support au catalyseur. La solution est ensuite déposée par spin-coating sur le substrat et le tout est recuit. Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules de diamètres monodispersés [Cheung02].

- Par voie électrochimique : Le catalyseur est déposé par électrodépôt sur le substrat [Luais08(1)]. L'obtention de nanoparticules est assurée par l'arrêt du dépôt juste après la phase de nucléation. La taille des particules catalytiques est donc fixée par le temps de dépôt.

- Par voie aérosol : Un composé organométallique en phase vapeur est injecté avec les gaz précurseurs. Le catalyseur, présent initialement sous forme atomique, s'organise alors en clusters lors de la dissociation des organométalliques en phase vapeur ou au niveau du substrat. Les particules catalytiques sont donc formées in-situ. La méthode aérosol la plus connue est la méthode HipCo qui utilise $Fe(CO)_5$ comme composé organométallique et CO comme gaz précurseur dans des conditions de température et de pression élevées (1200 °C, 10 atm) [Nikolaev99]. Cette méthode produit des NTC mono-paroi de bonne qualité (bonne graphitisation) avec de bons rendements et est déjà utilisée commercialement par la société Carbon Nanotechnologies, Inc (CNI), leader mondial dans la production de NTC mono-paroi. Par ailleurs l'interaction entre le catalyseur et le substrat joue un rôle important dans le mécanisme de croissance. En effet dans le cas d'une interaction forte, le catalyseur tend à rester en contact avec le substrat, ce qui favorise un mécanisme de type "Base growth", pour lequel le nanotube croît au-dessus de la particule catalytique (fig. 11). Comme par exemple dans le cas d'un substrat de Si, pour lequel le mode base-growth est favorisé par la formation

d'un siliciure [Bower00] [Choi02] [Park02]. Alors que dans le cas d'une interaction faible, le catalyseur peut plus facilement se détacher du substrat, ce qui favorise un mécanisme de type "Tip growth", pour lequel le nanotube croît en dessous de la particule catalytique. Comme par exemple dans le cas d'un substrat en matériau diélectrique ou réfractaire (SiO_2 , TiN , Cr) pour lesquels le mécanisme "Tip growth" est généralement observé [Ren98] [Choi03]. Il faut cependant noter que dans le cas de NTC mono-paroi, le mode "Base growth" est généralement privilégié, indépendamment de l'interaction entre le catalyseur et le substrat [Gavillet02] [Wang04] [Maruyama05] [Hata04].

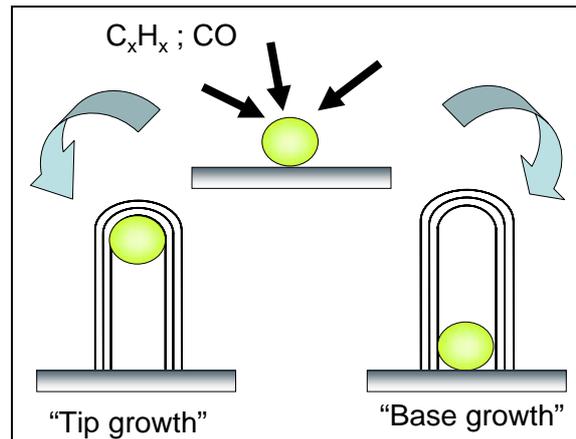


Figure 11 : Schéma des modes de croissance de NTC "Tip growth" et "Base growth".

- **Le gaz précurseur / porteur :**

Etant donné qu'en général les conditions de synthèse sont optimisées en fonction du gaz utilisé, très peu d'études ont été réalisées sur l'effet de différents gaz précurseurs pour des conditions de synthèse identiques. Malgré tout il a été montré que le changement du gaz précurseur peut induire des différences sur les NTC synthétisés d'ordre géométrique (longueur, diamètre) [Lee03] ou structurale (NFC ou NTC) [Chen00]. Par ailleurs le choix du gaz précurseur dépend entre autres de la température de synthèse, puisque l'auto pyrolyse du gaz entraîne une formation de carbone non contrôlée, susceptible de gêner la croissance des NTC. C'est pourquoi à haute température ($> 800\text{ }^\circ\text{C}$), le CH_4 et le CO sont préférés au C_2H_2 et au C_2H_4 . Et en ce qui concerne le choix du débit, un compromis doit être trouvé entre une quantité de carbone trop importante, qui produirait trop de carbone amorphe ou turbostratique et une quantité trop faible, qui pourrait ralentir ou même rendre impossible la croissance des NTC.

Le gaz porteur peut être inerte (Ar , N_2) mais il est plus souvent réactif (H_2 , NH_3) afin de mieux graver le dépôt parasite de carbone amorphe nuisible à l'activité catalytique de la nanoparticule. Cependant il peut aussi graver les NTC synthétisés. Ainsi le choix du gaz porteur et de son débit doit satisfaire le compromis entre une bonne gravure du carbone amorphe et une gravure pas trop importante des NTC synthétisés.

Il faut noter que la pression est aussi un paramètre important de la synthèse, cependant elle n'est pas contrôlable directement mais par l'intermédiaire des débits de gaz et de la vitesse de pompage qui eux sont contrôlés directement.

- **La température :**

La température sert principalement à assurer la décomposition du gaz précurseur carboné par les particules catalytiques et la diffusion du carbone atomique en résultant à la surface ou en volume de ces particules. Ainsi la température nécessaire en CVD (< 1000 °C) est bien inférieure à celle nécessaire pour les méthodes physiques (> 1000 °C et pouvant dépasser 3000 °C), qui nécessitent la sublimation du carbone graphitique. Par ailleurs il a été montré que la vitesse de croissance de NTC suit une loi d'Arrhenius sur une grande plage de température [Ducati02]. La croissance de NTC est donc un phénomène thermiquement activé et la température est donc un paramètre primordial dans la synthèse de NTC. Cependant il faut noter que la température de synthèse minimale de NTC par CVD dépend à la fois du type de nanotube synthétisé (NTC mono-paroi, multi-parois ou NFC) et des autres conditions de synthèses. De plus il a été montré que l'augmentation de la température améliore le degré de graphitisation des parois des NTC [Lee01] [Bae05] [Gohier07(2)].

- Etat de l'art de la synthèse de NTC par CVD.

Le tableau 4 présente l'état de l'art de la synthèse de NTC par CVD.

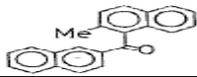
<i>Référence</i>	<i>Catalyseur / Substrat</i>	<i>Gaz</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Produit</i>
[Yudasaka95]	Ni (1-100 nm)		700	NTC multi-parois
[Dai96(2)]	Mo	CO	1200	NTC mono-paroi
[Kong98]	Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ ou Fe ₂ O ₃ / SiO ₂	CH ₄	1000	NTC mono-paroi
[Fan99]	Fe (5 nm) / Si	C ₂ H ₄	700	NTC multi-parois
[Cassel99]	Fe-Mo / Al ₂ O ₃ -SiO ₂	CH ₄	900	NTC mono-paroi
[Nikolaev99]	Fe(CO) ₅	CO	800 à 1200	NTC mono-paroi
[Jung01]	Ni (2 à 7 nm)	C ₂ H ₂ : NH ₃	800	NFC
[Hongo03]	Fe (2 nm) / Al ₂ O ₃	CH ₄	650	NTC mono-paroi
[Flahaut03]	Mg _x Co _y Mo _z O	CH ₄ : H ₂	1000	NTC à deux parois
[Hu04]	Co ou Mo	C ₂ H ₅ OH : Ar : H ₂	800	NTC mono-paroi
[Hata04]	Fe (1 nm) / Al ₂ O ₃	C ₂ H ₄ + H ₂ O (<1 %)	750	NTC mono-paroi
[Zhang04]	Co ou Mo	CO	750	NTC mono-paroi
[Maruyama05]	Co ou Mo	C ₂ H ₅ OH	800	NTC mono-paroi
[Kim06]	MgO : Fe : Mo	CH ₄ : NH ₃ : Ar	850	NTC à deux parois
[Cantoro06(1)]	Al / Fe (0,3 nm) / Al	C ₂ H ₂	350	NTC mono-paroi
[Pint08]	Fe-Mo / Al ₂ O ₃	C ₂ H ₂	600	NTC multi-parois
[Jeong09]	Co : Fe / SiO ₂ / Si	CH ₄	900	NTC mono-paroi
[Picher10]	Ni ou Co / SiO ₂ / Si	C ₂ H ₅ OH	700	NTC mono-paroi

Tableau 4 : Etat de l'art de la synthèse de NTC par CVD.

Ce tableau fait apparaître que la température minimale de synthèse de NTC multi-parois par CVD est pour le moment de 600 °C [Pint08] et que cette température descend jusqu'à 350 °C pour la synthèse de NTC mono-paroi [Cantoro06(1)]. Il faut cependant noter que la qualité structurale des NTC mono-paroi synthétisés à cette température reste faible et que le rôle

apparent de l'aluminium dans la diminution de la température reste mal compris. De plus il apparaît qu'en CVD, les catalyseurs les plus utilisés sont le nickel, le fer, le cobalt et le molybdène et les gaz les plus utilisés sont l'acétylène, le méthane et le monoxyde de carbone comme précurseurs carbonés et l'ammoniac, le dihydrogène et l'argon comme gaz diluants.

- Potentialités de la CVD pour la synthèse de NTC.

Les potentialités de la CVD semblent importantes et répondent déjà en partie aux défis posés par la synthèse de NTC. Ces potentialités peuvent être regroupées en 5 catégories :

- **Synthèse à température modérée** : le principal avantage de la CVD par rapport aux méthodes physiques de synthèse de NTC est la diminution de la température de synthèse, typiquement en dessous de 1000 °C. Cette diminution de température est notamment indispensable à l'intégration de NTC dans des systèmes microélectroniques par une synthèse in-situ, puisque au-delà de 450 °C, la diffusion du cuivre dans le diélectrique détériore les composants.
- **Synthèse localisée** : la CVD étant une méthode catalytique, il est possible par cette méthode de synthétiser des NTC de façon localisée en positionnant les particules catalytiques à l'endroit voulu. Ceci constitue un autre grand avantage par rapport aux méthodes physiques, bien qu'elles puissent être catalytiques aussi, car dans ce cas le catalyseur est incorporé dans la cible et ne peut donc pas être préalablement positionné. Cette possibilité de localisation est bien-sûr aussi très importante pour la synthèse in-situ de NTC dans des nano-dispositifs.
- **Synthèse sélective** : il a été montré qu'un contrôle précis de la composition et du support du catalyseur permet de synthétiser de manière sélective des NTC à une ou deux parois [Endo06]. Mais les mécanismes responsables de cette sélectivité étant encore mal compris, il n'est pas aujourd'hui possible de synthétiser sélectivement des NTC ayant un nombre précis de parois supérieur à 2. Par ailleurs une sélectivité sur la chiralité semble possible par CVD par un contrôle précis des paramètres (catalyseur, température, gaz). Par exemple une sélectivité en chiralité (5,6) a déjà été obtenue [Lolli06].
- **Alignement** : les NTC synthétisés par CVD sont en général désordonnés et sans orientation particulière. Cependant plusieurs études ont montré la possibilité d'aligner les NTC. Par exemple si la densité des NTC est suffisante, ils peuvent s'aligner verticalement par soutien mutuel [Maruyama05]. Un autre exemple est l'utilisation d'un substrat en saphir, qui permet une croissance horizontale suivant l'alignement cristallin de surface [Ago05]. Et un dernier exemple est l'utilisation de 2 électrodes polarisées, qui permettent une croissance orientée suivant le champ électrique [Zhang01]. Toutefois la synthèse de NTC à la fois alignés et isolés n'est pas encore reportée en CVD. Ceci est uniquement observé lorsque la CVD est assistée par un plasma (PECVD) (cf. section I.3.2.2).
- **Production de masse** : plusieurs méthodes CVD permettent actuellement la production de masse de NTC. La première est la méthode HipCo, qui utilise la voie aérosol et permet une bonne sélectivité en NTC mono-paroi. D'autres méthodes aérosols permettent d'obtenir des fibres centimétriques composées uniquement de NTC mono-paroi [Zhu02]. Quant aux méthodes CVD traditionnelles sur substrat, elles permettent d'obtenir des NTC mono-paroi et

multi-parois de façon sélective et sous forme de films compacts de NTC alignés verticalement par soutien mutuel [Hata04].

b) Synthèse de NTBN par CVD.

La synthèse de NTBN par CVD est plus versatile que celle de NTC. En effet il existe plusieurs méthodes d'apport de l'azote et surtout du bore. Ces différentes méthodes sont présentées ici selon l'état physique et chimique dans lequel le bore est introduit dans le réacteur CVD.

- Nanoparticules de bore ou de nitrure de bore : B ou BN.

L'introduction du bore peut se faire au moyen de nanoparticules activées de B ou de BN d'environ 100 nm de diamètre. Ces nanoparticules sont obtenues en broyant mécaniquement des particules de B ou de BN par des billes métalliques (ball-milling) sous atmosphère azotée. La synthèse s'effectue ensuite sous pression d'azote entre 1000 °C et 1300 °C et conduit, pour le B activé, à des nano-bamboos de BN et pour le BN activé, à un mélange NTBN / nano-bamboos de BN [Chen99(1)]. Il faut noter que dans ce cas des particules métalliques sont observées à l'extrémité des nano-bamboos et des NTBN, ces particules jouant un rôle catalytique et proviennent d'une pollution liée au matériel de broyage [Chen99(2)]. Cette méthode a ensuite été améliorée en utilisant un mélange B/BN comme précurseur solide, un substrat d'alumine recouvert de particules catalytiques de fer, déposées chimiquement, et une atmosphère réactionnelle d'ammoniac. Les structures ainsi obtenues dépendent de la température de synthèse. Des nano-bamboos de BN sont obtenus dès 1050 °C et des NTBN multi-parois sont synthétisés à partir de 1200 °C [Bae03]. Le mécanisme de croissance retenu pour cette méthode de synthèse est du type SLS (Solid Liquid Solid), analogue à un mécanisme de type VLS mais avec un précurseur solide plutôt que gazeux.

- Nanoparticules de borure métallique : M_xB_y

Des nanoparticules de borure métallique (généralement Ni_xB_y ou Fe_xB_y) peuvent aussi être utilisées pour l'introduction du bore, celles-ci servant à la fois de précurseur borique et de catalyseur. Ces nanoparticules sont obtenues à partir de chlorure métallique et d'hydroborure de sodium ou de potassium. L'azote est quant à lui injecté sous forme gazeuse N_2 ou NH_3 , qui, une fois dissocié par les particules catalytiques, forme du BN, qui précipite et se structure sous forme tubulaire car insoluble dans les particules catalytiques. Il a été montré que dans ce cas la croissance de NTBN est favorisée par une proportion minoritaire de bore dans le borure métallique ($B : Fe$ ou $Ni < 1 : 3$) [Fu04]. Et comme précédemment, la température détermine le type de structure synthétisée, des NTBN étant obtenus entre 1100 °C et 1300 °C [Tang02(1)]. Par ailleurs il faut noter que la faible mouillabilité du BN sur les métaux utilisés et à ces températures favorise la nucléation des NTBN, le mécanisme de croissance étant de type VLS.

- L'oxyde de bore : B₂O₃.

Il est aussi possible d'utiliser l'oxyde de bore (B₂O₃) comme précurseur borique. Néanmoins celui-ci est rarement introduit directement dans le réacteur CVD, mais il est plutôt obtenu in-situ lors de la synthèse. Il existe 3 méthodes permettant cette synthèse in-situ du B₂O₃.

- **Mélamine diborate (B₄N₃O₂H)** : De la poudre de B₄N₃O₂H chauffée à 1700 °C sous atmosphère azotée produit du B₂O₃ gazeux et des clusters amorphes de BNO. Le B₂O₃ réagit ensuite avec un creuset en graphite pour former du BN selon la réaction $B_2O_3 + 4C + H_2O + N_2 \rightarrow 2BN + 4CO + H_2$. Le BN ainsi formé diffuse alors dans les clusters de BNO, qui jouent le rôle de catalyseur, et se structurent sous forme tubulaire après sursaturation des clusters en BN [Ma01(1)]. Par ailleurs ce procédé, faisant intervenir le carbone du support, permet aussi de synthétiser directement des NTBN sur des fibres de carbone [Ma01(2)]. Le mécanisme de croissance observé suit généralement un mode "Tip growth", mais peut aussi suivre un mode "Base growth" en ajoutant des particules d'alumine au B₄N₃O₂H. Dans ce cas le BN formé au contact avec le creuset en graphite s'incorpore au nanotube à l'interface graphite / alumine [Ma01(3)]. Ce changement de mode de croissance peut s'expliquer par une interaction des clusters de BNO plus forte avec l'alumine qu'avec le carbone.

- **Mélange Bore / Oxyde métallique** : Un mélange de particules de bore et d'oxyde métallique (généralement Fe₂O₃) chauffé à plus de 1050 °C produit du B₂O₃ gazeux [Tang01(1)]. Celui-ci peut ensuite réagir avec du NH₃ pour former du BN, qui diffuse alors dans les particules de Fe₂O₃, servant aussi de catalyseur, et aboutit à la formation de NTBN multi-parois par un mécanisme de type VLS. Il a été montré que dans cette configuration, les meilleurs rendements sont obtenus pour un rapport B : Fe₂O₃ élevé (> 15 : 1) et une température de synthèse de 1250 °C [Tang01(2)]. Le mécanisme de croissance est toujours un mécanisme de type VLS et suit un mode de croissance de type "Tip growth". En effet des particules de catalyseur sont observées à l'extrémité des nanotubes. Quelques améliorations ont été apportées à cette méthode, notamment l'utilisation de SiO₂ mélangé avec les particules de Fe₂O₃, qui permet d'abaisser la température de synthèse à 1080 °C [Tang02(2)]. Dans ce cas le catalyseur est un alliage FeSi_x. Et on peut aussi noter que l'utilisation de Ga₂O₃ à la place de Fe₂O₃ donne sensiblement les mêmes résultats [Tang04].

- **Substitution de NTC** : Il est aussi possible d'utiliser du B₂O₃ pour synthétiser des NTBN à partir de NTC, par substitution. En effet un mélange de NTC multi-parois et de poudre de B₂O₃ chauffé à 1500 °C sous atmosphère azotée conduit à la formation de NTBN multi-parois [Han98] [Goldberg00]. De la même façon des NTBN mono-paroi peuvent être obtenus en chauffant un mélange de NTC mono-paroi et de B₂O₃ à 1400 °C sous atmosphère azotée [Goldberg99].

- L'acide borique : H₃BO₃.

L'acide borique peut aussi être utilisé comme précurseur borique. Son utilisation est relativement proche de celle de l'oxyde de bore, à la différence qu'il n'est pas formé in-situ mais introduit en l'état dans le réacteur CVD et que le gaz azoté utilisé est de l'ammoniac au lieu du diazote. En effet le BN est formé par réaction de l'acide borique avec du carbone

activé, sous atmosphère d'ammoniac et à 1300 °C [Deepak02], selon l'équation suivante : $2\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{C} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{BN} + \text{CO} + 3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$. La croissance de NTBN multi-parois est alors observée au niveau du carbone activé simultanément à la synthèse de nano-fils de BN. Cette méthode a été reprise en ajoutant des nanoparticules de fer et aboutit alors à la synthèse de nombreuses structures de type bambou. Mais les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des NTC multi-parois pour l'apport en carbone, qui permettent par ailleurs de diminuer la température de synthèse à 1000 °C. Dans ce cas le mécanisme de croissance correspond à une substitution.

- Le borane : BH₃.

Le borane est un autre gaz précurseur borique potentiel. En effet un mélange NH₃ : BH₃ porté à 1100 °C au-dessus de nanoparticules de cobalt conduit à la synthèse de NTBN multi-parois [Sen98]. Cependant cette méthode donne de mauvais rendements et une faible cristallinité des NTBN produits. Par ailleurs un mélange NH₃ : BH₃ a aussi été utilisé avec des nanoparticules de nickel ou de fer dans un creuset d'alumine. Dans ce cas la synthèse s'effectue à 1050°C et produit des NTBN multi-paroi, toujours avec un faible rendement, mais avec une amélioration de la cristallinité des NTBN synthétisés [Ma03].

- Etat de l'art de la synthèse de NTBN par CVD.

Le tableau 5 présente l'état de l'art de la synthèse de NTBN par CVD.

<i>Référence</i>	<i>Catalyseur + Précurseur</i>	<i>Atmosphère réactionnelle</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Produit</i>
[Sen98]	Co	NH ₃ : BH ₃	1100	NTBN multi-parois
[Han98]	MWCNT + B ₂ O ₃	N ₂	1500	NTBN multi-parois
[Goldberg99]	SWCNT + B ₂ O ₃	N ₂	1400	NTBN mono-paroi
[Chen99(1)]	Fe + B	N ₂	1000	nano-bamboos de BN
[Ma01(1)]	creuset en graphite + B ₄ N ₃ O ₂ H	N ₂	1700	NTBN multi-parois
[Tang01(2)]	Fe ₂ O ₃ + B	NH ₃	1250	NTBN multi-parois
[Tang02(1)]	NiB	NH ₃ ou N ₂	1100	NTBN multi-parois
[Deepak02]	Graphite ou SWCNT + H ₃ BO ₃	NH ₃	1300	NTBN mono-paroi
[Bae03]	Fe + B : BN	NH ₃	1200	NTBN multi-parois
[Ma03]	Ni ou Fe	NH ₃ : BH ₃	1050	NTBN multi-parois
[Lin08]	Fe	NH ₃ : TMB	1000	NTBN multi-parois

Tableau 5 : Etat de l'art de la synthèse de NTBN par CVD.

Ce tableau fait apparaître que la température minimale de synthèse de NTBN par CVD est pour le moment de 1000 °C pour les NTBN multi-parois [Lin08] et 1300 °C pour les NTBN mono-paroi [Deepak02]. La synthèse de NTBN par CVD semble donc nécessiter une température plus élevée que la synthèse de NTC.

I.3.2.2. Synthèse de nanotubes par Plasma Enhanced CVD (PECVD).

a) Synthèse de NTC par PECVD.

La PECVD est une méthode CVD particulière, assistée par plasma, qui fut utilisée pour la synthèse de NTCs dès 1998 [Ren98]. Cette méthode consiste à réaliser une synthèse par CVD dans un plasma d'ammoniac, de dihydrogène ou d'argon. Le substrat étant quant à lui soit flottant soit polarisé en radio fréquence (RF) (cf. RF-PECVD). Les plasmas froids utilisés pour ce type de synthèse se distinguent d'un simple gaz par la présence d'une fraction d'ions ($\sim 0,1-1\%$), d'électrons, de radicaux, d'espèces excitées et de photons (rayonnement ultra violet, visible et infra rouge). Ces espèces sont principalement créées par des collisions inélastiques des précurseurs gazeux avec les électrons du plasma. L'ensemble « plasma » forme une entité globalement neutre. Les électrons du plasma sont beaucoup plus énergétiques (quelques eV – $1\text{eV} \equiv 11600\text{ K}$) que les neutres ($< 1200\text{ K}$), d'où un milieu hors équilibre thermodynamique. Les taux de collisions électron / neutre ou neutre / neutre dépendent de la pression. Les collisions entre neutres sont ainsi favorisées avec l'augmentation de celle-ci.

Plusieurs techniques sont possibles pour la création du plasma, qui consiste à exciter suffisamment les électrons du milieu pour générer des cascades de collisions.

- **DC-PECVD** (Direct Current) : l'excitation des électrons se fait par couplage avec la polarisation négative du substrat de quelques centaines de Volts. La pression de travail varie du Torr à la dizaine de Torr.
- **RF-PECVD** (Radio Fréquence) : l'excitation des électrons se fait par couplage capacitif avec la polarisation RF du substrat de quelques centaines de Volts. Une auto-polarisation négative, dont la valeur dépend de la puissance RF, est alors induite au niveau du substrat. Celle-ci est due au piégeage sélectif des électrons par rapport aux cations, car contrairement à ces derniers les électrons sont suffisamment mobiles pour suivre la RF et ainsi être piégés à la surface du substrat lors de la demi-période où celle-ci est positive. Cette auto-polarisation crée alors une zone à proximité du substrat, appelée gaine, où règne un champ électrique dépendant de la différence entre le potentiel plasma et l'auto-polarisation du substrat. Ainsi l'auto-polarisation finit par se stabiliser lorsque ce champ électrique est suffisant pour empêcher le piégeage de nouveaux électrons. La pression de travail varie du dixième de Torr à quelques Torr.
- **ICP-PECVD** (Inductive Coupled Plasma) : l'excitation des électrons se fait par couplage inductif avec la polarisation RF d'une spire. Le substrat peut être polarisé ou non en DC ou en RF. La pression de travail varie de quelques dizaines de mTorr à quelques Torr.
- **MO-PECVD** (Micro Onde) : l'excitation des électrons se fait par couplage avec le champ électrique d'une onde électromagnétique micrométrique. Ce couplage est optimum pour un plasma collisionnel (fréquence de collision électron/neutre $>$ pulsation micro onde). Cette condition implique une pression de travail de l'ordre de la dizaine de Torr. La décharge micro onde peut être créée par une cavité résonnante, un surfatron (onde de surface) ou une fente dans un guide d'ondes. Le substrat peut aussi être polarisé ou non en DC ou en RF.

- **ECR-PECVD** (Electronic Cyclotron Resonance) : l'excitation des électrons se fait par résonance cyclotronique électronique, qui provient du couplage des électrons avec le champ électrique d'une onde électromagnétique micrométrique (de pulsation ω_{EM}) et un champ magnétique statique (B), qui se produit si la condition de résonance cyclotronique électronique est remplie : $\omega_{EM} = eB/m_e$. Afin d'optimiser le fonctionnement du réacteur et assurer la résonance cyclotronique des électrons, la pression de travail est de l'ordre du mTorr, soit deux à trois ordres de grandeur plus faible que les autres procédés PECVD. Le substrat peut aussi être polarisé ou non en DC ou en RF. Il faut noter que cette technique génère le plasma le plus dense, qui permet d'optimiser le taux de dissociation des précurseurs carbonés par celui-ci. C'est pourquoi cette technique a été choisie pour le réacteur de l'IMN utilisé lors de ce travail de thèse.

- Avantages de la PECVD par rapport à la CVD pour la synthèse de NTC.

Pour la croissance de NTC, la PECVD offre trois principaux avantages par rapport à la CVD classique :

- **Diminution de la température de synthèse** : Le plasma permet d'une part, de commencer la décomposition du gaz carboné par les espèces du plasma et donc indépendamment de la température du gaz, diminuant ainsi la température nécessaire à sa décomposition par les particules catalytiques. Et d'autre part, il permet d'exposer le substrat à un débit d'ions énergétiques accélérés à travers la gaine, qui assurent un apport d'énergie au niveau des particules catalytiques, diminuant d'autant l'apport d'énergie thermique nécessaire à l'activation de la diffusion du carbone dans les particules catalytiques et de la nucléation puis de la croissance de nanotubes.

- **Orientation de la croissance** : Le plasma permet aussi d'orienter les nanotubes lors de leur croissance, grâce au champ électrique généré dans la gaine à proximité du substrat. En effet la croissance va se faire dans la direction de ce champ électrique, soit verticalement. Il faut noter que cette orientation est indépendante de la densité de nanotubes et est donc toujours observée dans le cas de nanotubes isolés, contrairement à l'orientation préférentielle reportée en CVD, qui nécessite un soutien mutuel des nanotubes et donc une grande densité.

- **Amélioration de la gravure** : Le plasma permet enfin d'améliorer la gravure en combinant une gravure physique par les ions et une gravure chimique par les radicaux. De plus il permet un meilleur contrôle de la gravure, qui est primordial à une bonne croissance, puisqu'il doit permettre d'assurer une bonne gravure du carbone amorphe, afin d'éviter l'empoisonnement des particules catalytiques, tout en préservant les nanotubes synthétisés. Ce contrôle peut se faire en jouant soit sur la polarisation du substrat, influant sur la quantité d'ions arrivant sur celui-ci et donc sur la gravure physique, soit sur la puissance micro onde, influant sur la densité du plasma et donc à la fois sur les gravures physique et chimique.

Ainsi la PECVD apparaît comme le procédé de synthèse de NTC le plus prometteur pour les applications nécessitant une synthèse in situ et à basse température (< 500 °C) de NTC orientés et isolés. Ces derniers constituent la base des dispositifs à effet de champ, des connexions interniveaux dans les microprocesseurs et de certains capteurs chimiques ou biologiques.

- Paramètres gouvernant la synthèse de NTC par PECVD.

Les principaux paramètres gouvernant la synthèse de NTC par PECVD sont le catalyseur, le gaz précurseur et l'agent gravant, la polarisation du substrat, la puissance micro onde et la température.

- **Le catalyseur** : Les catalyseurs utilisés en PECVD sont les mêmes qu'en CVD. Cependant il faut noter qu'en PECVD, la préparation du catalyseur est le plus souvent réalisée par voie physique, c'est-à-dire par le recuit d'un film métallique nanométrique aboutissant, par coalescence, à la formation des nanoparticules. Par ailleurs un prétraitement consistant en un plasma ou juste un débit de gaz est souvent utilisé lors du recuit. En effet l'ajout d'un gaz comme l'ammoniac pendant le recuit semble favoriser l'organisation du film en îlots denses et distincts [Cantoro06(2)]. De plus les gaz azotés peuvent aussi conduire à la formation d'un nitrure, notamment pour le nickel, dont l'activité catalytique est alors exaltée [Yang03]. En outre l'utilisation d'un plasma pour le prétraitement génère entre autres une repulvérisation physique du catalyseur, qui permet de mieux contrôler la densité des îlots et ainsi contrôler la densité des nanotubes [Choi03]. Néanmoins en ce qui concerne la synthèse de NTC mono-paroi, comme en CVD, le contrôle de la taille des particules catalytiques est primordial. Ainsi d'autres méthodes de préparation du catalyseur sont à l'étude, comme par exemple des méthodes de type template utilisant des membranes nanoporeuses zéolites ou alumine.

- **Le gaz précurseur / agent gravant** : comme en CVD, la synthèse de NTC par PECVD nécessite l'utilisation d'un mélange gaz carbonés / agent gravant. En effet il a été montré que des films minces de carbone amorphe peuvent être obtenus sans catalyseur et à température ambiante [Hong99]. Ainsi la formation du carbone amorphe semble être privilégiée par rapport aux NTC, qui nécessitent la présence d'un catalyseur et une température suffisante. C'est pourquoi le gaz précurseur carboné (C_2H_2 , CH_4 ...) est dilué dans un agent gravant (H_2 , NH_3 , ou plus rarement Ar) dont le rôle est de graver le carbone amorphe indésirable susceptible d'enrober les particules catalytiques et ainsi d'empêcher l'adsorption du carbone et donc la croissance des NTC. Même si cette gravure est exaltée par le plasma l'agent gravant est aussi susceptible de graver les NTC synthétisés. Ainsi, comme en CVD, un compromis doit être trouvé entre d'une part une trop faible dilution du gaz carboné, qui conduit au recouvrement des NTC par du carbone amorphe formant des nanocônes [Chhowalla01] [Merkulov01], voire à la formation d'un film de carbone amorphe sans NTC [Point06] ; et d'autre part une trop grande dilution du gaz carboné, qui conduit à la destruction des éventuels NTC synthétisés.

- **La polarisation du substrat** : le substrat est polarisé en RF, ce qui l'auto-polarise négativement au contact du plasma (cf. RF-PECVD). La polarisation du substrat joue 2 rôles majeurs dans la synthèse de NTC. D'une part elle conditionne leur alignement perpendiculaire au substrat par le champ régnant dans la gaine et d'autre part elle conditionne l'importance de la gravure physique par les ions accélérés par ce champ. En effet plus la polarisation du substrat est importante, plus la différence entre son auto polarisation et le potentiel plasma est grande et donc plus le champ régnant dans la gaine est fort. Ainsi une augmentation de la polarisation du substrat entraîne une amélioration de l'orientation des NTC [Chhowalla01] et une diminution de cette polarisation favorise la formation d'un film de carbone amorphe au pied des NTC en diminuant l'effet de la gravure physique [Point06]. Par ailleurs comme la polarisation du substrat conditionne le débit d'ions et donc leur apport d'énergie au niveau des particules catalytiques, elle participe aussi à la diminution de la température de synthèse.

- **La puissance micro-onde** : la puissance micro-onde détermine principalement la densité du plasma, d'autant plus grande que la puissance est élevée et qui conditionne la quantité d'électrons libres, d'ions et de radicaux présents dans le plasma. Ainsi cette puissance a 2 effets principaux sur la synthèse de NTC. D'une part elle influence à la fois la gravure physique par les ions et la gravure chimique par les radicaux. Et d'autre part elle influence l'apport d'énergie des ions au niveau des particules catalytiques et participe ainsi à la diminution de la température de synthèse.
- **La température** : comme en CVD, la température joue 3 rôles majeurs dans la synthèse de NTC. Elle permet d'activer la décomposition du gaz carboné, la diffusion du carbone atomique qui en résulte à la surface ou en volume des particules catalytiques et la nucléation puis la croissance des NTC. Mais comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.1.3. le plasma apporte une partie de l'énergie nécessaire à ces 3 phénomènes. Ainsi bien qu'elle reste un paramètre primordial, la température tend à être diminuée par l'optimisation des paramètres précédemment présentés. Malgré tout il semble qu'il existe une température limite (environ 500 °C) en dessous de laquelle la formation de NTC n'est plus observée mais laisse place à la formation de NFC, de moins en moins bien graphitisées quand la température diminue [Boskovic02] [Hofmann03]. Ces NFC finissent aussi par disparaître au profit d'un film de carbone amorphe en dessous d'une autre température limite. Il faut cependant nuancer cette notion de température limite, puisque celle-ci diminue régulièrement à chaque fois qu'une nouvelle étude montre la possibilité de synthétiser des nanotubes à une température inférieure à la précédente température considérée comme limite.

- Etat de l'art de la synthèse de NTC par PECVD.

Le tableau 6 présente l'état de l'art de la synthèse de NTC par PECVD.

Ce tableau fait apparaître que la température minimale de synthèse de NTC par PECVD est pour le moment de 450 °C [Bae05] [Gohier07(1)] [Dubosc07(1)]. Cela semble donc contredire les prévisions de Boskovic et Hofmann [Boskovic02] [Hofmann03] mais pose aussi la question de la détermination de la température des nanoparticules sous plasma, rendue difficile en raison de l'interaction entre ce dernier et le thermocouple. Ainsi les mesures de température se font la plupart du temps sans plasma, ce qui est susceptible d'expliquer les 50 °C de différence. Par ailleurs on observe la synthèse de NFC quasiment à température ambiante [Boskovic02] [Minéa04]. La PECVD permet donc bien de diminuer la température de synthèse des NTC par rapport à la CVD. Il apparaît aussi que la synthèse de NTC mono-paroi est moins reportée en PECVD qu'en CVD, en raison de conditions de dépôt plus agressives [Gohier06]. De plus il apparaît qu'en PECVD, les catalyseurs les plus utilisés sont le nickel, le fer et le cobalt et les gaz les plus utilisés sont l'acétylène et le méthane comme précurseurs carbonés et l'ammoniac et le dihydrogène comme gaz diluants.

Référence	Méthode	Catalyseur / Substrat	Gaz	Polarisation (V)	Pression (Torr)	Température (°C)	Produit
[Ren98]	HF-DC-PECVD	Ni(<40 nm) / Si	C ₂ H ₂ : NH ₃ 1:2 à 1:10	~ -600	1 à 20	666	NFC
[Bower00]	MO-PECVD	Co / Si	C ₂ H ₂ : NH ₃ 1:3	-	20	825	NTC multi-parois
[Choi00]	MO-PECVD	Ni / Si	CH ₄ : H ₂ 1:4	-	10	700	NTC multi-parois
[Merkulov01]	DC-PECVD	Ni (10 nm) / Ti	C ₂ H ₂ : NH ₃ 1:2	-550	2 à 5	600	NFC
[Chhowalla01]	DC-PECVD	Co ou Ni / SiO ₂	C ₂ H ₂ : NH ₃ 1:2	-600	> 1	700	NTC multi-parois
[Boskovic02]	RF-PECVD	Ni / Graphite	CH ₄ : H ₂ 3:5	-	0,75	30	NFC
[Delzeit02]	ICP-PECVD	Fe / Al / Si	CH ₄ : H ₂ 1:4	-	20	800	NTC multi-parois / NFC
[Hsu02]	ECR-PECVD	Co / Si	CH ₄ : H ₂ 1:1	-200	1,9.10 ⁻³	600	NTC multi-parois
[Valentini03]	RF-PECVD	Ni (5 nm) / Si	CH ₄ : Ar 1:99	-150	0,1	650	NTC multi-parois
[Kato03]	RF-PECVD (diffusif)	Fe ou Co / zéolite	CH ₄ : H ₂ 3:7	-30	0,5	550	NTC mono-paroi
[Yabe04]	RF-PECVD	Fe (10 nm) / SiO ₂	C ₂ H ₂ : H ₂ 1:9	-	30.10 ⁻³	600	NTC multi-parois
[Wang04]	MO-PECVD	Fe (0,3 nm) / SiO ₂	C ₂ H ₂ : NH ₃ 1:4	-	20	850	NTC à une ou deux parois
[Li05]	RF-PECVD (diffusif)	Fe (0,1 nm) / SiO ₂	CH ₄ : Ar 4:1	-	0,5	600	NTC mono-paroi
[Hofmann05]	DC-PECVD	Co, Ni ou Fe / SiO ₂	C ₂ H ₂ : NH ₃ 1:4	-600	0,5	120	NFC
[Bae05]	RF-PECVD (diffusif)	Fe : Mo / Al ₂ O ₃	CH ₄ : Ar 4:1	-	0,4	450	NTC à une ou deux parois
[Wang06]	MO-PECVD	Fe : Mo / MgO	CH ₄ : H ₂ 1:4	-	11	590	NTC mono-paroi
[Maschmann06]	MO-PECVD	Co : Mo / MgO	CH ₄ : H ₂ 1 :5	-	10	700	NTC mono-paroi
[Gohier07(1)]	ECR-PECVD	Co / Al	C ₂ H ₂ : H ₂ 1:3	100	10 ⁻³	450	NTC mono-paroi et à peu
[Dubosc07(1)]	ECR-PECVD	Ni / TiN / Cu	C ₂ H ₂ : NH ₃ 1:4	100	10 ⁻³	450	NTC multi-parois
[Chen08]	PECVD	Ni / SiO ₂ / Si	CH ₄ : H ₂ 1 : 6 à 10	-	0,05 MPa	630	NTC multi-parois
[Kossler09]	MO-PECVD	Ni / SiO ₂ / Si	CH ₄ : H ₂ 1 : 10	-	20	650	NTC multi-parois
[Behr10]	ICP-PECVD	Fe / SiO ₂ / Si	CH ₄ : H ₂ : Ar 1 : 1 : 14	-	10	800	NTC multi-parois

Tableau 6 : Etat de l'art de la synthèse de NTC par PECVD.

b) Synthèse de NTBN par PECVD.

La synthèse de NTBN par PECVD est similaire à celle de NTC à 2 différences près. D'une part il semble que la repulvérisation du BN indésirable, susceptible d'empoisonner les particules catalytiques, ne se fasse que physiquement par les ions et non chimiquement par les radicaux. D'autre part, comme en CVD, les procédés de synthèse de NTBN sont plus diversifiés que ceux de NTC, notamment en ce qui concerne les différents précurseurs boriques pouvant être utilisés.

- La borazine : $B_3N_3H_6$.

La borazine peut être utilisée pour la synthèse de NTBN par PECVD, à la fois comme précurseur borique et azoté. Celle-ci a l'avantage d'être composée de bore et d'azote en proportions stœchiométriques. La synthèse se déroule à environ 1000 °C, au niveau de particules catalytiques (Ni [Loh03] ou NiB [Lourie00]), formées par recuit d'un film mince, et elle est assistée par un plasma de borazine (plasma RF diffusif [Loh03] ou plasma MO [Lourie00]). Le mode de croissance est de type "Base-growth". De plus comme l'incorporation du bore et de l'azote, issus de la décomposition de la borazine en $BN + 3H_2$, se fait à l'interface particule/nanotube, la nucléation à partir d'une nanoparticule de nickel conduit à un nanotube de même diamètre, alors que la croissance sur des particules micrométriques produit de nombreux NTBN au niveau d'une seule particule. L'utilisation d'un mélange de B_2H_6 / NH_3 est aussi reportée et permet notamment de synthétiser des NTBN à peu de parois dès 600 °C [Guo08] [Guo09].

- Nanoparticules de borure métallique : M_xB_y .

Comme en CVD, des nanoparticules de borure métallique (généralement Ni_xB_y ou Fe_xB_y) peuvent être utilisées pour la synthèse de NTBN par PECVD, à la fois comme précurseur borique et comme catalyseur. Cette méthode utilise comme source azotée un plasma de $N_2 : NH_3$ en proportion 1:3 et elle a permis la première synthèse de NTBN à une température inférieure à 1000 °C (900 °C) [Loh04].

- Le bore atomique en phase gazeuse : B.

Le bore atomique en phase gazeuse est un autre précurseur borique potentiel. Celui-ci peut être obtenu par un procédé de type PVD (Physical Vapor Deposition), comme par exemple en pulvérisant une cible de bore à l'aide d'un faisceau électronique couplé à un plasma ECR d'azote. Par cette méthode il est possible d'obtenir des NTBN mono-paroi sans catalyseur sur un substrat de tungstène, à 600 °C et avec une polarisation du substrat de - 400 V [Bengu01]. Le bore peut aussi être obtenu en pulvérisant une cible de BN à l'aide d'un laser. Dans ce cas il est possible de synthétiser des NTBN multi-parois en fagots orientés à partir de particules catalytiques de fer pré-déposées, dans un plasma RF d'azote en polarisant le substrat entre -360 V et - 450 V et en chauffant à 600 °C [Wang05].

Ces deux exemples montrent les potentialités des procédés mixtes PVD/PECVD pour la synthèse de NTBN, qui permettent d'une part une nette diminution de la température de synthèse (600 °C) par rapport aux autres procédés CVD ou PECVD. Et d'autre part les NTBN synthétisés par ces procédés mixtes sont bien orientés.

- Etat de l'art de la synthèse de NTBN par PECVD.

Le tableau 7 présente l'état de l'art de la synthèse de NTBN par PECVD.

Ce tableau fait apparaître que la température minimale de synthèse de NTBN mono-paroi ou multi-parois par PECVD est pour le moment de 600 °C [Bengu01] [Wang05] [Guo09]. La PECVD permet donc aussi de diminuer la température de synthèse des NTBN par rapport à la CVD. Mais celle-ci reste supérieure à la température nécessaire pour la synthèse de NTC par PECVD.

Référence	Catalyseur	Atmosphère réactionnelle	Polarisation (V)	Température (°C)	Produit
[Bengu01]	-	B pulvérisé par faisceau électronique + plasma ECR de N ₂	- 400	600	NTBN mono-paroi
[Lourie03]	NiB	Plasma RF diffusif de B ₃ N ₃ H ₆	-	1000	NTBN multi-parois
[Loh03]	Ni	Plasma micro-onde de B ₃ N ₃ H ₆	-	1000	NTBN multi-parois
[Loh04]	FeB	Plasma micro-onde de N ₂ : NH ₃	-	900	NTBN multi-parois
[Wang05]	Fe	BN pulvérisé par laser + plasma RF de N ₂	- 400	600	NTBN multi-parois
[Guo08]	Ni ou Co	Plasma micro onde de B ₂ H ₆ : NH ₃ : H ₂	-	800	NTBN à peu de parois
[Su09]	Fe	Plasma micro onde de B ₂ H ₆ : NH ₃ : O ₂ : Ar	-	900	NTBN multi-parois
[Guo09]	Ni ou Co	Plasma micro onde de B ₂ H ₆ : NH ₃ : H ₂	-	600	NTBN à peu de parois

Tableau 7 : Etat de l'art de la synthèse de NTBN par PECVD.

I.4. Conclusion du chapitre.

Ce chapitre nous a permis de mieux comprendre l'intérêt porté aux nanotubes depuis leur découverte, il y a 20 ans. En effet nous avons vu que leur structure interne en feuillets graphitiques enroulés leur octroi d'excellentes propriétés mécaniques. Cette propriété est d'ores et déjà utilisée pour le renforcement de fibres de carbone, notamment pour la réalisation de clubs de golf, de raquettes de tennis ou de vélos. Par ailleurs nous avons vu qu'ils possèdent aussi des propriétés électroniques exceptionnelles, permettant notamment un transport balistique du courant. Ce qui en fait d'excellents candidats pour diverses applications en microélectronique, dont notamment la réalisation d'interconnexions voire même d'architectures 3D en NTC, qui permettraient d'augmenter la fréquence de travail et de limiter l'échauffement des composants par effet Joule. De plus, grâce à leur excellent facteur de forme et leur grande densité de courant admissible, cela permettrait aussi de réduire drastiquement les dimensions des composants. Nous avons aussi vu que les nanotubes ont aussi d'excellentes propriétés thermiques, qui permettraient notamment la réalisation d'évacuateurs thermiques. Ils ont aussi démontré de bonnes propriétés chimiques, les rendant facilement fonctionnalisables, ce qui permettrait la réalisation de biocapteurs permettant la détection et le dosage de différentes molécules. Ces trois types d'application des NTC ont été étudiés lors de ce travail de thèse et seront plus amplement abordés dans le chapitre IV. En outre leurs propriétés optiques se sont aussi avérées très intéressantes et notamment leurs propriétés d'émission de champs, pouvant servir à la réalisation d'écrans plats ou la nanolithographie. L'intérêt des nanotubes de nitrure de bore par rapport aux nanotubes de carbone réside d'ailleurs principalement dans leurs propriétés optiques, provenant de leur comportement de semi-conducteur à gap variable, qui permettrait de moduler la longueur d'onde d'émission. En effet pour leurs autres propriétés, les nanotubes de carbone se sont révélés plus intéressants.

Néanmoins toutes ces applications potentielles des nanotubes restent aujourd'hui limitées par leurs techniques de synthèse. Nous avons vu qu'il en existe deux types. Il y a tout d'abord les méthodes physiques, consistant à pulvériser une cible de graphite ou de h-BN. Ces techniques permettent la synthèse non localisée de fagots de NTC à haute température (> 1200 °C). L'utilisation de ce type de fagots a l'inconvénient de nécessiter des étapes de nano-manipulations et de purification délicates et coûteuses. C'est pourquoi des méthodes catalytiques permettant la localisation de la synthèse et la diminution de la température ont été développées. Ces méthodes sont des méthodes chimiques. La première d'entre elles est la CVD, qui permet de synthétiser des tapis de NTC soit, désordonnés soit, orientés par soutien mutuel si leur densité est suffisante. Afin d'une part, de contrôler indépendamment l'orientation et la densité des NTC et d'autre part, de diminuer encore la température de synthèse, des techniques de synthèse de nanotubes par CVD assistée par plasma (PECVD) ont été mises au point. En effet ces dernières permettent d'orienter les NTC grâce au champ régnant dans la gaine formée au voisinage du substrat. Ainsi l'orientation des NTC peut se faire indépendamment de leur densité, qui peut alors être contrôlée par la densité de nanoparticules catalytiques. La PECVD s'impose donc comme la technique de synthèse de nanotubes la mieux adaptée à la réalisation de tapis de NTC orientés et de densité contrôlée. Néanmoins le contrôle des paramètres de dépôt, l'optimisation des conditions expérimentales et la compréhension des mécanismes de croissance des NTC sont nécessaires en vue d'orienter des nanotubes, de contrôler leur densité et de diminuer leur température de synthèse, tout en assurant une homogénéité et une graphitisation optimales. C'est l'objet du présent travail de thèse.

Chapitre II :

Dispositifs expérimentaux, procédures de synthèse et outils de caractérisation du plasma et des nanotubes de carbone et de nitrure de bore.

Ce chapitre est consacré à la description des différents dispositifs expérimentaux utilisés lors de ce travail de thèse. Dans une première partie sera présenté le réacteur ECR-PECVD (Electron Cyclotron Resonance-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) utilisé à la fois pour la synthèse de nanotubes de carbone et de nitrure de bore ainsi que pour la préparation du catalyseur par PVD (Physical Vapor Deposition). Puis dans une seconde partie seront présentées les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des nanotubes et des nanoparticules catalytiques. Enfin les outils de caractérisations du plasma ainsi que les résultats obtenus lors de ces analyses seront présentés dans une troisième et dernière partie.

II.1. Présentation du réacteur ECR-PECVD.

Le réacteur utilisé lors de ce travail de thèse utilise un plasma initié par micro-onde et amplifié par effet de résonance cyclotronique électronique ou ECR (electron cyclotron resonance), décrit dans une première section. D'autre part, lors de la synthèse de nanotubes, l'accélération des ions positifs vers le substrat est assurée par une auto-polarisation radio-fréquence (RF). Le principe de l'auto-polarisation RF est présenté dans une seconde section. Puis dans une troisième section, le montage expérimental est détaillé dans les différentes configurations du réacteur, permettant la préparation du catalyseur par PVD (Physical Vapor Deposition), la synthèse de nanotubes de carbone et la synthèse de nanotubes de nitrure de bore.

II.1.1. Principe de l'effet ECR.

La résonance cyclotronique électronique (ECR) est le résultat du couplage entre une onde électromagnétique et un champ magnétique statique. Ce couplage est résonant lorsque la fréquence de l'onde, appelée fréquence cyclotronique (f_c) dans ce cas, et le champ magnétique B vérifient la condition de résonance cyclotronique, qui s'écrit : $f_c = e.B/m_e$, où e est la charge élémentaire de l'électron et m_e sa masse. Ainsi un électron, excité à une fréquence f_c et soumis à un champ magnétique statique B vérifiant cette condition, décrit une trajectoire hélicoïdale autour d'une ligne de champ magnétique, dont le rayon de giration augmente continuellement [Asmussen90] (fig. 1). La puissance absorbée par l'électron est alors maximale.

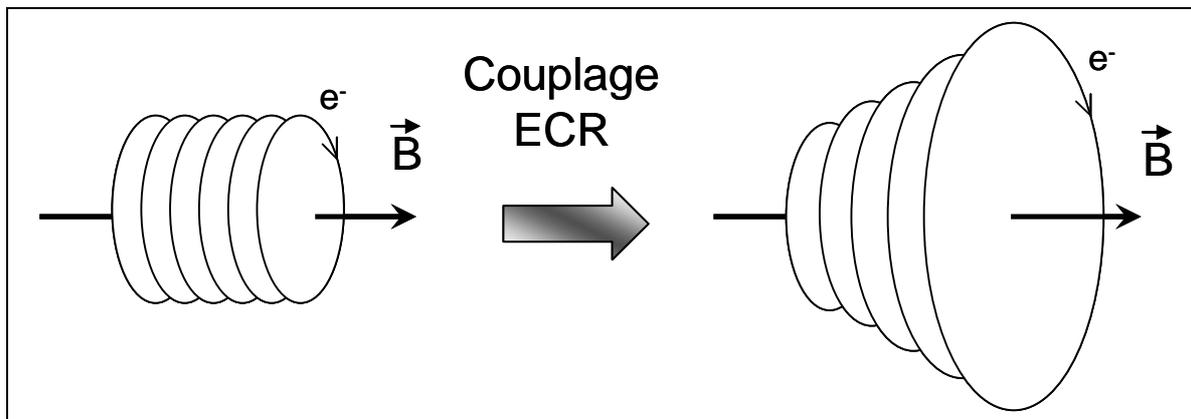


Figure 1 : Représentation du mouvement spiral de l'électron avec et sans couplage ECR.

La fréquence de l'onde utilisée pour l'excitation des électrons étant normalisée (2,45 GHz), la condition de résonance cyclotronique nous donne la valeur du champ statique nécessaire à l'obtention du couplage ECR : $B = f_c.m_e/e = 875$ Gauss. Par ailleurs pour que l'effet ECR soit efficace, les électrons doivent pouvoir effectuer plusieurs girations entre chaque collision. Ainsi la pression de travail ne doit pas dépasser 3 mTorr pour bénéficier de cet effet.

Le principal intérêt d'un plasma ECR est sa grande densité électronique, de l'ordre de 10^{13} cm^{-3} , qui entraîne un taux de dissociation des molécules présentes dans le plasma pouvant atteindre 10 % à proximité de la zone de résonance. Cependant la densité du plasma décroît rapidement en fonction de la distance à la source.

II.1.2. Principe de l'auto-polarisation RF.

Le terme d'auto-polarisation est utilisé lorsqu'un plasma est au contact d'une surface métallique. Dans ce cas, en raison de la plus grande mobilité des électrons par rapport aux ions, beaucoup plus lourds, cette surface va se polariser négativement en piégeant prioritairement les électrons. Ce phénomène aboutit alors à un équilibre entre d'une part le piégeage des électrons qui a tendance à augmenter le potentiel négatif de la surface et l'accélération des ions positifs par ce potentiel qui a tendance à le neutraliser. A terme la surface adopte un potentiel dit « flottant » et il se crée alors une gaine au voisinage de la surface, où règne un champ électrique, dirigé vers la surface, généré par la différence de potentiel entre celle-ci et le plasma.

Ce phénomène permet de contrôler le potentiel d'une surface métallique en lui injectant une onde radio-fréquence (RF). En effet la fréquence d'excitation de ce type d'onde étant très grande par rapport à la fréquence plasma des ions, ces derniers n'ont pas le temps d'atteindre la surface pendant la demi-période où l'onde est négative, tandis que le piégeage des électrons lors de la demi-période où l'onde est positive sera quant à lui d'autant plus important que la puissance RF injecté est grande. Ainsi la puissance RF injecté dans la surface permet de contrôler la quantité d'électrons piégés et donc le potentiel qu'adopte la surface une fois l'équilibre atteint. C'est ce qu'on appelle l'auto-polarisation RF.

II.1.3. Montage expérimental.

Le réacteur ECR-PECVD utilisé lors de ce travail de thèse est constitué d'une enceinte en acier inoxydable de 35 cm de diamètre et 22,5 cm de hauteur. Il est composé de deux parties (fig. 2). D'une part une source ECR permettant d'initier le plasma. D'autre part une chambre de diffusion permettant au plasma de diffuser jusqu'au porte-substrat où va se faire le dépôt de catalyseur ou la synthèse de nanotubes. Le système d'injection des gaz et de contrôle de pression, la source ECR et le porte-substrat chauffant et polarisable restent inchangés dans les différentes configurations du réacteur et sont décrits dans une première partie. Puis dans une seconde partie sont présentées les différentes procédures de dépôt du catalyseur et des nanotubes de carbone et de nitrure de bore, nécessitant différentes configurations de la chambre de diffusion.

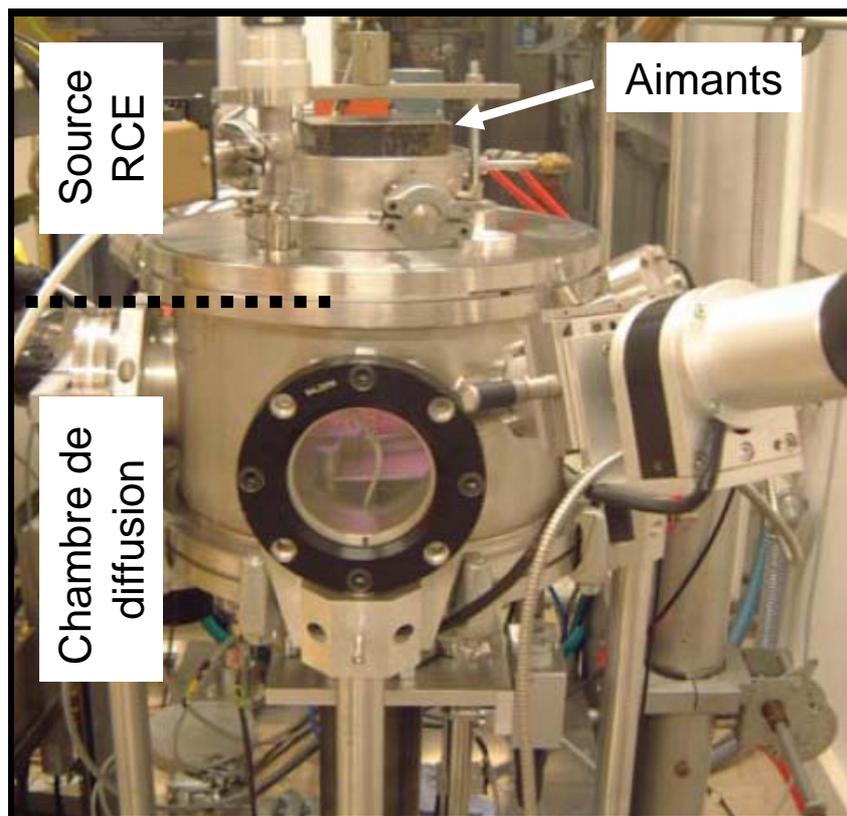


Figure 2 : Photo du réacteur ECR-PECVD [Gohier07(3)].

II.1.3.1. Description des éléments permanents du réacteur ECR-PECVD.

a) L'injection des gaz et le contrôle de pression.

L'injection des gaz dans le réacteur se fait à l'aide de trois lignes contrôlées par des débitmètres massiques (*Millipore* modèle Tylan 2900). Les gaz utilisés lors de ce travail de thèse sont l'acétylène (99,95 %), l'ammoniac (99,9995 %) et l'argon (99,95 %). Avant l'injection de gaz dans le réacteur, une purge des lignes utilisées est nécessaire pour éliminer l'air éventuel ayant pu s'introduire dans les lignes par des microfuites depuis leur dernière utilisation. Cette purge consiste à ouvrir les débitmètres au maximum tout en laissant les bouteilles de gaz fermées, jusqu'à ce que le débit mesuré soit nul, signifiant que la ligne est vide. La mise sous vide du réacteur est assurée par deux pompes. D'une part une pompe primaire à palettes (*Alcatel* 2033-C), dont la vitesse de pompage est de $35 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, qui permet d'atteindre un vide primaire de 10^{-2} Torr. D'autre part une pompe secondaire turbo moléculaire (*Pfeiffer-Balzers* TPH 330), dont la vitesse de pompage est de $330 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$, qui permet d'atteindre un vide résiduel de 10^{-5} Torr. La pression dans l'enceinte du réacteur est mesurée par deux jauges. D'une part une jauge à ionisation (*Pfeiffer Vacuum* modèle Single Gauge), utilisable sur une large gamme de pression mais sensible aux gaz déposant comme l'acétylène, qui est utilisée pour la mise sous vide et la mesure du vide résiduel. D'autre part une jauge à membrane (*Leybold Vakuum* modèle Center One), insensible au plasma mais ne supportant pas les pressions supérieures à 10^{-2} Torr, qui permet de mesurer la pression de travail lorsque le plasma est allumé. Cette pression de travail peut être régulée par une vanne tiroir située entre la pompe et l'enceinte de dépôt.

b) La source ECR.

La source ECR est constituée de deux éléments. D'une part une antenne micro-onde, refroidie à l'air, qui permet d'initier le plasma. Cette antenne est alimentée par un générateur *SAIREM 03 KE/D* délivrant une onde millimétrique de fréquence standard (2,45 GHz), relié à un coupleur bidirectionnel *Bonn Electronik* modèle *BDC-020430*, lui-même relié à un adaptateur d'impédance, permettant de minimiser la puissance réfléchie. Les liaisons entre ces différents éléments sont assurées par des câbles coaxiaux d'impédance 50 Ω . D'autre part un assemblage de huit aimants permanents, constitués de néodyme, de fer et de bore, entourant un aimant central de même type, permet d'amplifier l'excitation des électrons par effet ECR. Cette disposition des aimants permet de créer un piège magnétique selon le principe du magnétron, c'est-à-dire que les lignes de champ magnétique de l'aimant central sont fermées par celles des huit autres. Ce type d'ECR est appelé DECR (Distributed ECR) [Pelletier01]. La valeur du champ magnétique global généré par cet assemblage est de 875 Gauss afin de respecter la condition de résonance cyclotronique et ainsi amplifier la densité du plasma et la dissociation des molécules de gaz le constituant (cf. section II.1.1.).

c) Le porte-substrat chauffant et polarisable en RF.

Le porte-substrat chauffant précédemment utilisé lors des thèses d'Aurélien Gohier et Martin Dubosc a été modifié pour devenir polarisable en RF lors de leur troisième année de thèse coïncidant avec mon stage de master 2, afin de mieux contrôler l'énergie des ions au niveau du substrat. En effet ce contrôle était initialement assuré par une grille polarisable, placée à environ 10 cm au-dessus du substrat entre la source ECR et la chambre de diffusion [Minéa05] [Gohier07(3)] [Dubosc07(2)], qui ne permettait que de fixer l'énergie des ions à la sortie de la source ECR, leur énergie au niveau du substrat étant ainsi dépendante des multiples collisions susceptibles de se produire durant leur trajet jusqu'au substrat. De plus cette grille avait l'inconvénient d'induire des inhomogénéités dues au fait que sa transparence n'était que de 50 %.

Le nouveau porte-substrat chauffant et polarisable en RF (fig. 3) est constitué d'un thermocoax, pouvant chauffer jusqu'à 900 °C une galette en inconel (alliage à base de nickel permettant de limiter les contraintes mécaniques liées à la dilatation lors du chauffage, grâce à un très faible coefficient de dilatation). Cette première galette correspondant à l'ancien porte-substrat est non polarisée car en contact direct avec le thermocoax. Afin d'assurer la polarisabilité du nouveau porte-substrat, une deuxième galette en inconel de 73 mm de diamètre, isolée de la première par un espace d'environ 5 mm et sur laquelle sont posés les échantillons, a été ajoutée. Cette deuxième galette est reliée, via un câble coaxial, à un générateur *Dressler CAESAR*, délivrant une onde RF à 13,56 MHz (cf. section II.1.2.). L'injection de l'onde RF se fait à travers un boîtier d'adaptation d'impédance, permettant de limiter la puissance réfléchie. Le transfert thermique entre la galette chauffante et la galette polarisable se fait par rayonnement. Des masselottes sont utilisées pour assurer un bon contact thermique entre la galette polarisable et les échantillons et pour éviter le déplacement des échantillons lors des dépôts. Un bouclier thermique entoure la galette polarisable afin de limiter les pertes thermiques par les côtés et ainsi optimiser le transfert thermique entre la galette chauffante et la galette polarisable.

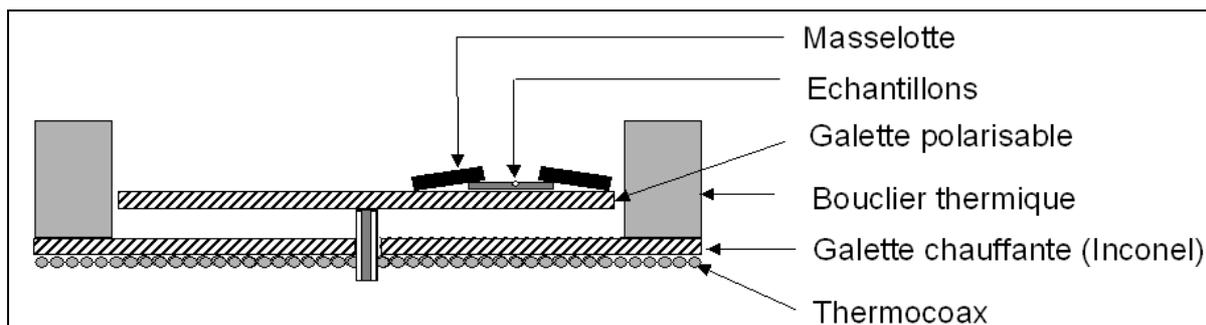


Figure 3 : Schéma en coupe du porte-substrat chauffant et polarisable en RF [Dubosc07(2)].

Le transfert thermique entre la galette chauffante, la galette polarisable et les échantillons n'étant pas parfait, nous avons déterminé la température à laquelle s'effectue la synthèse de nanotubes en fonction de la température de consigne. Des mesures de température ont été réalisées à la surface de la galette polarisable et des trois substrats les plus utilisés lors de ce travail de thèse (TiN/Cu/Si, TiN/Si et a-C/Si), à l'aide d'un thermocouple de type k (chromel-alumel) (fig. 4). La température de la galette chauffante est quant à elle directement mesurée à l'aide du thermocouple intégré servant à la régulation du thermocoax. Ces mesures ont été effectuées lors d'une montée en température identique à celle précédant une synthèse de nanotubes, c'est-à-dire avec une première montée jusqu'à 500 °C de consigne à seulement 60 % de puissance, permettant d'éviter une montée trop brusque, puis une deuxième montée jusqu'à 900 ou 800 °C de consigne à 100 % de puissance, permettant d'atteindre la température demandée. Cette montée en température prend environ 20 minutes et elle est suivie d'un palier de 20 minutes, permettant à la température de se stabiliser avant l'allumage du plasma, c'est-à-dire avant le début de la synthèse. Ce palier de 20 minutes est aussi utilisé pour le recuit des couches minces de catalyseur préparées par PVD, permettant leur restructuration en nanoparticules (cf. section II.1.3.2.c).

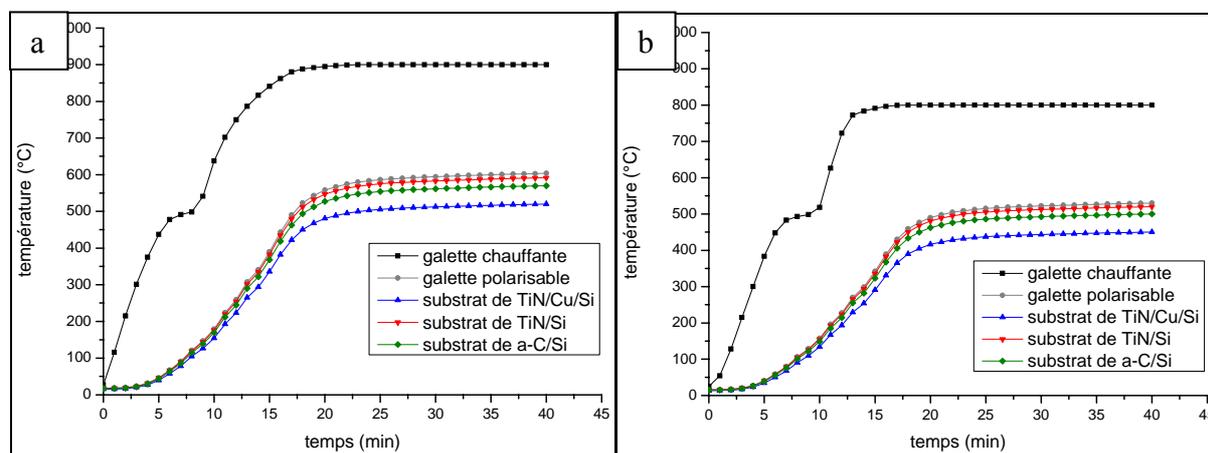


Figure 4 : Mesures de température réalisées à la surface de la galette chauffante, la galette polarisable et 2 substrats (TiN/Cu/Si et TiN/Si) pendant la montée en température utilisée pour la synthèse de NTC, pour une température de consigne de 900 °C (a) et 800 °C (b).

Les températures obtenues sur les différents éléments du système à la fin des 40 minutes, c'est-à-dire juste avant la synthèse de nanotubes, sont présentées dans le tableau 1. Il apparaît que le transfert thermique entre la galette chauffante et la galette polarisable est limité puisqu'un écart d'environ 300 °C est observé. Malgré tout la température obtenue à la surface des différents substrats (500 à 600 °C) est suffisante pour la synthèse de NTC. La température

moins élevée observée dans le cas du TiN/Cu/Si s'explique par l'interface supplémentaire, constituant une résistance thermique de plus à franchir. Et celle observée sur a-C/Si s'explique par une conductivité thermique du carbone amorphe plus faible que celle du nitrure de titane.

Il faut préciser qu'une mesure de température effectuée à $t = 100$ min sur TiN/Si (~ 610 °C), a permis de montrer que la température continue d'augmenter au-delà de 40 minutes, c'est-à-dire pendant la synthèse, mais relativement lentement (~ 10 °C / heure). De plus le bombardement ionique dû au plasma est susceptible d'augmenter légèrement la température à la surface du substrat. Mais malheureusement la mesure de température avec le plasma allumé pose des problèmes de pollution du réacteur par des éléments présents dans la gaine entourant les fils du thermocouple. Et surtout le plasma, au contact du thermocouple, est susceptible d'induire un certain courant dans ce dernier, ce qui fausserait la mesure, puisque celle-ci consiste à évaluer la résistance du thermocouple, dépendant de la température, par une mesure de courant. Malgré tout, à l'aide d'une pastille noircissant au-delà de 70 °C, il a été montré que, sans chauffage (à $T_{\text{amb}} \sim 20$ °C), l'élévation de température due au plasma est inférieure à 50 °C.

Galette chauffante (consigne)	Galette polarisable	Substrat de TiN/Cu/Si	Substrat de TiN/Si	Substrat de a-C/Si
900 °C	600 °C	520 °C	590 °C	570 °C
800 °C	530 °C	450 °C	520 °C	500 °C

Tableau 1 : Températures mesurées à $t = 40$ min sur la galette polarisable et les trois substrats pour des températures de consigne de 900 et 800 °C.

II.1.3.2. Procédures de dépôt et configurations du réacteur ECR-PECVD.

a) Procédure de synthèse de nanotubes de carbone.

Pour la synthèse de nanotubes de carbone, le porte-substrat est placé à environ 10 cm sous la source ECR (fig. 5), afin de profiter au mieux de la forte densité du plasma ECR, qui est inversement proportionnelle à la distance source-substrat (cf. section II.1.1.). Un mélange de deux gaz est utilisé. D'une part l'acétylène (C_2H_2), jouant le rôle de gaz « déposant », puisqu'il assure l'apport en carbone au niveau du substrat. D'autre part l'ammoniac (NH_3), jouant le rôle de gaz « gravant », puisqu'il assure la gravure des premières couches de carbone déposées sur le catalyseur, susceptibles de stopper l'apport en carbone au niveau du catalyseur. Ce dernier serait alors « empoisonné » et ne jouerait plus son rôle catalytique, empêchant ainsi la synthèse de nanotubes. Ce phénomène fait du rapport de débits entre l'acétylène et l'ammoniac un paramètre primordial pour la synthèse de nanotubes de carbone, puisqu'il conditionne l'équilibre entre le dépôt et la gravure lors de la synthèse. Les mécanismes de croissance des nanotubes de carbone ont été étudiés lors de travail de thèse et seront plus amplement explicités ultérieurement (cf. section III.4).

Les paramètres optimaux déterminés lors de ce travail de thèse pour la synthèse de nanotubes de carbone sont indiqués sur la figure 5 (cf. section III.1.4.).

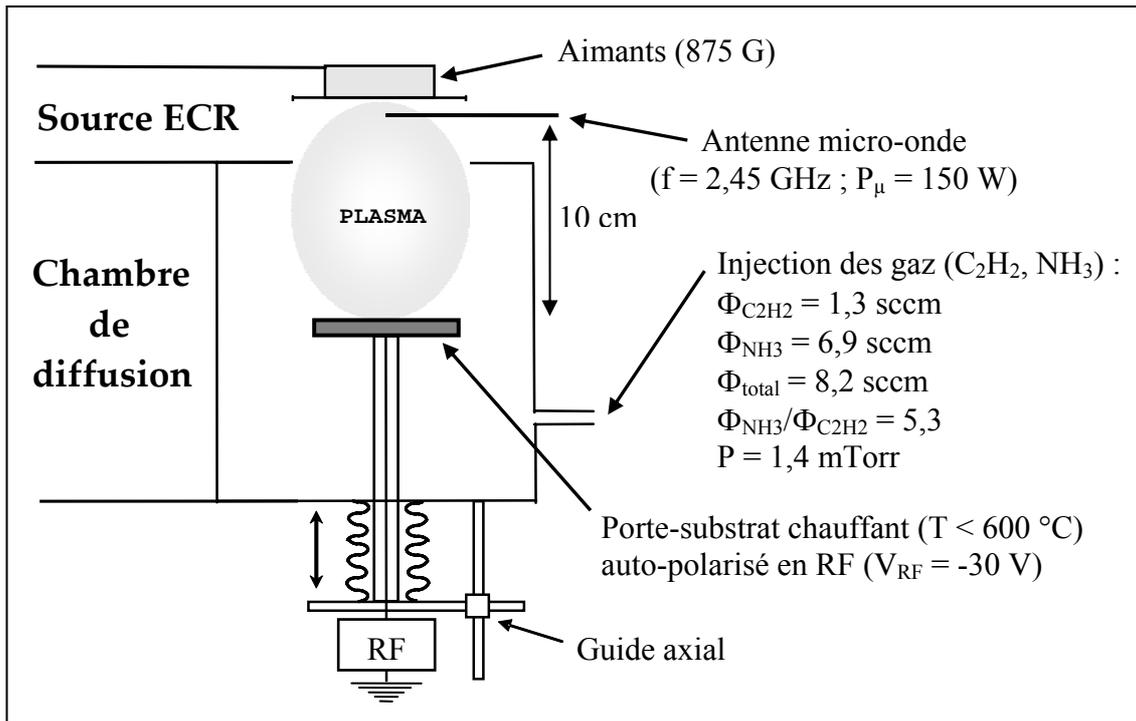


Figure 5 : Schéma du réacteur ECR-PECVD pour la synthèse de nanotubes de carbone.

La procédure de synthèse de nanotubes de carbone comprend les étapes suivantes :

- Mise en place des échantillons
- Fermeture du réacteur
- Mise sous vide du réacteur jusqu'à $P_{\text{résiduelle}} = 10^{-5}$ Torr (cf. section II.1.3.1.a)
- Purge des lignes d'ammoniac (NH_3) et d'acétylène (C_2H_2) (cf. section II.1.3.1.a)
- Montée en température jusqu'à la température de synthèse (cf. section II.1.3.1.c)
- Injection de l'ammoniac (NH_3) (cf. section II.1.3.1.a)
- Initiation du plasma par la source ECR (cf. section II.1.3.1.b)
- Auto-polarisation RF du porte-substrat (cf. section II.1.3.1.c)
- Injection de l'acétylène (C_2H_2) (cf. section II.1.3.1.a)
- Synthèse de nanotubes de carbone
- Arrêt de l'auto-polarisation RF du porte-substrat
- Extinction du plasma
- Fermeture des lignes de gaz
- Descente en température jusqu'à la température ambiante
- Ouverture du réacteur pour la mise en place de nouveaux échantillons

b) Procédure de synthèse de nanotubes de nitrure de bore.

Pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore, une cathode magnétron munie d'une cible de nitrure de bore hexagonal (h-BN) est ajoutée au réacteur et le porte-substrat est descendu sous cette cible, c'est-à-dire à une vingtaine de centimètres de la source ECR (fig. 6). La cible magnétron de h-BN est polarisée à l'aide d'un générateur RF (cf. II.1.2.) via un câble coaxial et un boîtier d'adaptation d'impédance, permettant de limiter la puissance réfléchi. Cette auto-polarisation permet d'accélérer les ions positifs du plasma vers la cible avec une énergie

suffisante pour assurer sa pulvérisation. Le débit d'ions vers la cible est canalisé par les lignes de champ magnétique générées autour de cette dernière, d'où le terme de cible « magnétron ». Un mélange de deux gaz est utilisé. D'une part l'argon (Ar), qui, grâce à sa grande masse atomique, assure la pulvérisation de la cible de h-BN et donc l'apport en azote et en bore au niveau du substrat. D'autre part l'ammoniac (NH₃), qui assure la stœchiométrie du dépôt de nitrure de bore en compensant le plus faible coefficient de collage de l'azote par rapport au bore. Il faut préciser que, comme cela sera montré ultérieurement (cf. section V.1.2.), un débit d'azote supérieur au débit minimal permettant de compenser la différence entre les coefficients de collage du bore et de l'azote aboutira tout de même à un dépôt stœchiométrique. En effet, dans ce cas, l'azote en excès repassera spontanément en phase gazeuse. Ainsi, contrairement à la synthèse de nanotubes de carbone, dans le cadre de la synthèse de nanotubes de nitrure de bore, le rapport de débits entre les gaz utilisés n'est pas un paramètre primordial.

Les paramètres optimums déterminés lors de ce travail de thèse pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore sont indiqués sur la figure 6 (cf. section V.1.6.).

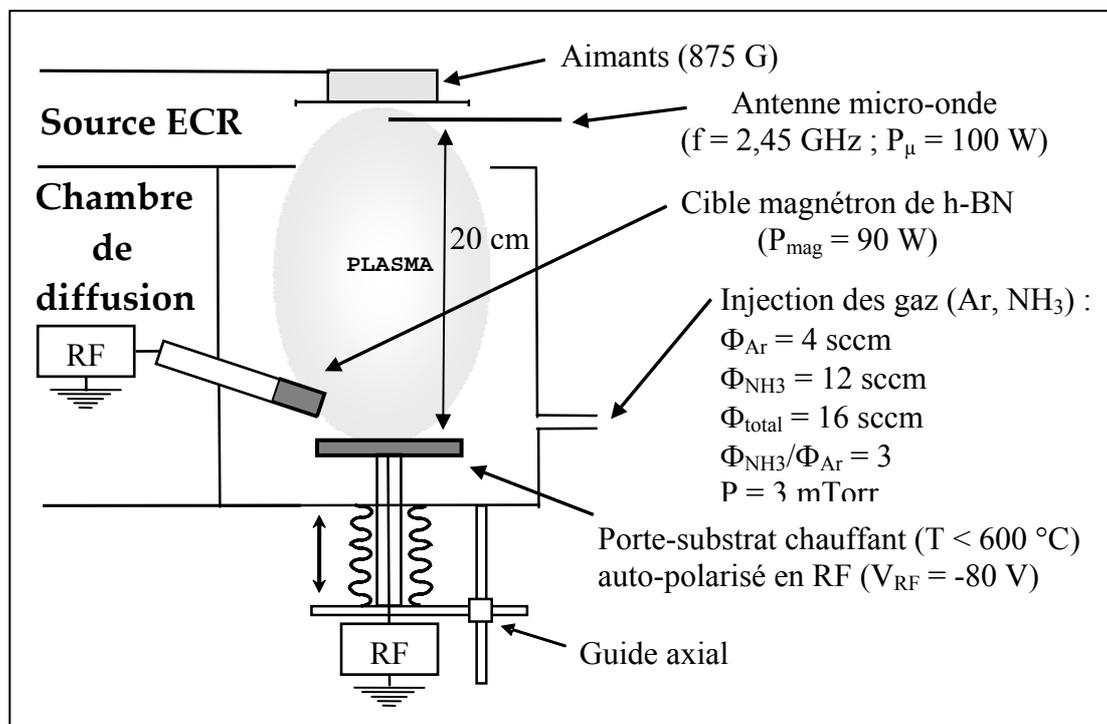


Figure 6 : Schéma du réacteur ECR-PECVD pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore.

La procédure de synthèse de nanotubes de nitrure de bore comprend les étapes suivantes :

- Mise en place des échantillons
- Fermeture du réacteur
- Mise sous vide du réacteur jusqu'à $P_{\text{résiduelle}} = 10^{-5} \text{ Torr}$ (cf. section II.1.3.1.a)
- Purge des lignes d'ammoniac et d'argon (cf. section II.1.3.1.a)
- Montée en température jusqu'à la température de synthèse (cf. section II.1.3.1.c)
- Injection de l'ammoniac et de l'argon (cf. section II.1.3.1.a)
- Initiation du plasma par la source ECR (cf. section II.1.3.1.b)

- Auto-polarisation RF du porte-substrat (cf. section II.1.3.1.c)
- Allumage de la cible magnétron de h-BN
- Synthèse de nanotubes de nitrure de bore
- Extinction de la cible magnétron de h-BN
- Arrêt de l'auto-polarisation RF du porte-substrat
- Extinction du plasma
- Fermeture des lignes de gaz
- Descente en température jusqu'à la température ambiante
- Ouverture du réacteur pour la mise en place de nouveaux échantillons

c) Procédures de dépôt du catalyseur.

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. section I.3.2.), la synthèse de nanotubes par PECVD nécessite l'utilisation de nanoparticules catalytiques, permettant la formation de plans graphitiques dont la forme circulaire est induite par les nanoparticules. Lors de ce travail de thèse, deux techniques de préparation du catalyseur ont été utilisées. D'une part le dépôt d'une couche mince par PVD (Physical Vapor Deposition), suivi d'un recuit à 600 °C permettant la restructuration du film en nanoparticules. C'est deux étapes sont réalisés dans le réacteur ECR-PECVD. D'autre part l'électrodépôt de nanoparticules réalisé à l'aide d'un dispositif électrochimique. Ces deux techniques sont présentées ci-dessous.

- Préparation du catalyseur par PVD.

Une cible métallique rétractable permet de préparer le catalyseur par PVD dans le réacteur ECR directement avant la synthèse de nanotubes sans remise à l'air. Cette cible est placée à environ 10 cm au-dessus du porte-substrat, lui-même positionné à environ 20 cm de la source ECR (fig. 7). Elle est reliée à un générateur de tension continue, délivrant une tension négative, qui permet d'attirer les ions positifs présents dans le plasma avec une énergie suffisante pour assurer sa pulvérisation. Les atomes de métal, ainsi sublimés, vont ensuite diffuser jusqu'au substrat non chauffé et relié à la masse, où ils vont se déposer pour former une couche mince. La restructuration de cette couche mince en nanoparticules est ensuite assurée par un recuit à 600 °C, correspondant à la montée en température nécessaire à la synthèse de nanotubes de carbone ou de nitrure de bore (cf. sections II.1.3.2.a et II.1.3.2.b). Le diamètre et la densité des nanoparticules ainsi obtenues dépendent de l'épaisseur initiale de la couche mince, contrôlée par le temps de dépôt. La valeur optimale des autres paramètres du dépôt avait été déterminée par Aurélien Gohier [Gohier07(3)] et sont explicités sur la figure 7. Dans le cadre de la synthèse de nanotubes de carbone, des nanoparticules de nickel de plusieurs dizaines de nanomètre de diamètre ont été formées à partir d'un film mince d'environ 20 nm d'épaisseur. Dans le cadre de la synthèse de nanotubes de nitrure de bore, des nanoparticules de nickel, de cobalt et de fer de quelques nanomètres de diamètre ont été formées à partir de films minces d'environ 1 nm d'épaisseur. Ces dimensions ont été étudiées et seront plus précisément explicitées ultérieurement (cf. sections III.2.1.1. et V.2.1.). Le gaz utilisé pour ce dépôt est l'ammoniac (NH₃), afin d'éviter l'oxydation du film mince par l'oxygène. Lors de la thèse d'Aurélien Gohier, il avait été démontré que l'azote pouvant être incorporé dans la couche mince lors du dépôt repassait en phase gazeuse lors du recuit.

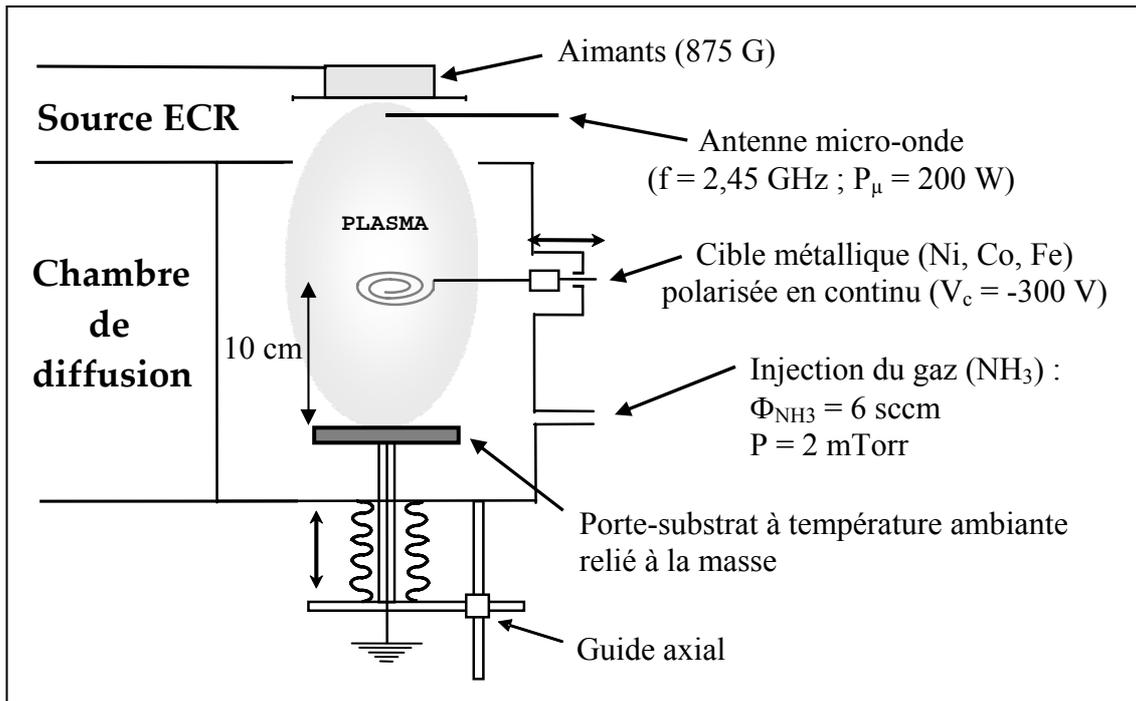


Figure 7 : Schéma du réacteur ECR-PECVD pour le dépôt de catalyseur par PVD.

La procédure de dépôt de catalyseur par PVD comprend les étapes suivantes :

- Mise en place des échantillons
- Fermeture du réacteur
- Mise sous vide du réacteur jusqu'à $P_{\text{résiduelle}} = 10^{-5}$ Torr (cf. II.1.3.1.a)
- Purge de la ligne d'ammoniac (cf. II.1.3.1.a)
- Injection de l'ammoniac (cf. II.1.3.1.a)
- Initiation du plasma par la source ECR (cf. II.1.3.1.b)
- Polarisation de la cible métallique
- Dépôt de la couche mince métallique
- Arrêt de la polarisation de la cible métallique
- Extinction du plasma
- Fermeture de la ligne d'ammoniac
- Montée en température jusqu'à la température de synthèse de nanotubes (cf. II.1.3.1.c)
- Recuit de 20 minutes précédant le début de la synthèse de nanotubes (cf. II.1.3.2.a et II.1.3.2.b)

La préparation du catalyseur par PVD possède deux avantages par rapport à sa préparation par électrodépôt. D'une part il est réalisé dans le même réacteur que la synthèse de nanotubes, ce qui évite la remise à l'air et donc l'oxydation du catalyseur. D'autre part il permet de réaliser la synthèse de nanotubes aussi bien sur un substrat conducteur électrique que sur un substrat isolant. Cependant il possède aussi un inconvénient non négligeable. En effet, comme cela sera montré ultérieurement, il pose quelques problèmes d'homogénéité liés à la difficulté de restructuration du film en nanoparticules à 600 °C et à fortiori à plus basse température (cf. section III.2.1.). D'où la difficulté pour nous de diminuer la température de synthèse de nanotubes.

- Préparation du catalyseur par voie électrochimique.

La préparation du catalyseur sur substrat conducteur peut aussi se faire par voie électrochimique. Cette voie fut explorée lors de la thèse de Martin Dubosc et le post-doc de Stéphane Casimirius sur un substrat de TiN/Cu/Si fourni par ST-microelectronics, dans le cadre de l'ANR « Nanoréseaux » (cf. section IV.1.). Le dispositif utilisé (fig. 8) est constitué de trois électrodes plongées dans une solution électrolytique de sulfate de nickel (NiSO_4) à 15 g/L, à laquelle a été ajouté de l'acide borique (H_3BO_3) à 15 g/L afin de fixer son pH à 4. Une électrode au calomel saturé est utilisée comme référence. L'électrode de travail (cathode) et la contre-électrode (anode) sont espacées d'un centimètre et connectées à un potentiostat délivrant une différence de potentiel (ddp) de 1 V, permettant de réduire le nickel ionique présent dans l'électrolyte et donc d'initier le dépôt de nickel métallique sur l'électrode de travail. Le diagramme de Pourbaix du nickel dans l'eau à 25 °C (fig. 9 traits pleins) permet de vérifier que pour une ddp de 1 V et un pH de 4, on se situe bien dans le domaine de stabilité du nickel ionique (Ni^{2+}), évitant ainsi la formation d'oxyde de nickel. De plus le diagramme de Pourbaix de l'eau à 25 °C (fig. 9 pointillés) permet de vérifier qu'on se situe aussi dans le domaine de stabilité de l'eau. Ainsi la réduction du nickel ionique en nickel métallique n'entre pas en compétition avec l'oxydation de l'eau (domaine de dégagement d'oxygène situé au-dessus de la droite b) ou avec sa réduction (domaine de dégagement d'hydrogène situé en dessous de la droite a). Dans ces conditions, la réduction des ions nickel est réalisée avec un rendement de courant supérieur à 95% [Pourbaix63].

Lors de ce travail de thèse deux configurations de ce dispositif électrochimique ont été utilisées (fig. 8). La première est la configuration horizontale (fig. 8a), dans laquelle le substrat est placé horizontalement sous un orifice situé au fond de la cellule électrochimique. Le contact électrique sur le substrat est alors pris par le bas à l'aide de laque d'argent, assurant aussi le maintien du substrat sur l'électrode reliée au potentiostat. Cette configuration est celle précédemment utilisée par Martin Dubosc et Stéphane Casimirius [Dubosc07(2)] et a été utilisée lors de ce travail de thèse pour la préparation de nanoparticules de nickel en fond de vias sur un substrat de TiN/Cu/Si (cf. section IV.1.). Mais par la suite une deuxième configuration a dû être mise au point pour la préparation de nanoparticules de nickel sur un substrat de TiN/Si. En effet deux problèmes se sont posés avec la première configuration sur ce type de substrat. Premièrement le contact électrique par le bas est moins efficace sur un substrat moins conducteur en raison de l'absence de la couche de cuivre. Ce qui a nécessité d'appliquer la laque d'argent non seulement sous le substrat mais aussi à sa surface, autour de la zone de dépôt, afin d'assurer un bon contact électrique. Néanmoins, ce surplus de laque d'argent est susceptible de polluer les échantillons lors de la synthèse de nanotubes sous l'effet du plasma. Deuxièmement, dans le cadre de l'ANR « Nanothermic » (cf. section IV.3.), visant à exploiter les propriétés thermiques des nanotubes, des échantillons d'au moins $2 \times 2 \text{ cm}^2$ devront être utilisés pour permettre les caractérisations thermiques. Or la configuration horizontale pose des problèmes d'homogénéité du dépôt sur une telle surface, comme en témoignent les photos MEB de nanoparticules prises sur le même échantillon de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ (fig. 10), et ce en raison d'une contre-électrode trop petite ($< 1 \text{ cm}^2$) et placée perpendiculairement par rapport à la surface du substrat.

Ainsi nous avons donc opté pour une configuration verticale (fig. 8b), dans laquelle l'électrode de travail et la contre-électrode sont placées parallèlement l'une en face de l'autre. Le contact électrique avec le substrat est alors pris directement sur la surface du TiN à l'aide d'une pince crocodile. Et dans le but d'assurer l'homogénéité du dépôt sur une surface de $2 \times 2 \text{ cm}^2$, la petite contre-électrode en platine utilisée précédemment a été remplacée par une

contre-électrode de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ en carbone amorphe. Le principal intérêt du carbone amorphe pour cette application est son faible coût par rapport au platine, dont la réalisation d'une contre-électrode de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ aurait été coûteuse.

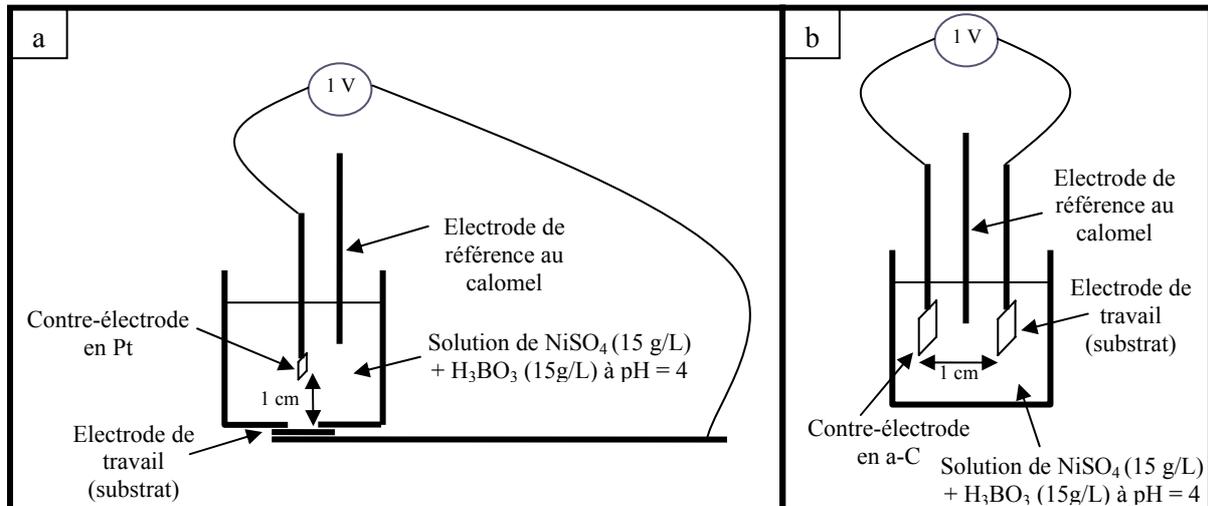


Figure 8 : Schéma du dispositif électrochimique utilisé pour la préparation de nanoparticules catalytiques de nickel (a) configuration horizontale utilisée sur TiN/Cu/Si (b) configuration verticale utilisée sur TiN/Si.

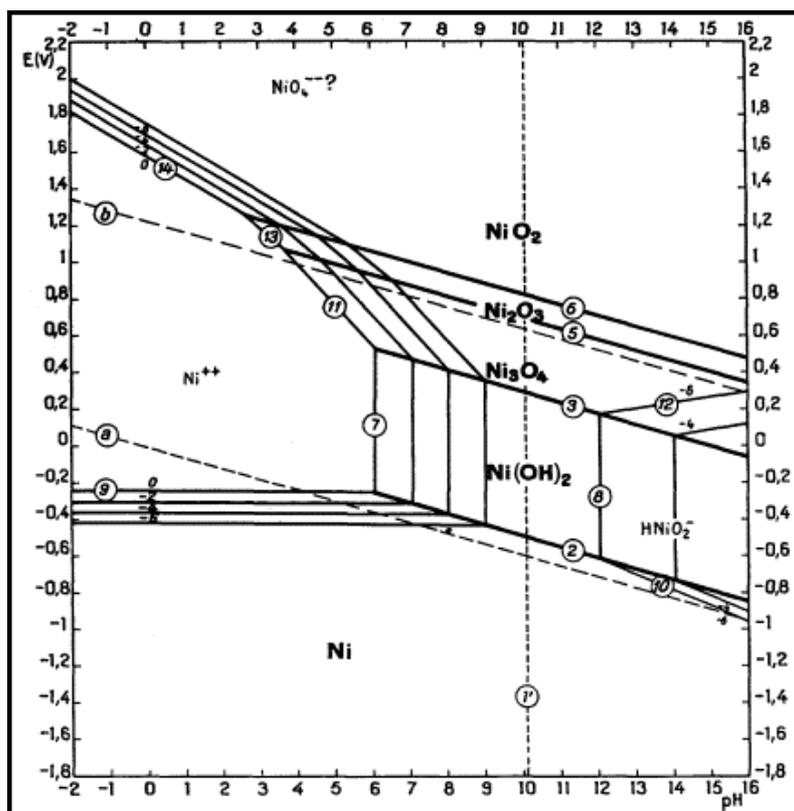


Figure 9 : Diagramme potentiel-pH de l'eau (traits pointillés) et du nickel dans l'eau (traits pleins) à 25°C [Pourbaix63].

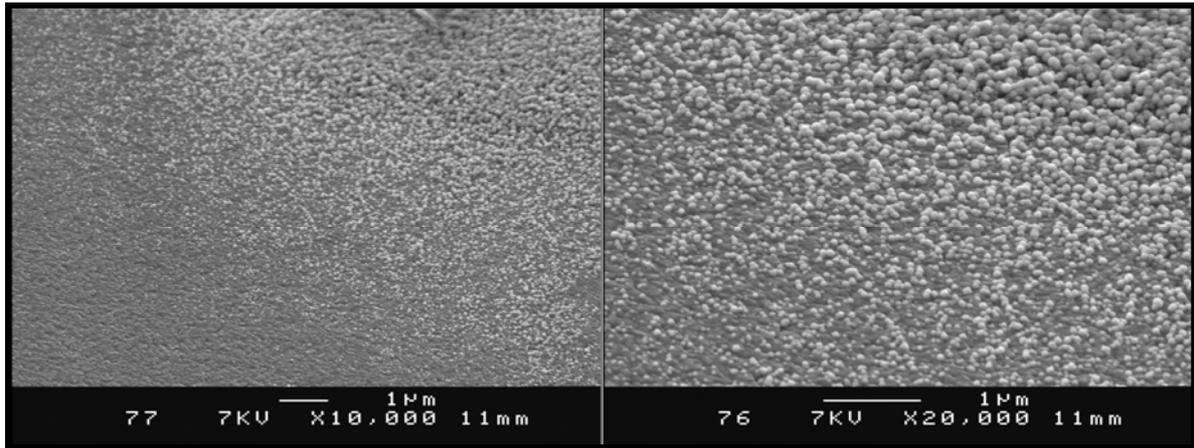


Figure 10 : Images MEB de nanoparticules de nickel électrodéposées sur un substrat de TiN/Si de 2x2 cm² à l'aide de la configuration horizontale du dispositif électrochimique.

Comme cela sera montré ultérieurement (cf. section III.2.1.), l'électrodépôt (en configuration verticale) permet d'obtenir une taille de nanoparticule plus homogène et donc un tapis de NTC plus uniforme que la préparation du catalyseur par PVD. Néanmoins, contrairement à la PVD, il ne peut être utilisé que sur des substrats conducteurs électriques et il nécessite une remise à l'air des nanoparticules avant la synthèse de nanotubes, ce qui engendre inévitablement une oxydation du nickel. Cependant cette contamination en oxygène peut être en partie réduite par un débit d'ammoniac lors de la montée en température préalable à la synthèse de nanotubes (cf. section II.1.3.1.c).

II.2. Présentation des outils de caractérisation du catalyseur et des nanotubes.

Sont présentés ici les différents outils de caractérisation utilisés lors de ce travail de thèse et surtout leur intérêt spécifique pour la caractérisation du catalyseur et des nanotubes de carbone et de nitrure de bore.

II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été l'outil de caractérisation le plus utilisé lors de ce travail de thèse car elle permet de visualiser facilement et rapidement la morphologie des nanotubes, des nanoparticules catalytiques ainsi que des différentes structures synthétisées lors de ce travail de thèse (nanocônes de carbone (cf. section III.1.), nanoparois de carbone (cf. section III.3.) ou NTC enrobés d'AlN (cf. section IV.3.).

Le MEB utilisé est un *JEOL* modèle JSM 6400F de résolution 1,5 nm. Il permet un grossissement jusqu'à 200 000 fois tout en conservant une image bien résolue.

II.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET).

La microscopie électronique à transmission (MET) permet de visualiser de plus près la morphologie des nanotubes et des nanoparticules catalytiques et nous informe notamment sur

la qualité de la graphitisation des nanotubes en permettant la visualisation de ses parois. De plus cette technique permet de réaliser des clichés de diffraction électronique sur des surfaces pouvant descendre jusqu'à quelques nm^2 , nous informant sur la cristallisation des nanoparticules catalytiques ainsi que sur la graphitisation des nanotubes. Enfin un dispositif de spectroscopie de perte d'énergie des électrons intégré permet d'accéder à la composition d'un élément de quelques nm^3 , qui a notamment été utilisé pour vérifier la composition des nanotubes de nitrure de bore (cf. section V.1.3.3.).

Néanmoins le MET est plus difficile et plus long d'utilisation que le MEB. En effet le MET nécessite le passage du faisceau d'électrons à travers la portion d'échantillon observée, l'épaisseur de ce dernier est donc limitée à quelques centaines de nanomètres, ce qui nécessite une préparation préalable de l'échantillon. Cette préparation consiste à délaminer des fragments de la surface à l'aide d'une pointe en diamant, afin de les déposer sur une membrane perforée de carbone amorphe maintenue par une grille en cuivre (fig. 11). L'observation de ces fragments de surface peut alors se faire par les trous de la membrane en carbone amorphe. Cette méthode de préparation offre l'avantage de ne pas être trop difficile à mettre en œuvre, mais elle fait intervenir un facteur de risque, car rien ne permet d'obtenir à coup sûr des morceaux de substrats avec des nanotubes bien orientés pour permettre leur observation. De plus, une fois la grille introduite dans le MET, la recherche d'une zone d'observation adéquate peut nécessiter un temps non négligeable ce qui rend les analyses fastidieuses et incertaines. Ainsi, contrairement au MEB, systématiquement utilisé, l'observation au MET a été réservée aux échantillons les plus intéressants sélectionnés à partir des images MEB.

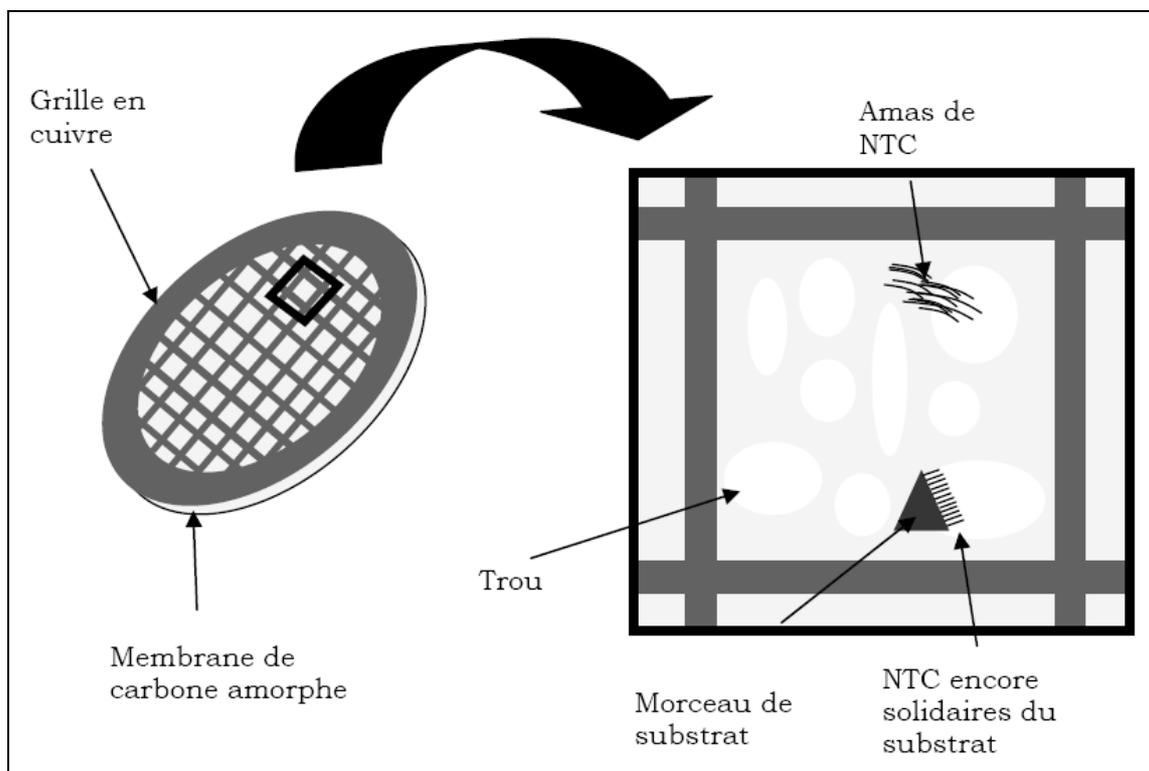


Figure 11 : Schéma d'une grille MET et d'une zone d'observation [Gohier07(3)].

Le microscope utilisé est un *Hitachi* modèle HF 2000, utilisant une tension d'accélération de 200 kV et de résolution 0,23 nm. Il permet de grossir jusqu'à 1,5 million de fois tout en conservant une image bien résolue.

II.2.3. Spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman permet d'évaluer la qualité de la graphitisation des NTC. En effet la réponse Raman du carbone est susceptible de faire apparaître deux bandes. D'une part une bande vers 1600 cm^{-1} (bande G), attribuée aux liaisons de type aromatique du carbone (hybridation sp^2), constitutives des plans graphitiques formant les parois des NTC. D'autre part une bande vers 1300 cm^{-1} (bande D), provenant du carbone désordonné (hybridation mixte sp^2/sp^3), présent en phase amorphe ou dans les défauts des plans graphitiques formant les parois des NTC. En pratique, c'est le rapport des intensités des bandes D et G qui est considéré (I_D/I_G). Plus ce rapport est grand, plus le désordre du matériau carboné considéré est important [Ferrari00]. Cependant, lors de ce travail de thèse, la présence d'une phase amorphe a été mise en évidence à la base des NTC (cf. III.1.3.). Celle-ci participe donc grandement à la formation de la bande D et ne permet donc pas d'évaluer directement la quantité de défauts dans les NTC. La correspondance entre ce rapport et la qualité des NTC nécessite donc d'être corrélée avec leur analyse structurale au MET. Néanmoins l'évolution de ce rapport nous renseigne sur l'évolution de la qualité des NTC. Ainsi la spectroscopie Raman a été principalement utilisée pour évaluer cette évolution en fonction de différents paramètres, dont notamment le temps de synthèse (cf. section III.4.) et le temps d'enrobage par du nitrure d'aluminium (cf. section IV.3.).

Le spectromètre Raman utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier (FT-Raman) *Bruker* modèle RFS 100, utilisant un laser ND-YAG de longueur d'onde 1064 nm . La résolution des spectres obtenus est de 4 cm^{-1} .

II.2.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été utilisée pour étudier l'environnement du carbone au sein des NTC et notamment estimer l'incorporation d'azote ou d'oxygène dans le tapis de NTC (cf. section III.1.3.3). Par ailleurs cette technique a permis d'estimer les épaisseurs des différentes couches minces de catalyseur préparées par PVD de moins de 10 nm (cf. section III.2.1.1 et V.2.1.). Pour cela on considère un pic provenant du substrat, en l'occurrence le pic $2s$ du silicium, qui est diminué par la présence d'une couche mince sur le substrat. L'expression de l'intensité du pic en présence d'une couche mince (I^{Si}) est donnée, en fonction de l'intensité du pic sans couche mince (I_{∞}^{Si}), l'épaisseur de la couche mince (d), la longueur d'onde du rayonnement utilisé (λ) et l'angle de l'analyseur par rapport à l'échantillon (θ), par la relation suivante, qui permet d'obtenir l'expression de l'épaisseur de la couche mince.

$$I^{\text{Si}} = I_{\infty}^{\text{Si}} \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cos\theta}\right) \quad \Rightarrow \quad d = \lambda \cos\theta \ln\left(\frac{I_{\infty}^{\text{Si}}}{I^{\text{Si}}}\right)$$

Le spectromètre XPS utilisé est un *Leybold* modèle LHS 11 utilisant comme source X une anode en magnésium. La raie d'excitation est la raie K_{α} à $1253,6 \text{ eV}$. L'analyseur fonctionne en transmission absolue constante avec une énergie de passage de 126 eV pour les spectres larges et 50 eV pour les spectres détaillés, la résolution spectrale étant dans ce cas d'environ 1 eV .

II.2.5. Profilométrie.

La profilométrie a été utilisée pour estimer l'épaisseur des couches minces de catalyseur supérieures à 10 nm (cf. section III.2.1.1). La façon de procéder consiste à placer un masque sur le substrat avant le dépôt, de façon à créer une marche dont la hauteur est ensuite mesurée à l'aide du profilomètre.

Le profilomètre utilisé est un *VEECO* modèle DEKTAK 8.

II.2.6. Spectroscopie infra-rouge (IR).

La spectroscopie infra-rouge (IR) a été utilisée dans le cadre de la synthèse de nanotubes de nitrure de bore (cf. section V.1.3.1. et V.1.4.3.). Le nitrure de bore exhibe trois modes de vibrations IR : deux modes de vibration associés au h-BN (A_{2u} à 800 cm^{-1} et E_{1u} à 1380 cm^{-1}) et un mode associé au c-BN (TO) situé à 1065 cm^{-1} . Le rapport des pics associés au h-BN (A_{2u}/E_{1u}) nous informe sur l'orientation des plans de h-BN, plus ce rapport est grand plus les plans sont orientés [Djouadi98]. De plus l'aire du pic E_{1u} est liée à la masse de BN déposée [Djouadi93]. L'analyse IR est par ailleurs intéressante dans le cas du BN parce qu'elle permet une quantification du pourcentage de c-BN dans les films de nitrure de bore [Djouadi98].

Le spectromètre IR utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier (FT-IR) *Bruker* modèle VERTEX 70, permettant une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

II.2.7. Diffraction des rayons X (DRX).

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée dans le cadre de l'étude de l'enrobage de NTC par du nitrure d'aluminium (cf. section IV.3.), afin de déterminer la structure de l'AlN (cubique ou hexagonal) et estimer la qualité de sa cristallisation sur l'ensemble de l'échantillon.

Le diffractomètre utilisé est un *Siemens D5005*, il est constitué d'une source émettant des rayons X ($\lambda_{\text{cuivre}} = 0,154\text{ nm}$) et d'un détecteur des rayons diffractés par l'échantillon, fonctionnant en configuration Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$).

II.3. Caractérisation préliminaire du plasma.

L'analyse de la composition du plasma dans les conditions optimales de synthèse de NTC a été réalisée d'une part par spectroscopie d'émission optique, et d'autre part par spectrométrie de masse. La détermination de ces conditions plasma optimales sera présentée dans le prochain chapitre (cf. section III.1.), elles sont indiquées dans le tableau 2. L'influence des différents paramètres de dépôt sur sa composition a ensuite été évaluée par spectrométrie de masse. Par ailleurs une mesure du débit ionique au niveau du substrat a été réalisée en utilisant ce dernier comme sonde plane. Voyons maintenant ces différentes techniques de caractérisation ainsi que les résultats obtenus.

P_{μ}	V_s	$\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$	P	Φ total
150 W	- 30 V	5,3	1,4 mTorr	8,2 sccm

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des conditions plasma optimales de synthèse de NTC par ECR-PECVD.

II.3.1. Spectroscopie d'émission optique (OES).

II.3.1.1. Principe de l'OES et montage expérimental.

La spectroscopie d'émission optique (OES) consiste à capter le rayonnement émis par le plasma, à l'aide d'une fibre optique (fig. 12), puis à décomposer ce rayonnement, à l'aide d'un réseau, afin d'identifier les différentes longueurs d'onde émises par le plasma. Il est alors possible d'identifier les transitions correspondant à ces longueurs d'onde et ainsi d'identifier les espèces excitées ayant émis ces longueurs d'onde lors de leur désexcitation. L'OES est principalement utilisée pour la détection d'espèces à 1 ou 2 atomes, en raison d'une désexcitation d'autant plus complexe et variée des molécules plus grosses, susceptibles de faire apparaître une multitude de faibles raies plus difficilement identifiables.

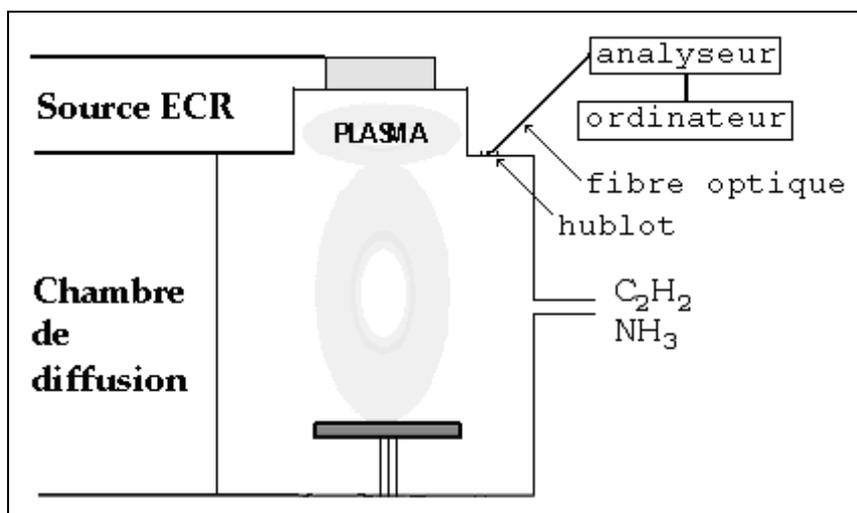


Figure 12 : Schéma du réacteur et positionnement de la fibre optique.

Le spectromètre utilisé pour ces caractérisations optiques est *Jobin Yvon* modèle HR 460. La lumière émise par le plasma a été prélevée par une fibre optique orientée vers le porte-substrat à travers un hublot.

II.3.1.2. Résultats des mesures par OES.

Le spectre d'émission du plasma dans les conditions optimales de synthèse de NTC est présenté à la figure 13. Ce spectre met en évidence la présence des principales espèces actives de moins de 3 atomes dans le plasma, c'est-à-dire CN, NH, CH, N₂, C₂ et H. Ces espèces proviennent de la décomposition de l'acétylène et de l'ammoniac par le plasma, à l'exception du N₂ pouvant provenir du vide résiduel ou de la recombinaison de 2 azotes eux-mêmes issus de la décomposition de l'ammoniac. Ainsi ces mesures mettent en évidence la décomposition d'une partie de l'acétylène et de l'ammoniac par le plasma. Malgré tout elles ne permettent pas d'accéder au degré de décomposition de ces derniers, qui sera évalué par spectrométrie de masse (cf. section II.3.2), ni au calcul des proportions exactes des espèces actives détectées.

En effet celui-ci nécessiterait une mesure plus précise (avec plus de points) en raison de la finesse de certains pics proche du pas utilisé (0,1 nm), qui rend la hauteur des pics insuffisamment fiable. Cette mesure nécessiterait aussi l'utilisation d'un gaz rare, par exemple de l'argon, en quantité faible (< 5 %) et connue comme référence.

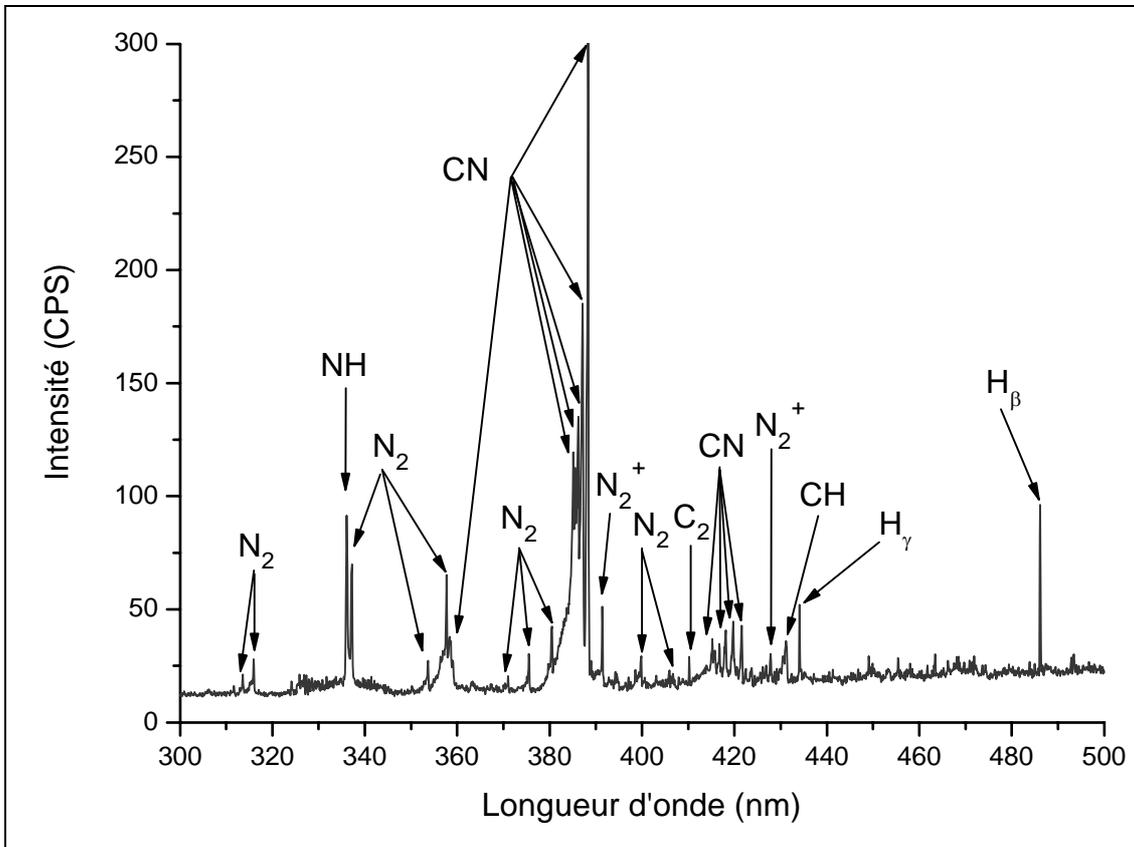


Figure 13 : Spectre d'émission du plasma dans les conditions optimales de synthèse de NTC.

II.3.2. Mesure du flux d'ions par sonde plane.

II.3.2.1. Principe de la mesure du flux d'ions par sonde plane et montage expérimental.

La mesure du flux d'ions au niveau du porte substrat se fait en le connectant à un générateur RF par l'intermédiaire d'une capacité et en observant à l'oscilloscope la charge du condensateur qui correspond à la polarisation du porte substrat (fig. 15) [Braithwaite96].

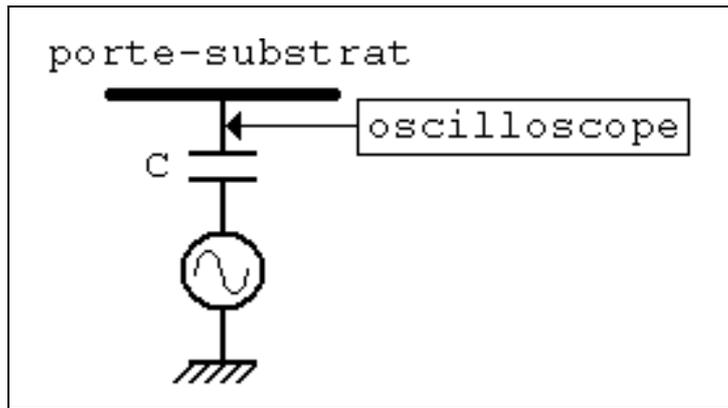


Figure 15 : Schéma de principe de mesure du débit ionique au niveau du porte substrat.

Le générateur RF est ensuite allumé, ce qui auto-polarise négativement le porte-substrat au contact du plasma. Ainsi, au moment de l'extinction de la RF, le porte-substrat est toujours polarisé négativement et attire donc les ions jusqu'à ce que ces derniers compensent l'auto-polarisation et ramènent le potentiel du porte-substrat à zéro (fig. 16).

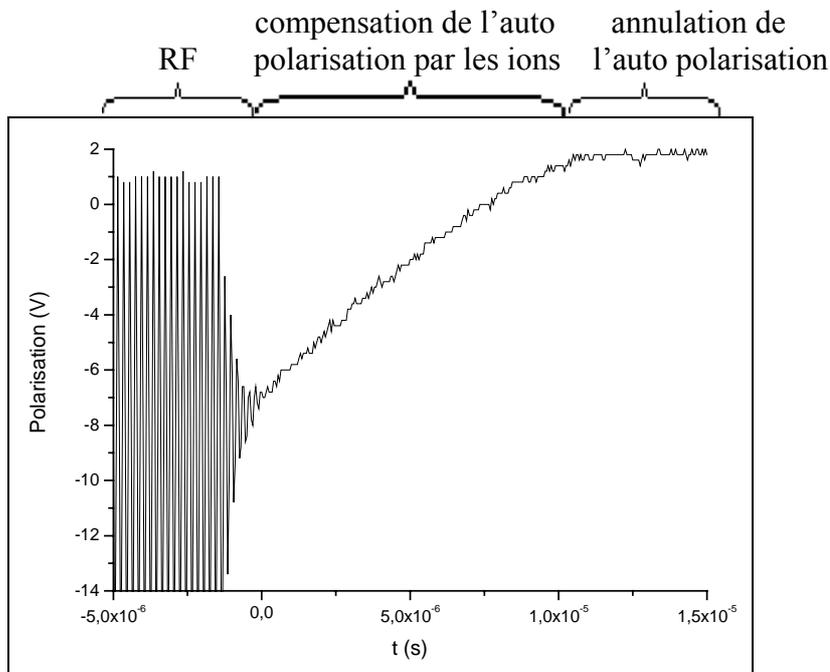


Figure 16 : Exemple de courbe de polarisation en fonction du temps mesurée.

De cette façon la vitesse de compensation de l'auto-polarisation va dépendre du flux ionique arrivant sur le porte-substrat juste avant l'arrêt de la RF. Ainsi il est possible d'estimer ce flux ionique à partir de la pente de la courbe de polarisation en fonction du temps, au moment de l'arrêt de la RF. On utilise pour cela la relation $dV/dt = I_i/C = eA\phi_i/C$ soit $\phi_i = C/(eA) * dV/dt$ où I_i et ϕ_i sont respectivement les courants et flux ioniques, A étant l'aire du porte-substrat ($40,7 \text{ cm}^2$) et C la valeur de la capacité utilisée (2 nF).

II.3.3.2. Résultats des mesures de flux d'ions au niveau du substrat.

Les mesures du courant ionique au niveau du substrat ont été réalisées pour les paramètres de dépôt suivant : $r = \Phi_{\text{NH}_3} / \Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 4$ à 6, $P_\mu = 150$ à 250 W et $V_s = -50$ à -150 V. Ces mesures mettent en évidence l'augmentation du courant ionique au niveau du substrat quand la puissance micro onde augmente (fig. 17). Ceci traduit l'augmentation du taux d'ionisation du plasma quand la puissance micro onde augmente, qui sera plus mis en évidence par spectrométrie de masse (cf. section II.3.3). Quant aux effets du rapport de gaz et de la polarisation du substrat sur le courant ionique, ils ne semblent pas être significatifs car les variations observées sont de l'ordre de l'incertitude relativement élevée de cette mesure (~ 10 %). Cette erreur importante est due à une estimation de la pente rendue difficile par un signal relativement bruité. L'insensibilité du courant ionique par rapport à ces 2 paramètres était attendue. En effet, la polarisation est censée n'agir que sur l'énergie des ions en les accélérant et non sur la quantité d'ions atteignant le substrat, déterminée par la quantité et la vitesse des ions dans le plasma et la surface du substrat. De plus, comme les ions azotés et carbonés ont des masses voisines, ils ont à peu près la même contribution au courant ionique et ainsi le changement de leurs proportions ne devrait pas modifier significativement ce dernier.

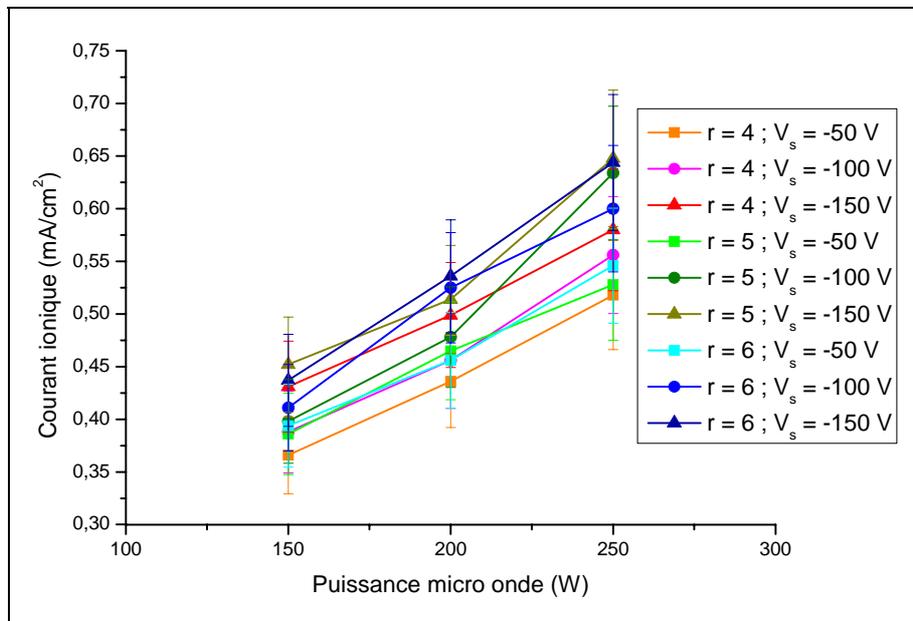


Figure 17 : Courant ionique collecté sur le substrat en fonction de la puissance micro onde pour différentes valeurs de rapport de débits et de polarisation RF du substrat.

Par ailleurs ces mesures permettent d'évaluer l'ordre de grandeur du courant ionique au niveau du substrat à environ 0,40 mA/cm² pour $P_\mu = 150$ W, 0,48 mA/cm² pour $P_\mu = 200$ W et 0,55 mA/cm² pour $P_\mu = 250$ W.

Ces valeurs de courant ionique (I_i) ont permis d'estimer le flux ionique (ϕ_i) puis la densité volumique d'ions dans le plasma (n_i) grâce à leur vitesse dans la gaine (v_B : vitesse de Bohm), calculée en approximant que tous les ions ont la même masse molaire ($M_i \sim 20$ g/mol) et que la température électronique (kT_e) est d'environ 3 eV :

$$\phi_i = I_i / e \sim 2,5 \cdot 10^{15} \text{ à } 3,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{ pour } P_\mu = 150 \text{ à } 250 \text{ W}$$

$$v_B = 0,6 (kT_e / m_i)^{1/2} = 0,6 (kT_e N_A / M_i)^{1/2} \sim 2,3 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Rightarrow n_i = \phi_i / v_B \sim 1,1 \cdot 10^{10} \text{ à } 1,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ pour } P_\mu = 150 \text{ à } 250 \text{ W}$$

Ces valeurs de densité ionique dans le plasma sont à comparer à la densité totale d'espèces dans le plasma ($1 \text{ mTorr} \sim 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). Ainsi il apparaît que le taux d'ionisation du plasma est de l'ordre de 1 pour 1000, ce qui est cohérent pour un plasma froid.

II.3.3. Spectrométrie de masse.

II.3.3.1. Principe de la spectrométrie de masse et montage expérimental.

La spectrométrie de masse permet de façon générale de caractériser des espèces sous forme gazeuse par leur masse atomique ou moléculaire. Pour ce faire un spectromètre de masse est constitué d'une chambre d'ionisation (fig. 18), permettant d'ioniser les espèces neutres pénétrant dans le spectromètre à l'aide d'électrons émis par un filament, dont le courant d'émission (0,5 mA) contrôle l'énergie des électrons (21 eV). A la sortie de la chambre d'ionisation, les espèces ionisées sont accélérées par un potentiel, nommé potentiel source (15 eV), vers un analyseur d'énergie (filtre en énergie), qui ne laisse passer que les espèces ionisées ayant une énergie déterminée et réglable. Puis le débit d'espèces ionisées mono énergétique sortant de l'analyseur passe par un quadropôle (filtre en masse), qui permet, pour une énergie donnée, de ne laisser passer que les espèces ionisées ayant un rapport masse sur charge déterminé et réglable. Enfin à la sortie du spectromètre, un multiplicateur permet d'amplifier le signal acquis. L'entrée des espèces dans le spectromètre est assurée par un diaphragme d'ouverture réglable (focus), permettant de maintenir un vide suffisant dans le spectromètre ($\sim 10^{-5} \text{ Torr}$) tout en laissant entrer suffisamment d'espèces pour l'analyse. Ce diaphragme est précédé d'une électrode polarisée positivement, permettant d'empêcher les ions initialement présents dans le plasma de s'introduire dans le spectromètre, afin de garantir que tous les ions analysés proviennent bien de l'ionisation des espèces neutres dans la chambre d'ionisation. De plus le spectromètre ayant été installé à la place du porte-substrat dans le réacteur, une seconde électrode, isolée de la première par de l'alumine, a été ajoutée afin de simuler la polarisation RF du substrat lors de la synthèse de nanotubes.

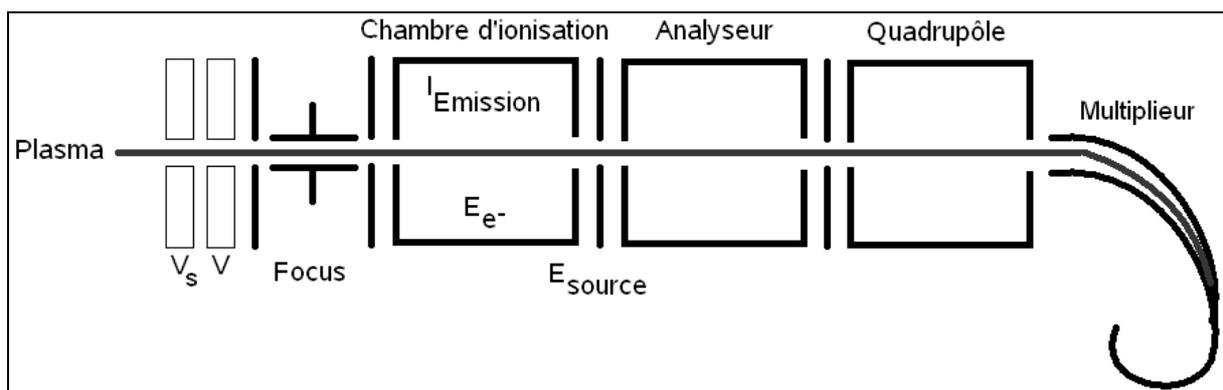


Figure 18 : Schéma du spectromètre de masse utilisé.

Par ailleurs le spectromètre peut aussi être utilisé pour analyser, non plus les espèces neutres, mais uniquement les ions présents dans le plasma. Pour cela l'électrode d'entrée du spectromètre est mise au même potentiel que l'électrode simulant la polarisation du porte-substrat (polarisation négative), afin de laisser passer les ions. Le courant d'émission est alors

nul pour ne pas ioniser les espèces neutres à l'intérieur du spectromètre et s'assurer que les ions analysés sont bien issus du plasma.

Le spectromètre utilisé est un *Balzers*.

II.3.2.2. Résultats des mesures par spectrométrie de masse.

a) *Etude de la composition du plasma dans les conditions optimales de synthèse de NTC.*

- Analyse des neutres.

Le spectre de masse des neutres réalisés dans les conditions plasma optimales de synthèse de NTC (fig. 19) fait apparaître une dizaine de pics. Le premier d'entre eux, centré sur 2,5, peut d'ores et déjà être identifié comme correspondant aux ions H_2^+ issus de molécules de H_2 . Le léger décalage du pic par rapport à sa position théorique (2) s'explique par le fait que la spectrométrie de masse offre moins de précision pour les faibles masses (< 5). Afin d'identifier avec certitude les ions correspondants aux autres pics et surtout les molécules dont ils sont issus, des mesures d'impact électronique ont été réalisées (fig. 19). Ces mesures consistent à mesurer l'intensité des pics au fur et à mesure qu'on augmente l'énergie des électrons dans la chambre d'ionisation, de façon à déterminer l'énergie nécessaire à l'apparition du pic, correspondant à l'énergie d'ionisation de l'espèce neutre ayant donné les ions analysés. Ainsi même s'il y a différentes possibilités de rapport masse / charge, il est possible d'identifier quelle transition a effectivement eu lieu en connaissant les énergies d'ionisation correspondantes, ce qui permet finalement d'identifier l'espèce neutre à l'origine des ions analysés.

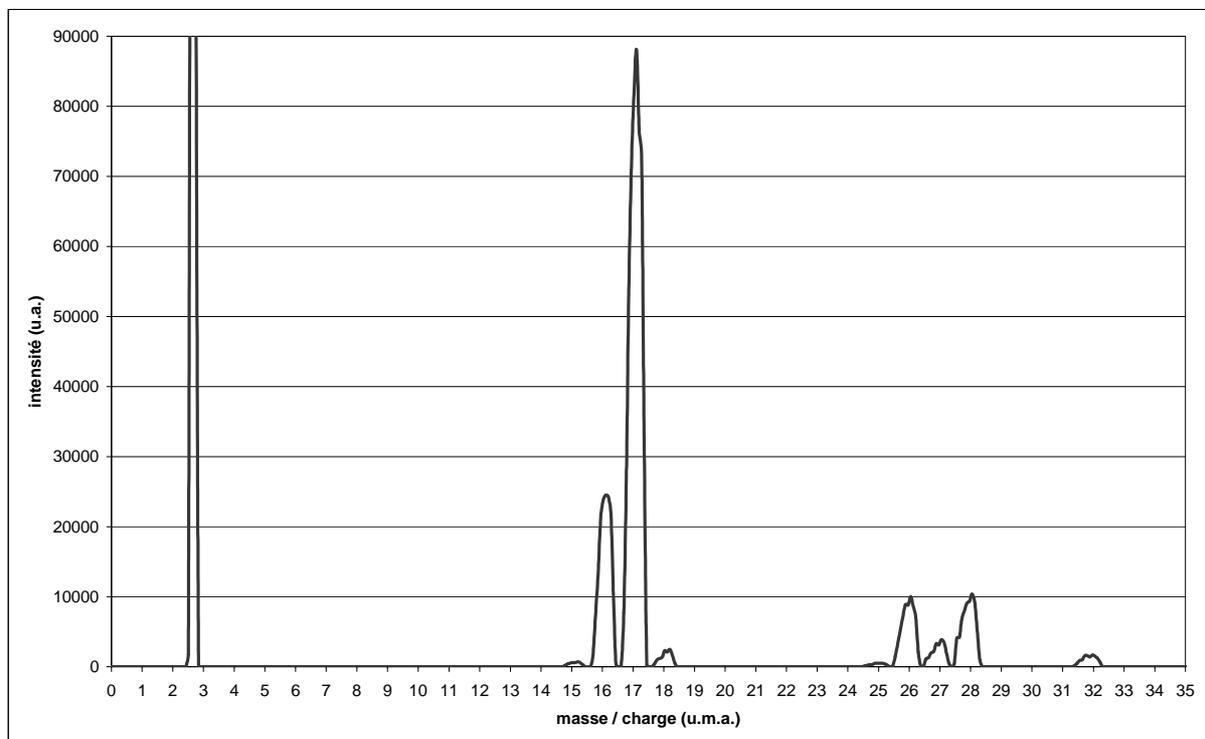


Figure 19 : Spectre de masse des neutres réalisé dans les conditions plasma optimales de synthèse de NTC.

Les espèces identifiées par impact électronique sont répertoriées dans le tableau 3. Pour les pics à $m/z = 15, 16, 18, 25, 27, 28$ et 32 , on constate que les énergies d'ionisation des autres molécules possibles sont inférieures à celle des molécules identifiées. Or l'énergie des électrons à partir de laquelle ces pics apparaissent correspond bien à l'énergie d'ionisation des molécules identifiées (fig. 20). Ainsi tous ces pics ont bien été formés par des ions issus des molécules identifiées. Malgré tout on ne peut pas exclure la présence de traces des autres molécules possibles en quantité inférieure au seuil de détection du spectromètre. Quant aux pics à $m/z = 17$ et 26 , on constate que les énergies d'ionisation des autres molécules possibles sont cette fois-ci supérieures à celles des molécules identifiées. Or aucune augmentation significative de l'intensité de ces pics n'est observée au passage des énergies d'ionisation des autres molécules possibles et l'énergie des électrons à partir de laquelle ces pics apparaissent correspond bien à l'énergie d'ionisation des molécules identifiées (fig. 20). Ainsi ces pics ont aussi été formés par des ions issus des molécules identifiées. Malgré tout, comme dans ce cas les autres molécules possibles (H_2O et HCN) sont tout de même détectées (pics à respectivement $m/z = 18$ et 27), il est vraisemblable qu'elles participent aussi à la formation de ces pics. Mais cette participation semble négligeable par rapport à la contribution de l'ammoniac et de l'acétylène, espèces majoritaires associées respectivement aux pics à $m/z = 17$ et 26 , puisque le passage au-delà des énergies d'ionisations respectives de l'eau et du cyanure d'hydrogène n'a aucune influence visible sur les courbes d'impact électronique.

m/z	Molécules identifiées			Autres molécules possibles		
	Molécule	Ion détecté	Energie (eV)	Molécule	Ion détecté	Energie (eV)
15	NH_3	NH^+	16,9 [Locht88]	CH_4 NH	CH_3^+ NH^+	14,3 [Stockbauer77] 12,8 [Melton66]
16	NH_3	NH_2^+	15,75 [Qi95]	CH_4 NH_2	CH_4^+ NH_2^+	12,6 [Berkowitz87] 10,78 [Qi95]
17	NH_3	NH_3^+	10,02 [Qi95]	H_2O HO	HO^+	18,2 [Morrison73] 13,02 [Wiedmann92]
18	H_2O	H_2O^+	12,65 [Snow90]	NH_4	NH_4^+	4,73 [Gellene82]
25	C_2H_2	C_2H^+	17,35 [Servais95]	C_2H	C_2H^+	11,6 [Norwood89]
26	C_2H_2	$C_2H_2^+$	11,4 [Hayaishi82]	HCN CN	CN^+	19,4 [Dibeler68] 14,2 [Berkowitz62]
27	HCN	HCN^+	13,71 [Lageot72]	C_2H_3	$C_2H_3^+$	8,25 [Blush92]
28	N_2	N_2^+	15,6 [Trickl89]	C_2H_4	$C_2H_4^+$	10,51 [Ohno95]
32	O_2	O_2^+	12,07 [Tonkyn89]	C_2D_4	$C_2D_4^+$	10,53 [Williams91]

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des molécules identifiées par impact électronique et des autres molécules correspondant au même rapport masse / charge.

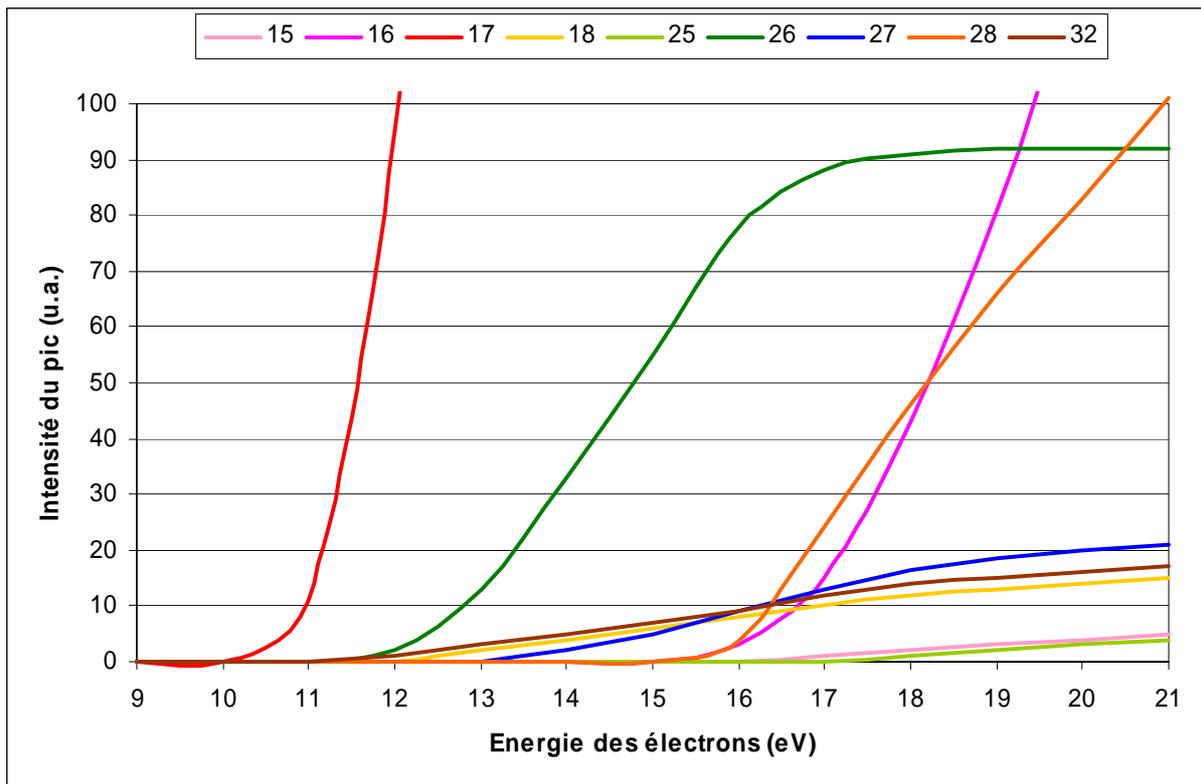


Figure 20 : Mesures d'impact électronique réalisées dans les conditions plasma optimales de synthèse de NTC.

Une fois les pics identifiés, il apparaît que les produits de la décomposition de l'ammoniac (NH_2 , NH et N) et de l'acétylène (C_2H et C_2) ne semblent pas être détectés par spectrométrie de masse, alors que la présence de NH et de C_2 au sein du plasma a déjà été montrée par OES et qu'on constate la présence de H_2 et de HCN , issu à la fois de la décomposition de l'ammoniac et de l'acétylène. De plus la comparaison des spectres de masse, réalisés avec et sans plasma dans les conditions optimales de synthèse de NTC (fig. 21), fait apparaître une diminution de la quantité d'ammoniac et d'acétylène qui s'accompagne d'une augmentation de la quantité de cyanure d'hydrogène et d'une forte augmentation du dihydrogène à l'allumage du plasma. Ce qui semble indiquer que ce dernier induit bien une certaine décomposition de l'ammoniac et de l'acétylène. Malgré tout les produits de cette décomposition semblent être présents en quantité inférieure au seuil de détection du spectromètre.

Afin d'estimer ce seuil de détection et surtout déterminer le coefficient de proportionnalité entre l'intégrale des pics (en unité arbitraire : u.a.) et la quantité de molécules correspondante, nécessaire au calcul des proportions, un étalonnage de l'intégrale des pics de l'acétylène et de l'ammoniac a été réalisé en fonction de leur pression partielle avec le plasma éteint (fig. 22). Pour cet étalonnage, les intégrales des pics de l'acétylène et de l'ammoniac ont été calculées en sommant les intégrales des pics correspondant aux différents ions issus de ces derniers. Ces deux intégrales sont donc définies comme suit :

$$I_{\text{C}_2\text{H}_2} = I_{25} + I_{26}$$

$$I_{\text{NH}_3} = I_{15} + I_{16} + I_{17}$$

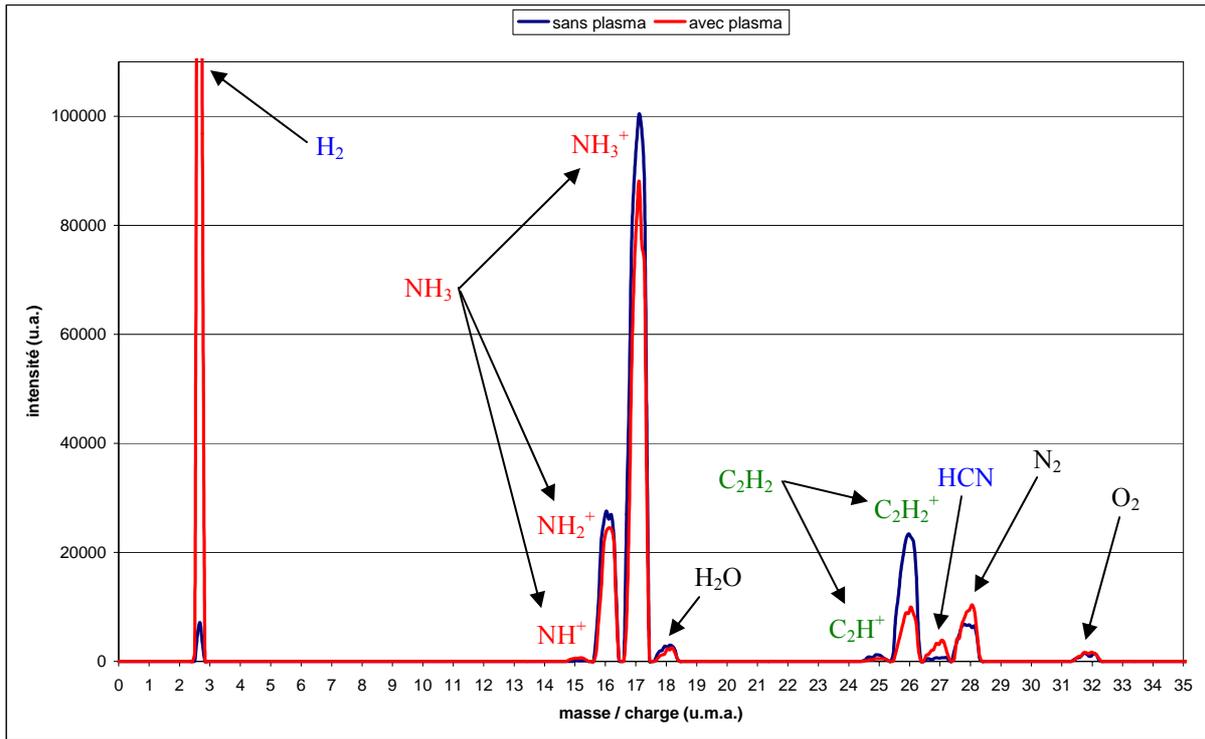


Figure 21 : Spectres de masse des neutres réalisés avec et sans plasma dans les conditions plasma optimales de synthèse de NTC.

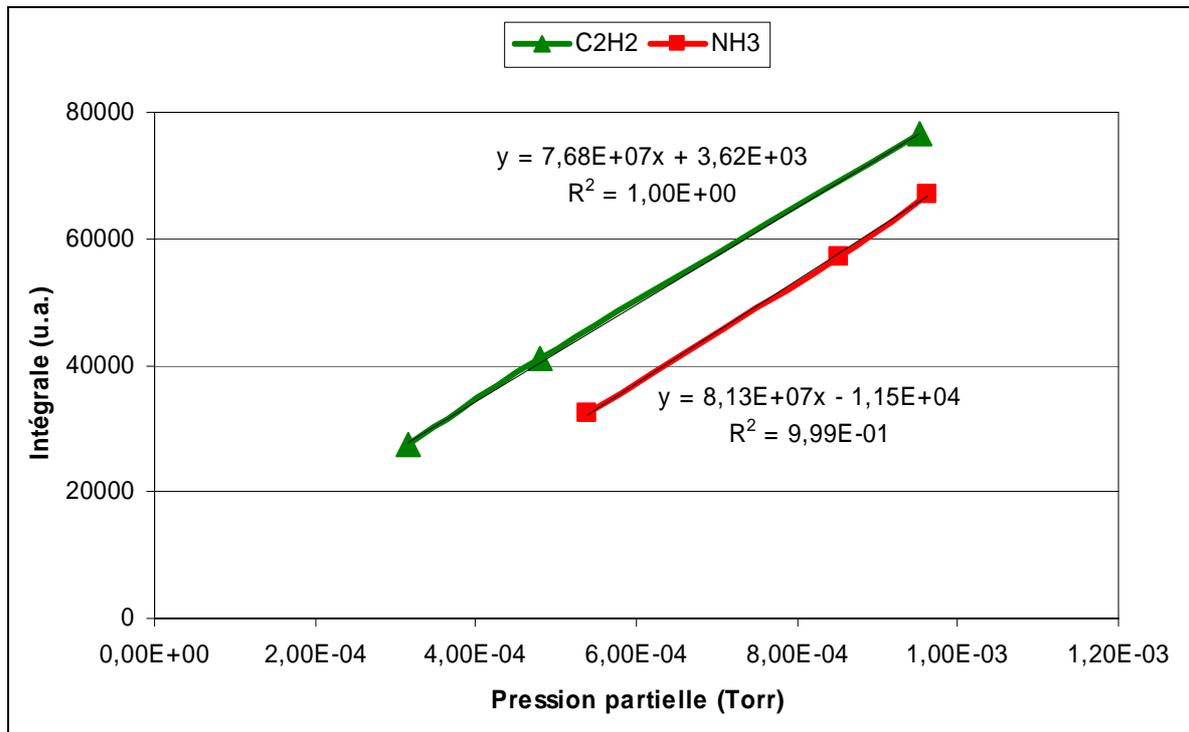


Figure 22 : Etalonnage des intégrales des pics de l'acétylène et de l'ammoniac en fonction de leur pression partielle.

Cet étalonnage a permis de déterminer les coefficients de proportionnalité pour l'acétylène et l'ammoniac en u.a./Torr à l'aide d'une régression linéaire (fig. 22). Ce qui a permis de calculer ces coefficients de proportionnalité en u.a./cm⁻³ en sachant que 1 Torr ~ 3.10¹⁶ cm⁻³.

On obtient finalement les valeurs suivantes :

$$A_{\text{C}_2\text{H}_2} \sim 7,7 \cdot 10^7 \text{ u.a./Torr} \sim 2,6 \cdot 10^{-9} \text{ u.a./cm}^{-3}$$

$$A_{\text{NH}_3} \sim 8,1 \cdot 10^7 \text{ u.a./Torr} \sim 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ u.a./cm}^{-3}$$

Ces coefficients de proportionnalité sont définis par l'expression suivante :

$$A \text{ (u.a./cm}^{-3}\text{)} = I / D = T_o T_{\text{ms}} I_e \sigma \quad \text{où :}$$

- I est l'intégrale des pics (u.a.).
- D est la densité des espèces correspondantes (cm^{-3}).
- T_{ms} est le coefficient de transmission du spectromètre de masse, qui correspond à la probabilité d'entrée dans le spectromètre d'une espèce neutre pour une même pression dans le réacteur et le spectromètre.
- T_o correspond au rapport de pression entre le spectromètre et le réacteur ($P_s / P_r \sim 10^{-2}$).
- $T_o T_{\text{ms}}$ correspond donc à la probabilité d'entrée dans le spectromètre d'une espèce neutre.
- I_e est le courant d'émission électronique utilisé dans la chambre d'ionisation (0,5 mA).
- σ est la section efficace des espèces neutres à l'énergie électronique utilisée.

$$(\sigma_{\text{C}_2\text{H}_2} (21\text{eV}) = 1,777 \text{ \AA}^2 \text{ et } \sigma_{\text{NH}_3} (21\text{eV}) = 1,055 \text{ \AA}^2 \text{ [NIST]})$$

Les coefficients de transmission de l'acétylène et de l'ammoniac ont ainsi pu être calculés :

$$T_o T_{\text{ms}} (\text{C}_2\text{H}_2) \sim 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ u.a./cm}^{-3} \quad \Rightarrow \quad T_{\text{ms}} (\text{C}_2\text{H}_2) \sim 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ u.a./cm}^{-3}$$

$$T_o T_{\text{ms}} (\text{NH}_3) \sim 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ u.a./cm}^{-3} \quad \Rightarrow \quad T_{\text{ms}} (\text{NH}_3) \sim 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ u.a./cm}^{-3}$$

Il apparaît alors que la section efficace plus faible de l'ammoniac par rapport à celle de l'acétylène, induisant un taux d'ionisation dans la chambre d'ionisation plus faible pour l'ammoniac, est compensée par un coefficient de transmission de l'ammoniac plus grand que celui de l'acétylène, permettant à plus d'ammoniac de pénétrer dans le spectromètre. Ce qui explique pourquoi dans les deux cas le coefficient de proportionnalité soit à peu près équivalent.

Le seuil de détection de l'acétylène et de l'ammoniac a ensuite pu être estimé sachant que l'intensité minimale pouvant être obtenue est de 100 u.a., ce qui donne un seuil de détection d'environ $100/A \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, qui correspond à environ 1 % de la densité totale dans le plasma ($1 \text{ mTorr} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$).

Le coefficient de proportionnalité du dihydrogène a ensuite été évalué en négligeant la participation à la pression totale au sein du plasma des espèces minoritaires, c'est-à-dire le cyanure d'hydrogène et les espèces provenant du vide résiduel (N_2 , O_2 et H_2O). Ce qui revient à définir la pression partielle en dihydrogène comme suit :

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{tot}} - (P_{\text{NH}_3} + P_{\text{C}_2\text{H}_2})$$

Grâce à cette hypothèse, il a été possible d'évaluer la pression partielle en dihydrogène et donc de calculer son coefficient de proportionnalité en u.a./Torr puis en u.a./cm⁻³ à partir de la valeur de l'intégrale du pic correspondant au dihydrogène :

$$A_{H_2} = I_{H_2} / P_{H_2} \sim 4,0 \cdot 10^7 \text{ u.a./Torr} \sim 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ u.a./cm}^{-3} \sim A_{C_2H_2}/2 \sim A_{NH_3}/2$$

Il apparaît alors que le coefficient de proportionnalité du dihydrogène est environ deux fois plus faible que celui de l'acétylène ou de l'ammoniac.

Quant aux coefficients de proportionnalité des autres espèces mises en évidence, leur détermination est plus difficile puisqu'il n'est pas possible de réaliser le même type d'étalonnage que pour l'acétylène et l'ammoniac en raison de l'impossibilité de contrôler indépendamment les pressions partielles du cyanure d'hydrogène et des espèces provenant du vide résiduel. Néanmoins à priori ces coefficients de proportionnalité ne devraient pas être significativement différents mais plutôt du même ordre de grandeur que ceux déjà déterminés. Ainsi, comme de plus ces espèces sont minoritaires, l'hypothèse de coefficients de proportionnalité équivalents devrait être suffisante pour une évaluation satisfaisante des proportions des différentes espèces au sein du plasma.

En conclusion la détermination de ces proportions a été réalisée en considérant que les coefficients de proportionnalité de toutes les espèces sont équivalents, à l'exception du dihydrogène, dont la valeur de l'intégrale doit préalablement être doublée pour calculer sa proportion, puisque son coefficient de proportionnalité est deux fois plus faible.

L'ensemble des proportions ainsi déterminées avant et après l'allumage du plasma sont répertoriées dans le tableau 4. Il apparaît tout d'abord que le vide résiduel (espèces en noir dans le tableau) correspond à environ 6 % des espèces présentes. Il faut cependant préciser que le vide résiduel normalement obtenu dans le réacteur ($\sim 10^{-5}$ Torr) est moins bon lorsque le spectromètre est mis en place ($\sim 10^{-4}$ Torr) en raison de fuites induites au niveau de la jonction spectromètre/réacteur. Par ailleurs on constate que même sans plasma, une faible quantité d'espèces provenant de la décomposition de l'ammoniac et de l'acétylène (espèces en bleu dans le tableau) est détectée. Selon toute vraisemblance ces derniers ont donc du être formés dans la chambre d'ionisation. Vis-à-vis de la teneur en acétylène et en ammoniac, on constate que le rapport de débits utilisé ($\Phi_{NH_3}/\Phi_{C_2H_2} = 5,3$) est à peu près respecté sans plasma mais qu'il est quasiment doublé (~ 10) après l'allumage du plasma. Cette diminution de la teneur en acétylène à l'allumage du plasma est due au caractère plutôt déposant du plasma qui génère une perte en carbone sur les parois du réacteur. En effet la synthèse de NTC nécessite un plasma globalement déposant, puisque le dépôt de carbone sur le catalyseur y est indispensable. Néanmoins il faut préciser que le caractère gravant de l'ammoniac et de l'hydrogène est lui aussi primordial pour assurer la gravure des premières couches de carbone sur le catalyseur susceptibles de stopper son approvisionnement en carbone, annihilant son pouvoir catalytique en empêchant sa sursaturation en carbone. Enfin il apparaît que l'allumage du plasma génère une grande quantité d'hydrogène, correspondant à environ 1/3 de la densité totale, ce qui confirme un certain degré de décomposition de l'acétylène et de l'ammoniac, bien que tous les produits de leur décomposition n'aient pas pu être détectés en raison d'une quantité inférieure au seuil de détection ($\sim 10^{-11}$ cm⁻³ ~ 1 % de la densité totale).

sans plasma					avec plasma				
Neutres	%	Ions détectés	m/z	%	Neutres	%	Ions détectés	m/z	%
NH ₃	77,6	NH ₃ ⁺	17	61,2	NH ₃	49,7	NH ₃ ⁺	17	38,3
		NH ₂ ⁺	16	16,3	H ₂	36,3	H ₂ ⁺	2	36,3
C ₂ H ₂	15,8	C ₂ H ₂ ⁺	26	15,2			NH ₂ ⁺	16	11,1
N ₂	4,1	N ₂ ⁺	28	4,1	N ₂	5,1	N ₂ ⁺	28	5,1
H ₂ O	0,9	H ₂ O ⁺	18	0,9	C ₂ H ₂	5,3	C ₂ H ₂ ⁺	26	5
O ₂	0,9	O ₂ ⁺	32	0,9	HCN	1,7	HCN ⁺	27	1,7
		C ₂ H ⁺	25	0,6	H ₂ O	1	H ₂ O ⁺	18	1
HCN ?	0,4	HCN ⁺	27	0,4	O ₂	0,9	O ₂ ⁺	32	0,9
H ₂ ?	0,3	H ₂ ⁺	2	0,3			NH ⁺	15	0,3
		NH ⁺	15	0,1			C ₂ H ⁺	25	0,3

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des proportions de neutres avec ou sans plasma dans les conditions plasma optimales de synthèse de NTC.

Afin d'évaluer le degré de décomposition de l'acétylène et de l'ammoniac malgré la non-détection de la plupart de leurs produits de décomposition, la diminution des quantités d'acétylène et d'ammoniac observée à l'allumage du plasma a été estimée en calculant le rapport entre la diminution des intégrales des pics de l'acétylène ($I_{C_2H_2} = I_{25} + I_{26}$) et de l'ammoniac ($I_{NH_3} = I_{15} + I_{16} + I_{17}$) observée à l'allumage du plasma et l'intégrale de ces pics obtenue sans plasma, correspondant au degré de transformation des espèces à l'allumage du plasma :

$$D_{\text{transformation}}(C_2H_2) = (I_{\text{sans plasma}}(C_2H_2) - I_{\text{plasma}}(C_2H_2)) / I_{\text{sans plasma}}(C_2H_2) \sim 29 \%$$

$$D_{\text{transformation}}(NH_3) = (I_{\text{sans plasma}}(NH_3) - I_{\text{plasma}}(NH_3)) / I_{\text{sans plasma}}(NH_3) \sim 18 \%$$

Il faut préciser qu'une partie de la diminution de la quantité d'acétylène vient des pertes de carbone sur les parois du réacteur dues au caractère déposant du plasma dans les conditions de synthèse de NTC. Ce qui explique que son degré de transformation calculé soit supérieur à celui de l'ammoniac. Par ailleurs il semble qu'une partie de l'azote issu de la décomposition de l'ammoniac se recombine pour former du N₂ ou du HCN avec du carbone issu de l'acétylène, puisque la quantité de N₂ et de HCN augmente à l'allumage du plasma. Cette proportion d'azote recombiné a été estimée en calculant le rapport entre l'augmentation de l'intégrale des pics correspondants à N₂ et à HCN à l'allumage du plasma (multiplié par 2 dans le cas du N₂ pour correspondre à la quantité d'azote) et l'intégrale de l'ammoniac avant l'allumage du plasma :

$$D_{\text{recombinaison}}(N \text{ en } N_2) = 2 * (I_{\text{plasma}}(N_2) - I_{\text{sans plasma}}(N_2)) / I_{\text{sans plasma}}(NH_3) \sim 4 \%$$

$$D_{\text{recombinaison}}(N \text{ en } HCN) = (I_{\text{plasma}}(HCN) - I_{\text{sans plasma}}(HCN)) / I_{\text{sans plasma}}(NH_3) \sim 3 \%$$

Ainsi il apparaît qu'environ 7 % de l'ammoniac initialement présent dans le réacteur se décompose puis participe à la formation de N₂ ou HCN détectés. Il reste donc environ 11 % d'ammoniac, qui semble être transformé mais dont les produits de transformation ne sont pas détectés. Donc comme le seuil de détection est d'environ 1 %, on peut estimer qu'il y a au plus 3 % d'ammoniac qui donne environ 1 % de N, NH et NH₂. Ce qui laisse encore environ 8 % d'ammoniac dont la transformation n'est pas clairement explicitée. Il semblerait donc que ce degré de transformation soit surestimé et sera principalement utilisé pour évaluer l'évolution du degré de décomposition en fonction des paramètres de dépôt (cf. section II.3.2.2.b).

- Analyse des ions.

Le spectre de masse des ions réalisé dans les conditions optimales de synthèse de NTC (fig. 23) met en évidence la présence d'ions provenant de l'ammoniac (N^+ , NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ et NH_4^+), de l'acétylène (C_2^+ , C_2H^+ et $C_2H_2^+$), de leur décomposition et recombinaisons (H_2^+ , HCN^+ et N_2^+) et du vide résiduel (N_2^+ , O_2^+ et H_2O^+). La présence des ions issus de la décomposition de l'ammoniac (N^+ , NH^+ et NH_2^+) et de l'acétylène (C_2^+ et C_2H^+) confirme l'hypothèse faite précédemment de la présence des neutres correspondant, bien que ces derniers n'aient pas pu être mis en évidence par l'analyse des neutres. La décomposition d'une partie de l'acétylène et de l'ammoniac par le plasma est donc confirmée.

Les proportions des différents ions en présence, calculées à partir de ce spectre, sont présentées dans le tableau 5. Ce tableau met en évidence la prépondérance des ions azotés dans le plasma, utilisés pour graver physiquement les premières couches de carbone susceptibles d'empoisonner les nanoparticules catalytiques.

ions	NH_3^+	NH_2^+	H_2^+	NH_4^+ + H_2O^+	N_2^+	$C_2H_2^+$	C_2H^+	O_2^+	HCN^+	NH^+	N^+	C_2^+
m/z	17	16	2	18	28	26	25	32	27	15	14	24
%	25,3	24,1	18,9	16,2	9,2	3,1	1	0,8	0,4	0,4	0,4	0,2

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des proportions des ions dans les conditions plasma optimales de synthèse de NTC.

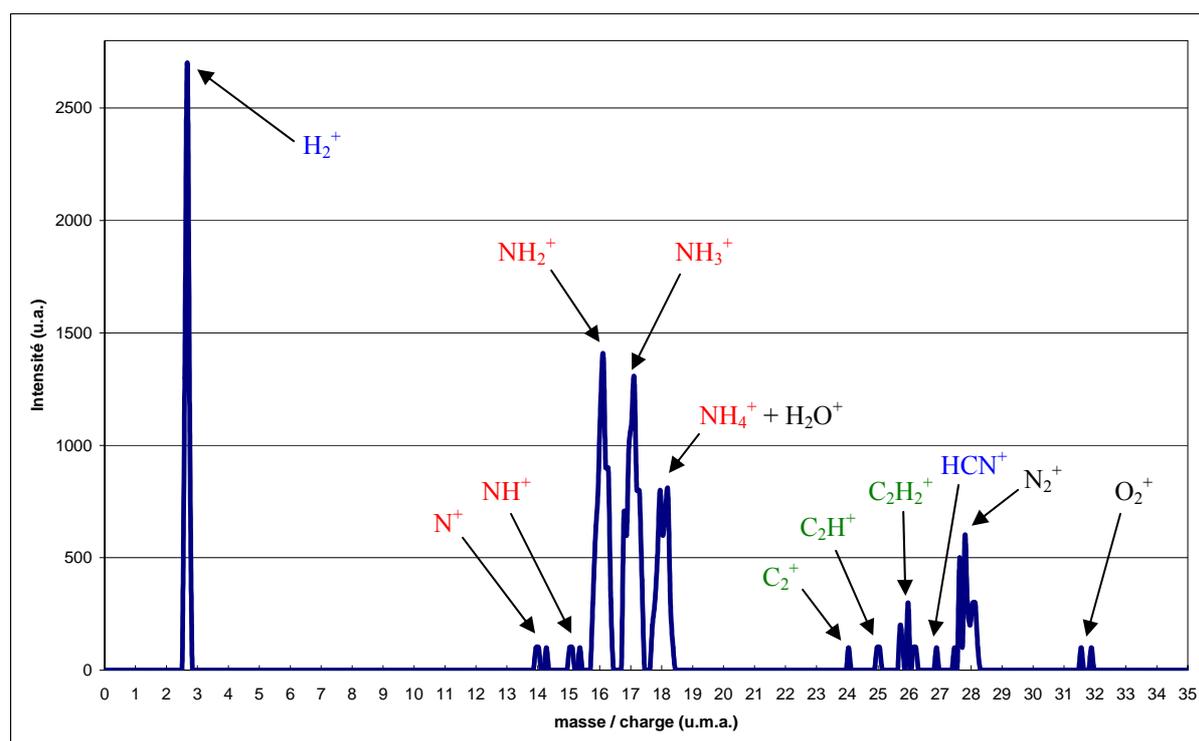


Figure 23 : Spectre de masse des ions réalisé dans les conditions plasma optimales de synthèse de NTC.

Le taux d'ionisation de l'acétylène et de l'ammoniac a ensuite été évalué en calculant le rapport des intégrales des ions carbonés ou azotés sur les intégrales respectives de l'acétylène et de l'ammoniac avant l'allumage du plasma :

$$T_{\text{ionisation apparent}}(\text{C}_2\text{H}_2) = I_{\text{ions}}(\text{issus de C}_2\text{H}_2) / I_{\text{plasma}}(\text{C}_2\text{H}_2) \sim 0,6 \% \sim 1 \%$$

$$T_{\text{ionisation apparent}}(\text{NH}_3) = I_{\text{ions}}(\text{issus de NH}_3) / I_{\text{plasma}}(\text{NH}_3) \sim 1,6 \% \sim 2 \%$$

On constate alors que ce taux d'ionisation est surévalué d'un facteur 10 environ, puisque la mesure du débit d'ions au niveau du porte-substrat a permis d'estimer ce taux d'ionisation à environ 1 pour 1000 (cf. section II.3.2). Cette surévaluation est due à un coefficient de proportionnalité entre l'intégrale des pics et la densité d'espèce correspondante plus élevée pour les ions que pour les neutres. C'est pourquoi ce taux d'ionisation estimé par spectrométrie de masse est qualifié d'apparent et sera principalement utilisé pour estimer l'évolution de l'ionisation en fonction des paramètres de dépôt. Il faut aussi préciser que le taux d'ionisation apparent calculé pour l'acétylène est légèrement sous évalué par rapport à celui de l'ammoniac, puisque tel qu'il est défini, la perte de carbone sur les parois du réacteur est comptabilisée comme de l'acétylène non ionisé. Ce qui explique que le taux d'ionisation apparent calculé soit supérieur pour l'ammoniac, alors que sa section efficace est plus faible que celle de l'acétylène.

b) Etude de l'influence des paramètres de dépôt.

- Influence de la puissance micro-onde.

Les spectres de masse des neutres réalisés avec et sans plasma pour différentes valeurs de puissance micro onde (fig. 24) font apparaître la diminution progressive des pics correspondant à l'acétylène et l'ammoniac, accompagnée d'une augmentation des pics correspondant aux produits de leur décomposition détectés (hydrogène et cyanure d'hydrogène), au fur et à mesure que la puissance micro onde augmente. Ce qui met en évidence l'augmentation du degré de transformation de l'acétylène et de l'ammoniac quand la puissance micro onde augmente, clairement visible sur la courbe représentant son évolution en fonction de la puissance micro onde (fig. 25a).

L'évolution de ce degré de transformation (fig. 25a) semble par ailleurs indiquer que le degré de transformation de l'acétylène augmente légèrement plus rapidement que celui de l'ammoniac avec l'augmentation de la puissance micro-onde. Mais ceci est en fait dû au caractère déposant du plasma légèrement amplifié par l'augmentation de la puissance micro onde, qui augmente ainsi la perte de carbone sur les parois du réacteur et donc la surévaluation de son degré de transformation tel qu'il est défini. En effet l'augmentation du caractère déposant du plasma avec l'augmentation de la puissance micro-onde est mise en évidence par la diminution du rapport entre l'intégrale des pics correspondant à l'acétylène et celle des pics correspondant à l'ammoniac (fig. 25b), traduisant une diminution de la teneur en carbone du plasma au fur et à mesure que la puissance micro onde augmente.

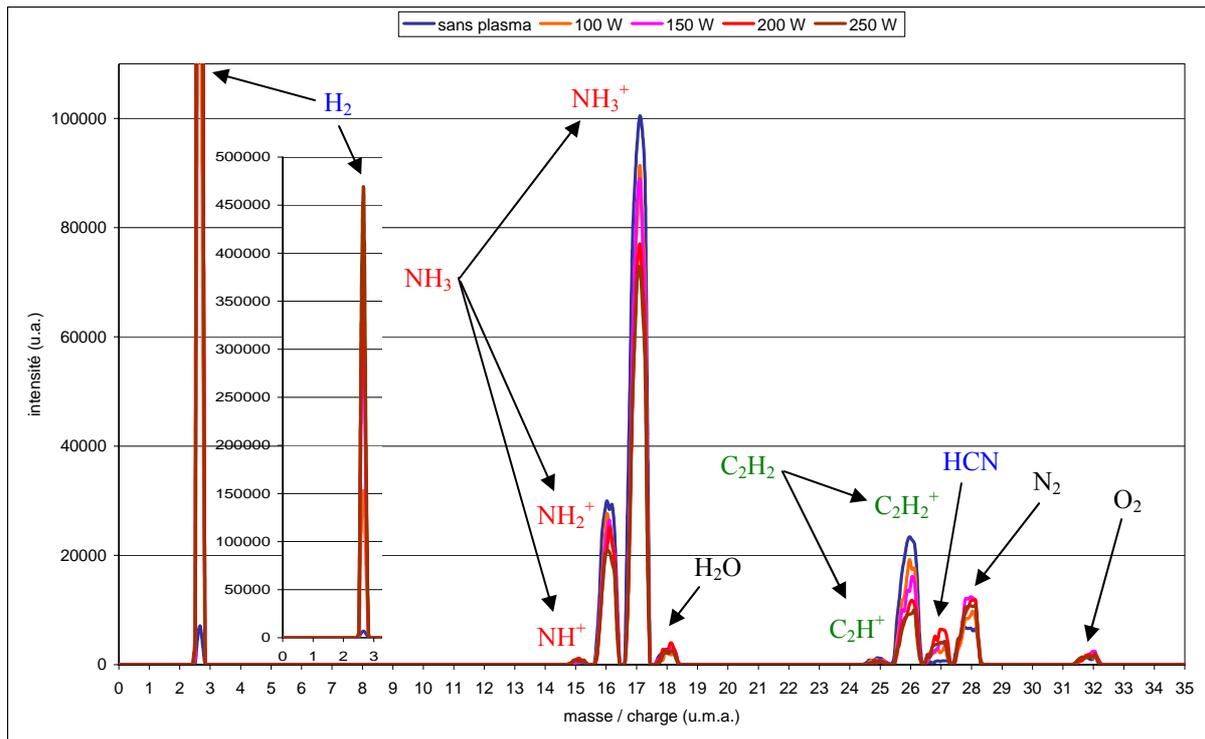


Figure 24 : Spectres de masse des neutres réalisés avec et sans plasma dans les conditions plasma optimales de synthèse de NTC pour différentes valeurs de la puissance micro onde.

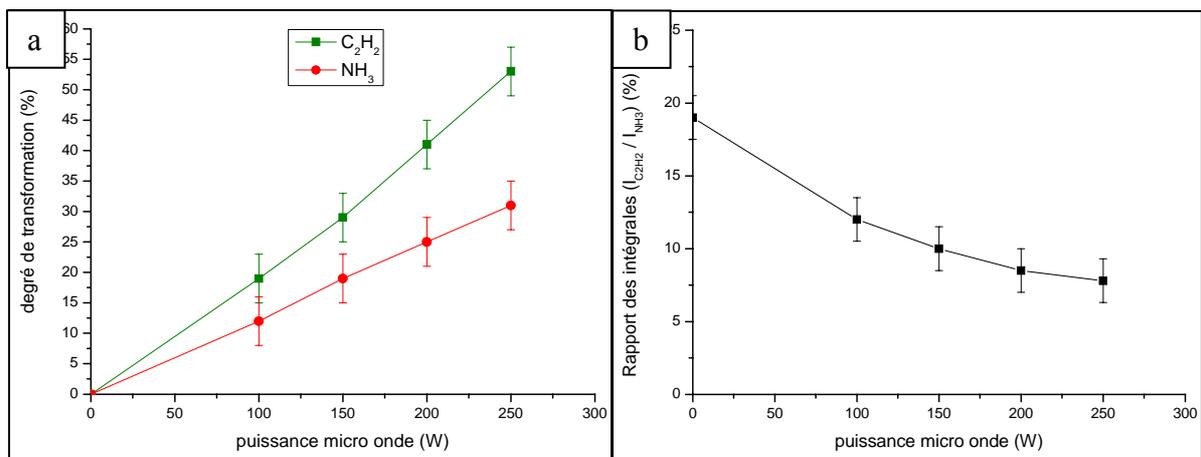


Figure 25 : Degré de transformation de l'acétylène et de l'ammoniac (a) et rapport des intégrales de l'acétylène sur l'ammoniac (b) en fonction de la puissance micro onde.

Cette évolution du caractère déposant du plasma peut paraître étonnante au premier abord, puisque nous venons de voir que l'augmentation de la puissance micro onde augmente la teneur en hydrogène, l'un des principaux acteurs de la gravure chimique, et comme nous allons le voir par l'analyse des ions, elle augmente aussi la quantité d'ions NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ et N^+ , principaux acteurs de la gravure physique. Ainsi l'augmentation de la puissance micro onde induit une augmentation de l'effet gravant du plasma. Mais comme l'équilibre dépôt / gravure semble globalement être décalé vers le dépôt par l'augmentation de la puissance micro onde, il semblerait donc que cette dernière entraîne une augmentation encore plus importante de l'effet déposant du plasma. Ce qui s'explique par l'augmentation de la décomposition de l'acétylène et de la quantité d'ions carbonés, qui favorisent le dépôt.

Les spectres de masse des ions réalisés pour différentes valeurs de puissance micro onde (fig. 26) font apparaître l'augmentation de tous les pics, et donc de la quantité de tous les ions détectés, avec l'augmentation de la puissance micro onde. Ce qui traduit l'augmentation du taux d'ionisation du plasma, clairement visible sur l'évolution du taux d'ionisation apparent en fonction de la puissance micro onde (fig. 27). Par ailleurs, à partir de 200 W, on constate l'apparition de nouveaux pics à $m/z = 12$ et 13 , correspondant respectivement aux ions C^+ et CH^+ . Ainsi il semblerait qu'à partir de 200 W, la triple liaison C-C de l'acétylène est susceptible d'être rompue pour former du carbone atomique susceptible de former les ions C^+ , CH^+ et CH_2^+ . Cependant ceci pose la question de la formation du HCN, déjà observée à 150 W, qui nécessite aussi la présence de carbone seul. Ainsi selon toute vraisemblance, le HCN observé à 150 W proviendrait plutôt de carbone seul extrait des parois du réacteur par gravure physique et / ou chimique. En effet malgré le caractère plutôt déposant du plasma utilisé pour la synthèse de NTC, déjà mis en évidence, son caractère gravant reste non négligeable car celui-ci est primordial pour empêcher l'empoisonnement des particules catalytiques par les premières couches de carbone.

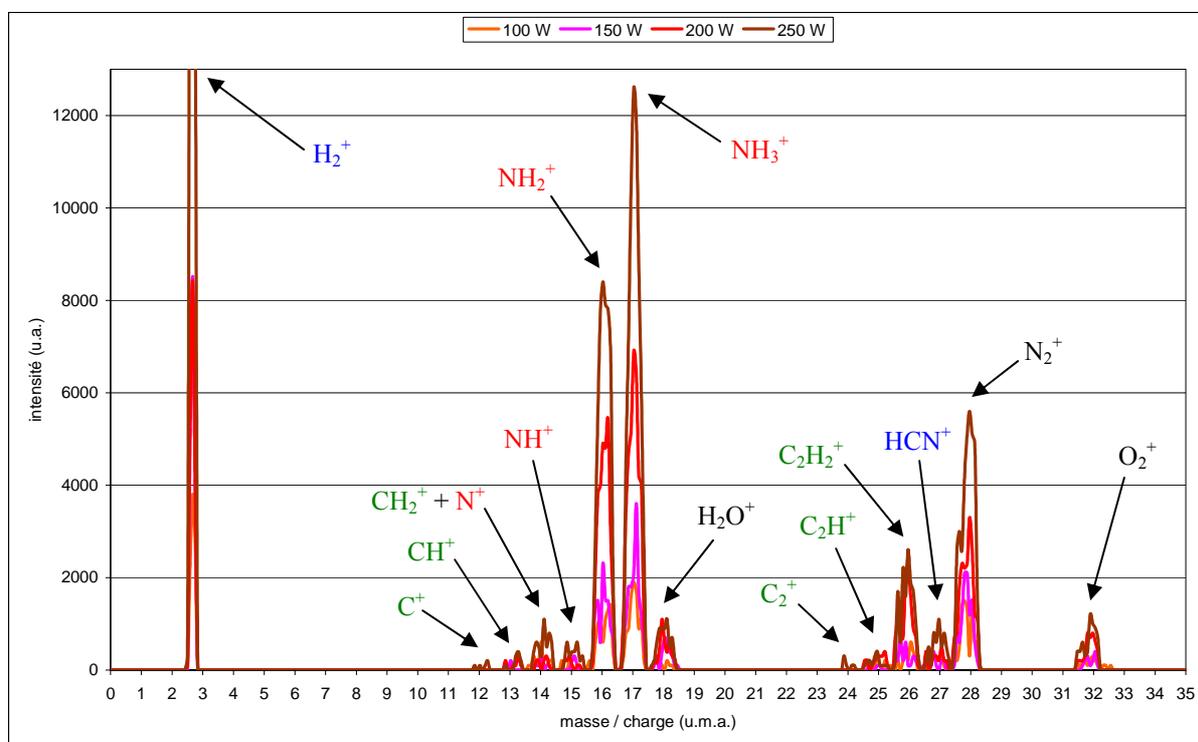


Figure 26 : Spectres de masse des ions réalisés dans les conditions plasma optimales de synthèse de NTC pour différentes valeurs de la puissance micro onde.

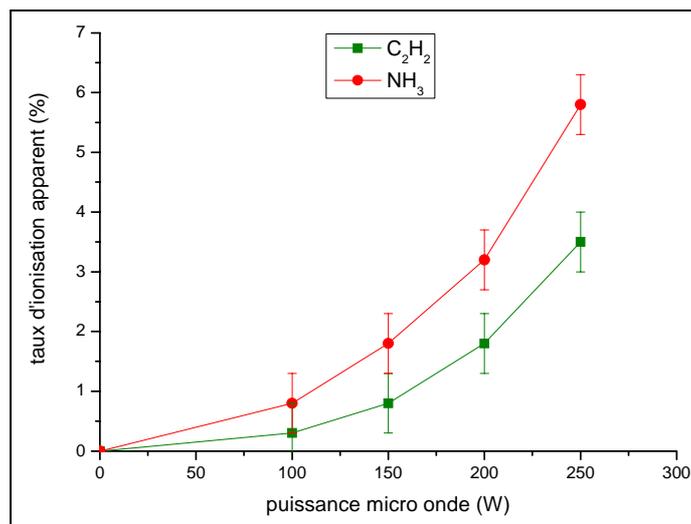


Figure 27 : Taux d'ionisation apparent de l'acétylène et de l'ammoniac en fonction de la puissance micro onde.

- Influence de la polarisation du substrat.

Les spectres de masse des neutres réalisés avec et sans plasma pour différentes valeurs de polarisation du porte-substrat (fig. 28) font apparaître la superposition quasi parfaite des spectres indépendamment de la polarisation. Ce qui indique que la polarisation du porte-substrat n'a aucune influence sur la composition du plasma même à son voisinage. En effet la puissance RF utilisée pour polariser le porte-substrat (< 2 W) est négligeable par rapport à la puissance micro onde utilisée pour initier le plasma (150 W), et n'est donc pas susceptible de générer un plasma RF au voisinage du porte-substrat modifiant significativement sa composition.

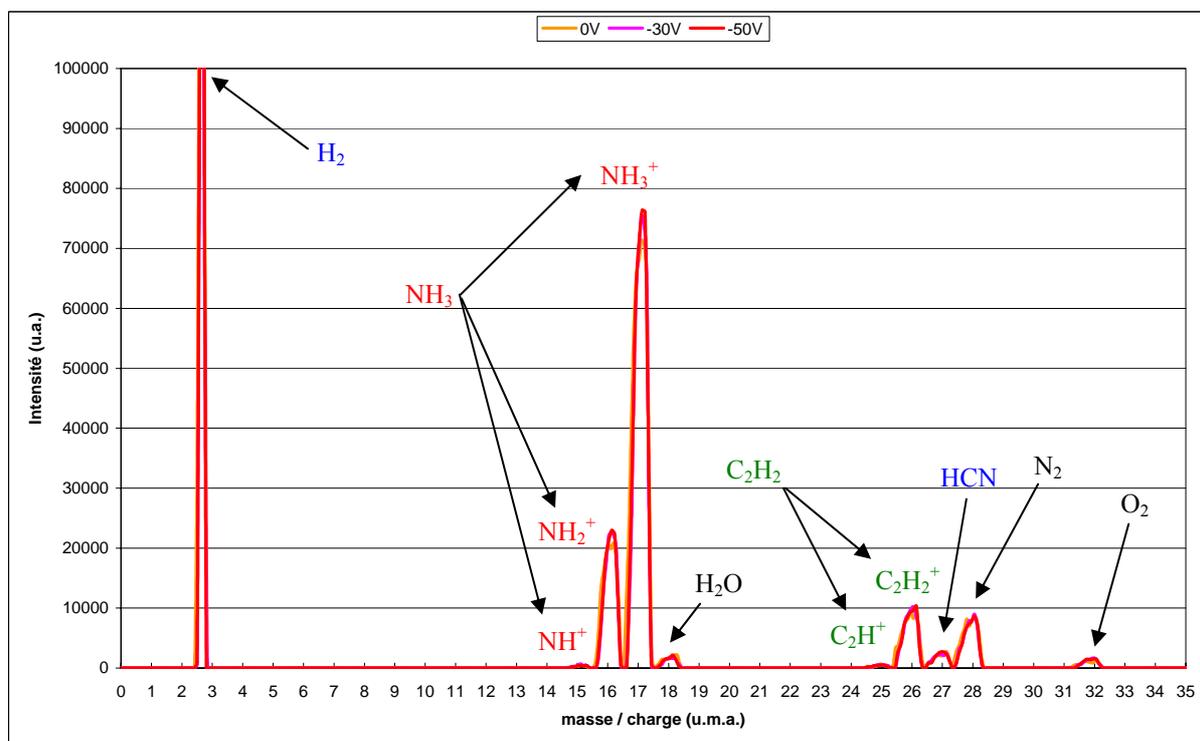


Figure 28 : Spectres de masse des neutres réalisés dans les conditions plasma optimales de synthèse de NTC pour différentes valeurs de la polarisation simulée du porte-substrat.

- Influence du rapport de débit.

Les spectres de masse des neutres réalisés pour différentes valeurs du rapport de débits ($\Phi_{\text{NH}_3} / \Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$) (fig. 29) font apparaître, comme on pouvait s'y attendre, l'augmentation des pics correspondants à l'ammoniac et la diminution de ceux correspondant à l'acétylène au fur et à mesure que ce rapport augmente. Il apparaît aussi une augmentation du pic de l'hydrogène, due à la teneur en hydrogène plus importante pour l'ammoniac que pour l'acétylène. Ainsi la teneur en ammoniac du mélange de gaz initial devrait influencer à la fois sur la gravure physique par les ions azotés et sur la gravure chimique, assurée principalement par H_2 et dans une moindre mesure par NH .

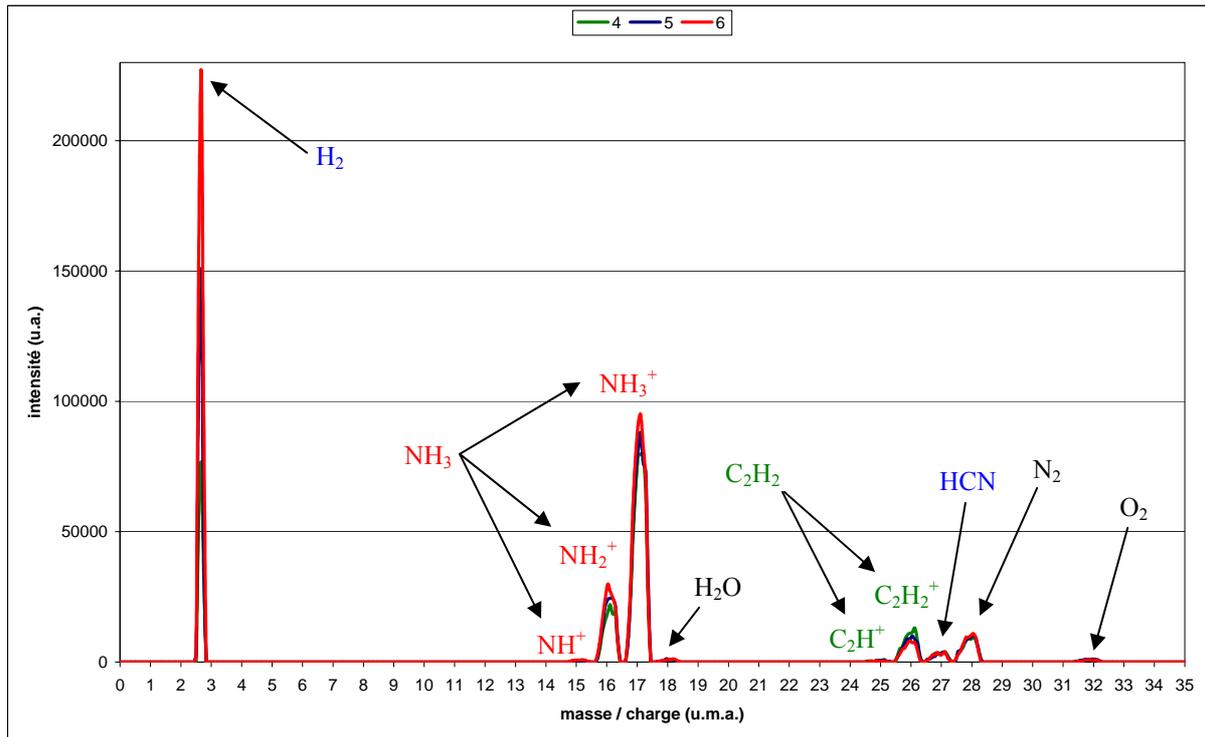


Figure 29 : Spectres de masse des neutres réalisés dans les conditions plasma optimales de synthèse de NTC pour différentes valeurs du rapport de débits ($\Phi_{\text{NH}_3} / \Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$).

L'évolution du rapport entre l'intégrale des pics de l'acétylène sur celle des pics de l'ammoniac en fonction du rapport de débits ($\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} / \Phi_{\text{NH}_3}$) (fig. 30) fait apparaître, d'une part que sans plasma le rapport acétylène sur ammoniac correspond à peu près à leur rapport de débits injecté dans le réacteur, puisque la courbe obtenue est très proche de la courbe théorique (droite en noir sur la fig. 30) ; et d'autre part que le plasma conserve un caractère plutôt déposant indépendamment du rapport de débits dans la gamme étudiée, puisque la teneur en acétylène est systématiquement diminuée à l'allumage du plasma. Par ailleurs il apparaît que plus la teneur en acétylène augmente, plus la courbe du rapport calculé s'éloigne de la courbe théorique correspondant au rapport de débits injecté dans le réacteur, ce qui traduit une augmentation du caractère déposant du plasma. Et inversement pour l'ammoniac, dont l'augmentation de la teneur augmente le caractère gravant du plasma, ce qui revient à diminuer le caractère déposant restant tout de même prépondérant.

L'évolution du degré de transformation en fonction du rapport de débits (fig. 31a) fait apparaître une légère augmentation de la décomposition de l'acétylène et de l'ammoniac lorsque leur teneur augmente.

L'évolution du taux d'ionisation apparent en fonction du rapport de débits (fig. 31b) met en évidence l'augmentation du taux d'ionisation de l'ammoniac et de l'acétylène quand le rapport de débits ($\Phi_{\text{NH}_3} / \Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$) augmente. Cette augmentation du taux d'ionisation est à relier avec l'augmentation de la teneur en hydrogène, augmentant la densité du plasma sans modifier significativement son énergie. Ainsi les collisions avec les électrons sont plus importantes et ces derniers gardent une énergie suffisante pour ioniser les espèces rencontrées, ce qui se traduit par une augmentation du taux d'ionisation.

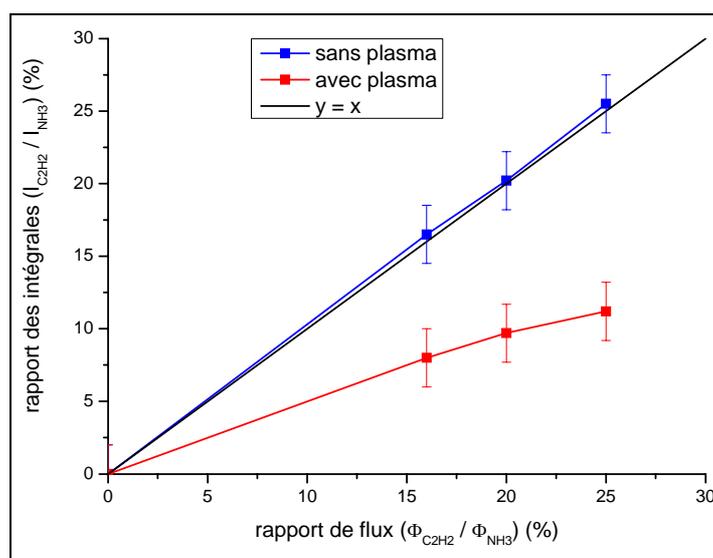


Figure 30 : Rapport entre l'intégrale de l'acétylène et celle de l'ammoniac avec et sans plasma en fonction du rapport de débits ($\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} / \Phi_{\text{NH}_3}$).

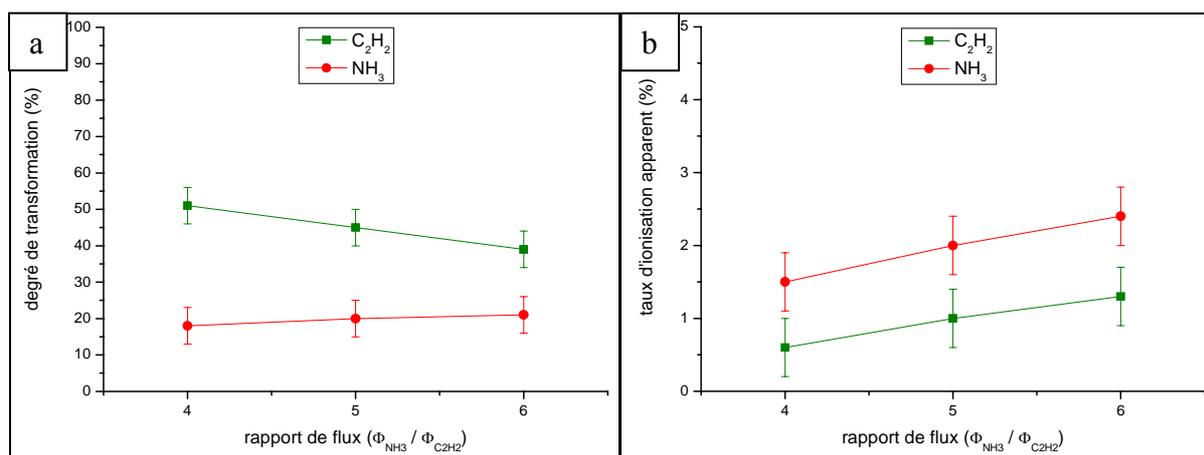


Figure 31 : Degré de transformation (a) et taux d'ionisation apparent (b) de l'acétylène et de l'ammoniac en fonction du rapport de débits ($\Phi_{\text{NH}_3} / \Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$).

- Influence du débit total (pression).

Les spectres de masse des neutres réalisés pour différentes valeurs du débit total (fig. 32) font apparaître, comme on pouvait s'y attendre par l'augmentation de la pression partielle, une augmentation de la quantité de toutes les espèces provenant de l'acétylène et de l'ammoniac (C_2H_2 , NH_3 , H_2 et HCN). Les espèces provenant du vide résiduel (N_2 , O_2 et H_2O) restent quant à elles constantes à l'exception du N_2 provenant aussi de la recombinaison d'azote issu de l'ammoniac.

Les évolutions du degré de transformation et du taux d'ionisation apparent en fonction du débit total (fig. 33a et 33b) font apparaître qu'une augmentation de ce dernier induit une légère augmentation de ces deux grandeurs. Cette évolution est due à l'augmentation de la densité d'espèces dans le plasma, engendrée par l'augmentation du débit total, qui augmente les probabilités de collisions susceptibles de décomposer ou d'ioniser les espèces. Il faut alors préciser que cette évolution devrait atteindre une limite en augmentant encore le débit total, limite au-delà de laquelle l'augmentation de la densité et donc des collisions finit par diminuer suffisamment l'énergie des espèces pour engendrer une diminution du degré de décomposition et du taux d'ionisation. Cette limite se situe aux alentours des 4 mTorr, correspondant à un débit total d'environ 22 sccm pour le rapport de débits utilisé ($\Phi_{NH_3} / \Phi_{C_2H_2} = 5,3$). La diminution du taux d'ionisation à plus haute pression est aussi à corrélérer avec la diminution de l'efficacité de la source ECR qui est hors de sa gamme de fonctionnement.

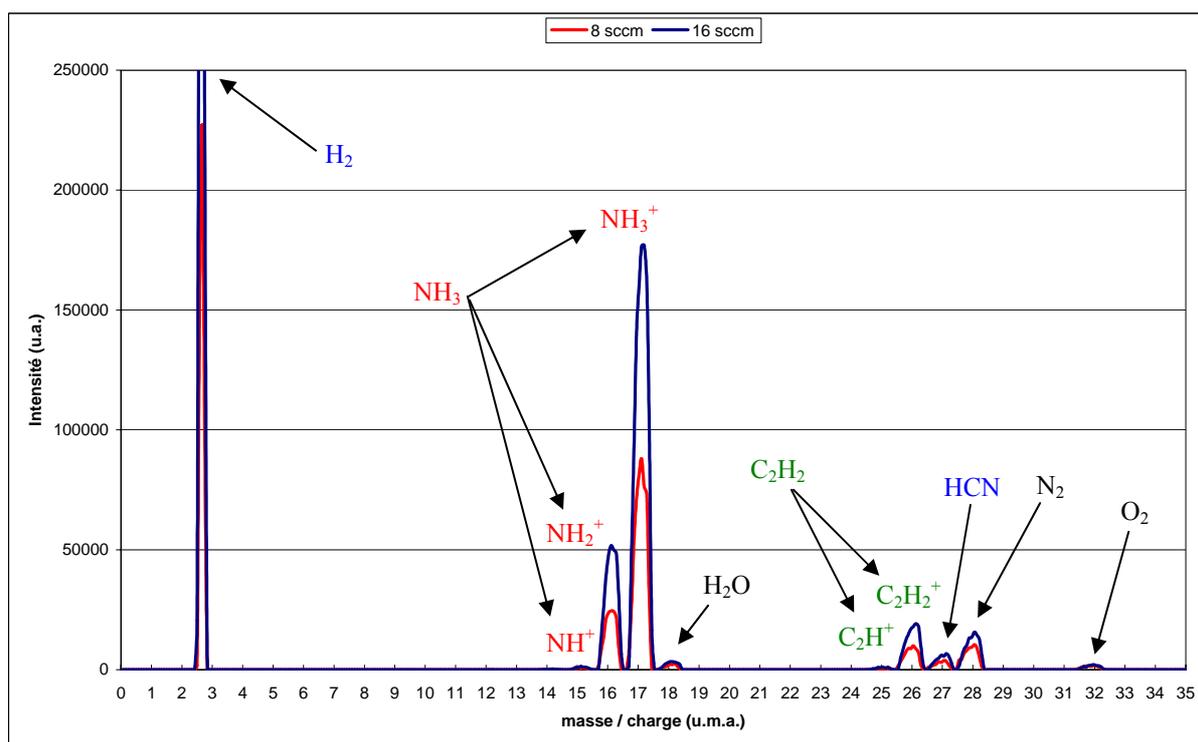


Figure 32 : Spectres de masse des neutres réalisés dans les conditions plasma optimales de synthèse de NTC pour différentes valeurs du débit total.

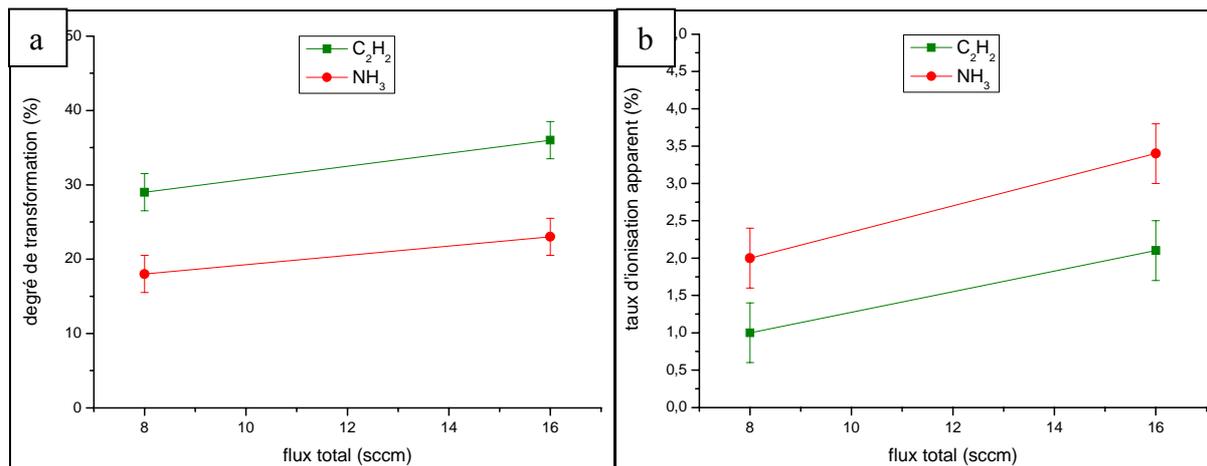


Figure 33 : Degré de transformation (a) et taux d'ionisation apparent (b) de l'acétylène et de l'ammoniac en fonction du débit total.

II.4. Conclusion du chapitre.

Dans ce chapitre ont été décrites les différentes techniques expérimentales utilisées lors de ce travail de thèse. Nous avons tout d'abord vu les différentes configurations du réacteur ECR-PECVD utilisé à la fois pour la synthèse de nanotubes de carbone et de nitrure de bore ainsi que pour la préparation du catalyseur par PVD. La synthèse de NTC se fait à l'aide d'un plasma de C₂H₂/NH₃ à 1,4 mTorr. Pour la synthèse de NTB un cible magnétron de nitrure de bore hexagonal est pulvérisée par de l'argon. Afin d'assurer la stœchiométrie du nitrure de bore, on ajoute de l'ammoniac compensant ainsi le plus faible coefficient de collage de l'azote par rapport au bore. La préparation du catalyseur se fait quant à elle en pulvérisant par de l'ammoniac une cible métallique polarisée en continu. Cette cible métallique étant rétractable, la préparation du catalyseur suivie de la synthèse de nanotubes peuvent se faire sans remise à l'air. Lors de ce travail de thèse la préparation du catalyseur par voie électrochimique a aussi été utilisée. Pour cela un nouveau dispositif électrochimique a été mis au point. Ce dispositif utilise une contre-électrode plus grande et parallèle au substrat, permettant d'améliorer l'homogénéité des nanoparticules catalytiques et par conséquent celle des tapis de NTC ainsi synthétisés. Néanmoins cette technique de préparation du catalyseur est moins versatile que la PVD puisqu'elle nécessite l'utilisation d'un substrat conducteur.

Ensuite nous avons présenté les différents outils de caractérisation des nanotubes utilisés lors de ce travail de thèse. Parmi ces outils trois ont particulièrement été utilisés. L'étude de la morphologie des tapis de NTC a principalement été menée par MEB. L'analyse de leur structure interne et notamment de la qualité de leur graphitisation a principalement été réalisée par MET. La spectroscopie Raman a quand à elle permis d'évaluer l'évolution de la qualité de leur graphitisation en fonction de différents paramètres, dont notamment le temps de synthèse.

Enfin nous avons vu les différentes techniques ayant permis la caractérisation préliminaire du plasma ainsi que les résultats obtenus. Des mesures de spectroscopie d'émission optique ont notamment permis de mettre en évidence la présence d'espèces actives provenant de la décomposition de l'acétylène et de l'ammoniac (CN, NH, CH, N₂, C₂ et H). Puis des mesures du flux d'ions au niveau du substrat ont été réalisées en utilisant ce dernier comme sonde plane. Ces mesures ont notamment permis d'évaluer le taux d'ionisation du plasma, qui est de l'ordre de 1 pour 1000, ce qui est cohérent pour un plasma froid. Enfin des mesures par

spectrométrie de masse ont permis d'évaluer les proportions respectives des neutres et des ions dans le plasma, ce qui a notamment permis de vérifier la décomposition de l'acétylène et de l'ammoniac par le plasma ainsi que l'ionisation partielle de ces derniers et de leurs produits de décomposition.

La spectrométrie de masse a par ailleurs permis d'identifier quelques tendances en fonction des paramètres de dépôt. Il est notamment apparu que l'augmentation de la puissance micro-onde entraîne une augmentation du degré de décomposition et du taux d'ionisation de l'acétylène et de l'ammoniac. D'une part ce phénomène engendre une augmentation de la gravure chimique, due à la plus grande libération d'hydrogène, et de la gravure physique, due à la plus grande quantité d'ions azotés. D'autre part il engendre une augmentation encore plus importante du caractère déposant du plasma, mise en évidence par l'augmentation de la perte de carbone sur les parois, qui est liée à la meilleure décomposition de l'acétylène et, dans une moindre mesure, à la plus grande quantité d'ions carbonés. Par ailleurs il a été vérifié que la polarisation RF du substrat n'a que peu d'influence sur la composition du plasma à son voisinage. Ceci est dû à une puissance RF injectée négligeable (< 2 W) devant la puissance micro-onde du plasma (150 W). La polarisation RF du substrat n'est donc susceptible d'agir que sur la gravure physique en contrôlant l'énergie des ions accélérés vers le substrat.

L'influence sur l'équilibre dépôt / gravure du rapport des débits gazeux a quant à elle été évaluée en observant l'évolution de la proportion d'acétylène par rapport à l'ammoniac dans le plasma, qui permet d'évaluer l'évolution de la perte de carbone sur les parois. Ceci a permis de vérifier que l'augmentation de la teneur en acétylène (gaz déposant) décale cet équilibre vers le dépôt, alors que l'augmentation de la teneur en ammoniac (gaz gravant) le décale vers la gravure. Malgré tout, dans la gamme étudiée, proche du rapport de débits optimal, le caractère prépondérant du plasma reste bien-sûr le caractère déposant, puisque la synthèse de NTC nécessite avant tout l'approvisionnement du catalyseur en carbone. Enfin il est apparu que l'augmentation de la pression de travail, dans la gamme de fonctionnement de l'effet ECR (jusqu'à 3 mTorr), entraîne une légère augmentation du degré de décomposition et du taux d'ionisation de l'acétylène et de l'ammoniac, en raison de la légère augmentation de la probabilité de collisions. Mais il faut préciser qu'au-delà de 3 mTorr, on peut s'attendre à une diminution de ces taux, en raison de la perte d'énergie des espèces, rendue trop importante par l'augmentation des collisions.

Chapitre III :

Synthèse, caractérisation et étude des mécanismes de croissance de tapis de nanotubes de carbone multi-parois orientés sur substrat plan.

Ce chapitre est consacré à la synthèse et l'étude des mécanismes de croissance de tapis de NTC multi-parois verticalement orientés sur substrat plan. Une première partie sera consacrée à la recherche du point de fonctionnement du réacteur ECR-PECVD permettant la synthèse de NTC multi-parois. Une deuxième partie présentera les synthèses de NTC réalisées sur différents substrats, suivie d'une brève étude de la synthèse de nanoparois sur différents substrats, présentée dans une troisième partie. Enfin une quatrième et dernière partie sera consacrée à l'étude des mécanismes de croissance des NTC par variation du temps de synthèse.

III.1. Recherche du point de fonctionnement.

La recherche du point de fonctionnement du réacteur ECR-PECVD en configuration RF (cf. section II.1.3.1.c) a été réalisée lors de mes travaux de master, en partenariat avec Martin Dubosc, qui effectuait sa troisième année de doctorat, et Stéphane Casimirius, au cours de son post-doc. Cette recherche a été réalisée sur des wafers fournis par ST-microelectronics (fig. 1), qui cofinançait la thèse de Martin Dubosc dans le cadre de l'ANR « nanoréseaux » (cf. section IV.1.). Ces wafers sont constitués d'un empilement de cuivre sur silicium recouvert d'une couche mince de nitrure de titane (TiN), servant de couche barrière à la diffusion du catalyseur dans le cuivre, et sur laquelle a été déposé par PVD une couche mince de nickel de 10 nm d'épaisseur (fig. 1), servant de catalyseur pour la synthèse de NTC.

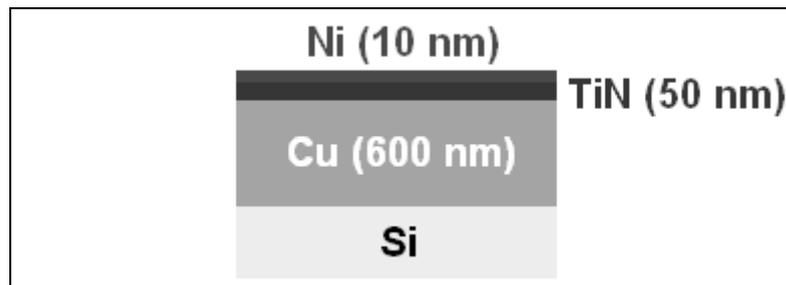


Figure 1 : Schéma en coupe des wafers fournis par ST-microelectronics utilisés pour la recherche du point de fonctionnement.

Dans cette partie nous verrons tout d'abord la morphologie du catalyseur utilisé. Puis nous analyserons l'effet des différents paramètres sur la synthèse de NTC, qui ont pu être évalués lors de la recherche du point de fonctionnement. Enfin nous aborderons les différentes caractérisations réalisées sur les NTC synthétisés dans les conditions optimales ainsi déterminées.

III.1.1. Caractérisation du catalyseur.

Pour catalyser la synthèse de NTC, la couche mince de nickel doit préalablement être restructurée en nanoparticules, induisant la forme circulaire des nanotubes et déterminant leur diamètre et leur densité. Pour ce faire chaque échantillon subit un recuit de 20 minutes à 520 °C avant l'allumage du plasma. La montée en température se fait selon le protocole présenté précédemment (cf. section II.1.3.1.c). Au terme de ce recuit la couche mince de nickel s'est restructurée en nanoparticules réparties de façon homogène sur la surface du TiN (fig. 2). Leur diamètre est quant à lui moins homogène et varie d'environ 20 à 100 nm. On peut tout de même remarquer la présence de nanoparticules allongées, dépassant les 100 nm de longueur, qui semblent à priori être en court de séparation. Néanmoins on ne peut pas écarter la possibilité que ces nanoparticules allongées soient plutôt dues au regroupement de deux nanoparticules, pouvant avoir lieu lors de la descente en température, insuffisamment rapide pour figer les nanoparticules dans leur disposition exacte à 520 °C.

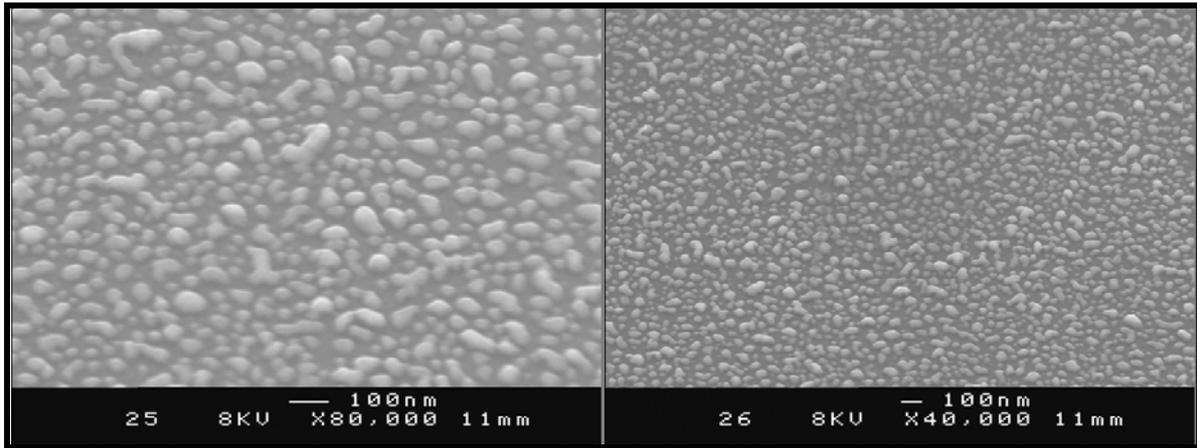


Figure 2 : Images MEB des nanoparticules catalytiques de nickel obtenues par un recuit de 20 minutes à 520 °C d'une couche mince de nickel de 10 nm d'épaisseur.

Il faut cependant préciser qu'une certaine fluctuation de la densité et du diamètre des nanoparticules ainsi formées a été observée lors de ce travail de thèse, comme en témoigne les images MEB de 2 synthèses de NTC réalisées sur 2 échantillons provenant du même wafer de 20 pouces (fig. 3). Cette fluctuation s'explique par une fluctuation de l'épaisseur de la couche mince de nickel et éventuellement de l'état de surface du TiN sur l'ensemble du wafer.

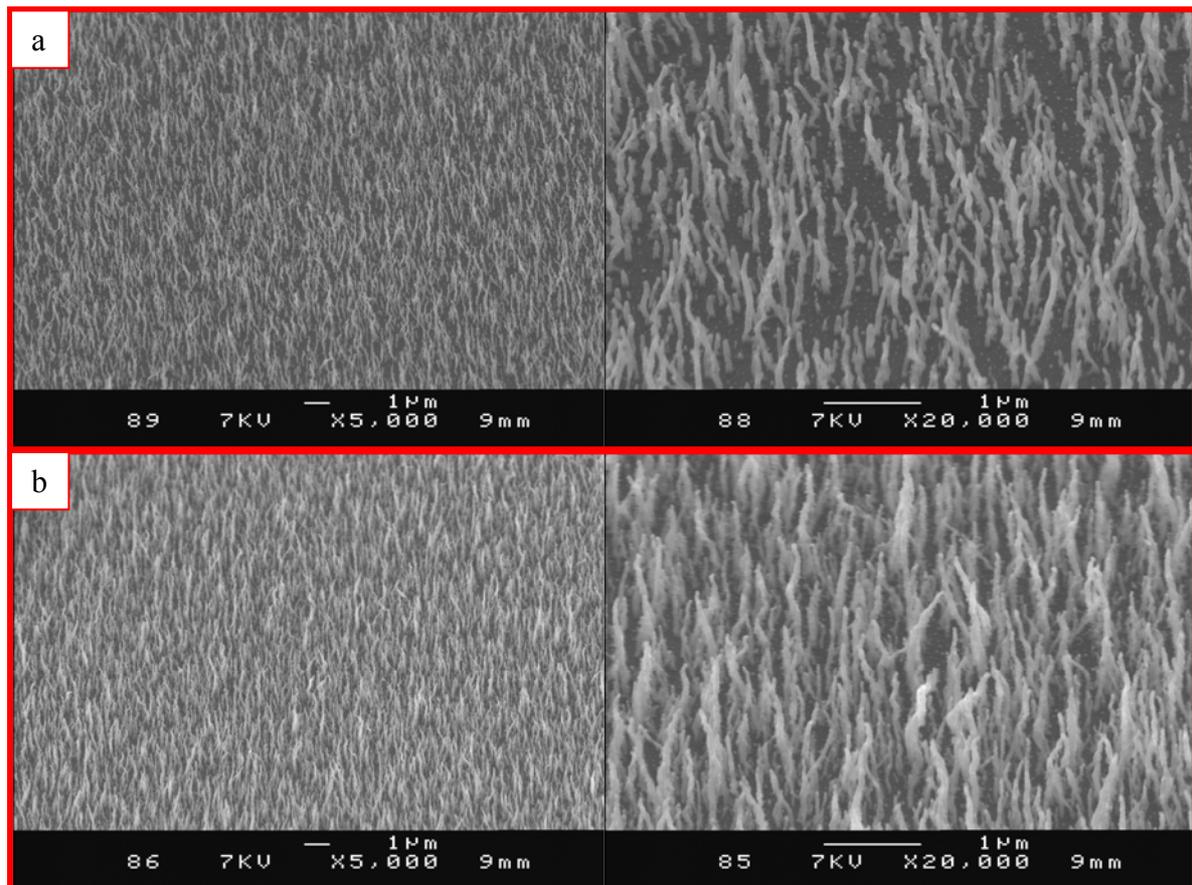


Figure 3 : Images MEB de 2 tapis de NTC synthétisés dans les mêmes conditions plasma sur 2 échantillons provenant du même wafer de 20 pouces.

III.1.2. Evaluation de l'influence des paramètres de dépôt.

Les différents paramètres à contrôler pour la synthèse de NTC par plasma de C₂H₂/NH₃ sont les suivants :

- La puissance micro onde (P_{μ})
- La polarisation RF du substrat (V_s)
- Le rapport des débits gazeux ($r = \Phi_{\text{NH}_3} / \Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$)
- La pression de travail (P), dépendant du débit total ($\Phi = \Phi_{\text{NH}_3} + \Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$) et dans une moindre mesure du rapport des débits.
- La température du substrat (T)
- Le temps de dépôt (t)

Parmi ces paramètres, plusieurs peuvent être prédéfinis dans un premier temps. En effet la pression de travail possède une gamme de variation très faible autour du mTorr pour pouvoir bénéficier de l'effet ECR (cf. section II.1.3.1.b). Ainsi il a été choisi de travailler à $P = 1,4$ mTorr, correspondant à un débit total de 8 sccm. Par ailleurs bien que la diminution de la température de synthèse soit un des enjeux de la recherche sur les NTC, pour optimiser les autres paramètres, il vaut mieux utiliser la plus haute température possible, puisque celle-ci facilite la synthèse de NTC de bonne qualité. Ainsi la température choisie correspond au maximum pouvant être atteint par notre système de chauffage sur ce type de wafer, soit $T = 520$ °C (cf. section II.1.3.1.c). Enfin le temps de synthèse n'intervient pas directement dans l'optimisation du procédé dans le sens où, en théorie, il n'influe pas sur le fait qu'il y ait synthèse ou non de NTC mais uniquement sur la longueur des structures synthétisées. Ainsi il a été choisi de réaliser des dépôts d'une heure. Il faut cependant noter que, comme cela sera montré dans la quatrième partie de ce chapitre, cette hypothèse n'est vraie que sur une certaine gamme de temps incluant $t = 1$ h.

Pour les autres paramètres une gamme de variation a été prédéterminée. En ce qui concerne la puissance micro onde, un minimum de 100 W est nécessaire à l'allumage du plasma et l'antenne micro onde peut difficilement supporter une puissance supérieure à 250 W. Pour la polarisation RF du substrat, on peut s'attendre à une valeur optimale inférieure en valeur absolue à la polarisation optimale de la grille déterminée en configuration grille, soit $|V_s| < 100$ V (cf. section II.1.3.1.c) [Gohier07(3)]. En effet la grille étant située à environ 10 cm du substrat et la pression étant de 1.4 mTorr, les multiples collisions susceptibles de se produire entre la grille et le substrat diminuent l'énergie des ions accélérés par une polarisation de grille de 100 V, aboutissant à une énergie des ions au niveau du substrat inférieure à 100 eV. Alors que la configuration RF permet quant à elle de mieux contrôler l'énergie des ions au niveau du substrat en les accélérant directement à son voisinage. Ainsi pour obtenir une énergie des ions au niveau du substrat équivalente à celle obtenue en configuration grille, la polarisation RF du substrat doit être inférieure en valeur absolue à celle de la grille. Quant au rapport de débit, la bibliographie a permis de déterminer que le rapport entre la quantité d'azote et de carbone dans le plasma doit être au moins égal à 1 pour assurer l'équilibre dépôt / gravure nécessaire à la synthèse de NTC (cf. section I.3.2.2.). Ainsi le rapport de débits $\Phi_{\text{NH}_3} / \Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$ doit être supérieur ou égal à 2. La limite supérieure étant plus difficile à prévoir, ce paramètre a été le dernier à être optimisé et un rapport de débits de 2 a été utilisé pour évaluer l'influence de la puissance et de la polarisation.

En résumé la stratégie adoptée pour la recherche d'un point de fonctionnement a donc été de fixer la pression, la température et le temps de synthèse et de faire varier la puissance micro onde, la polarisation RF du substrat et le rapport des débits gazeux sur des gammes prédéfinies, récapitulées dans le tableau 1. Ceci en observant au fur et à mesure les dépôts au MEB afin de dégager des tendances et affiner ainsi les paramètres. Mais la principale difficulté de cette recherche vient de la corrélation entre tous ces paramètres, qui ne permet pas d'optimiser simplement chaque paramètre indépendamment des autres.

Paramètres fixes	Paramètres variables
$P = 1,4 \text{ mTorr } (\Phi = 8 \text{ sccm})$	$P_{\mu} = 100 \text{ à } 250 \text{ W}$
$T = 520 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$V_s = 0 \text{ à } -100 \text{ V}$
$t = 1\text{h}$	$\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2 \text{ ou } +$

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des gammes de variation des paramètres utilisées lors de la recherche du point de fonctionnement.

Dans la suite de cette partie, à moins que ça ne soit précisé, tous les dépôts présentés sur les images MEB ont donc été réalisés pendant 1 heure, à 520 °C et avec une pression de 1,4 mTorr. Les autres paramètres étant systématiquement explicités. Une fois le point de fonctionnement trouvé, les influences de la pression et de la température ont ensuite été évaluées. L'étude du temps de synthèse permettra quant à elle de mieux comprendre les mécanismes de croissance des NTC et sera présentée dans la quatrième partie de ce chapitre.

III.1.2.1. Evaluation de l'influence de la puissance micro onde.

L'influence de la puissance micro onde a été évaluée en fixant $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2$ et $V_s = -80 \text{ V}$ et en la faisant varier de 100 à 250 W. Les images MEB de ces dépôts (fig. 4) font apparaître des structures carbonées, de taille inhomogène et allant jusqu'à environ 2 μm de hauteur et 400 nm de diamètre à 100 W (fig. 4a). Il apparaît que les dimensions et la densité de ces structures semblent globalement diminuer avec l'augmentation de la puissance. En effet, à 250 W ces structures semblent être réduites à des amas dispersés, allant jusqu'à environ 200 nm de hauteur et 100 nm de diamètre, entre lesquelles une couche de carbone amorphe semble recouvrir les particules catalytiques (fig. 4d). La présence de cette couche de carbone amorphe est confirmée par la coloration noir sombre observée sur l'échantillon. En effet étant donné la faible densité des structures carbonées observées, si la surface observée entre ces structures était la surface du TiN, sa coloration jaune brillant serait encore visible après dépôt. On peut cependant remarquer que cette tendance est inversée à 200 W (fig. 4c), où la densité des structures est plus grande qu'à 150 W (fig. 4b). Mais cette inversion pourrait aussi être due à un autre paramètre que la puissance micro onde, en l'occurrence la restructuration du film de nickel, qui joue un rôle majeur sur la densité et le diamètre des structures formées. En effet cette restructuration dépend fortement de l'épaisseur initiale de nickel et de la rugosité de surface du TiN, qui peuvent fluctuer sur le même wafer de 20 pouces (cf. section III.1.1.).

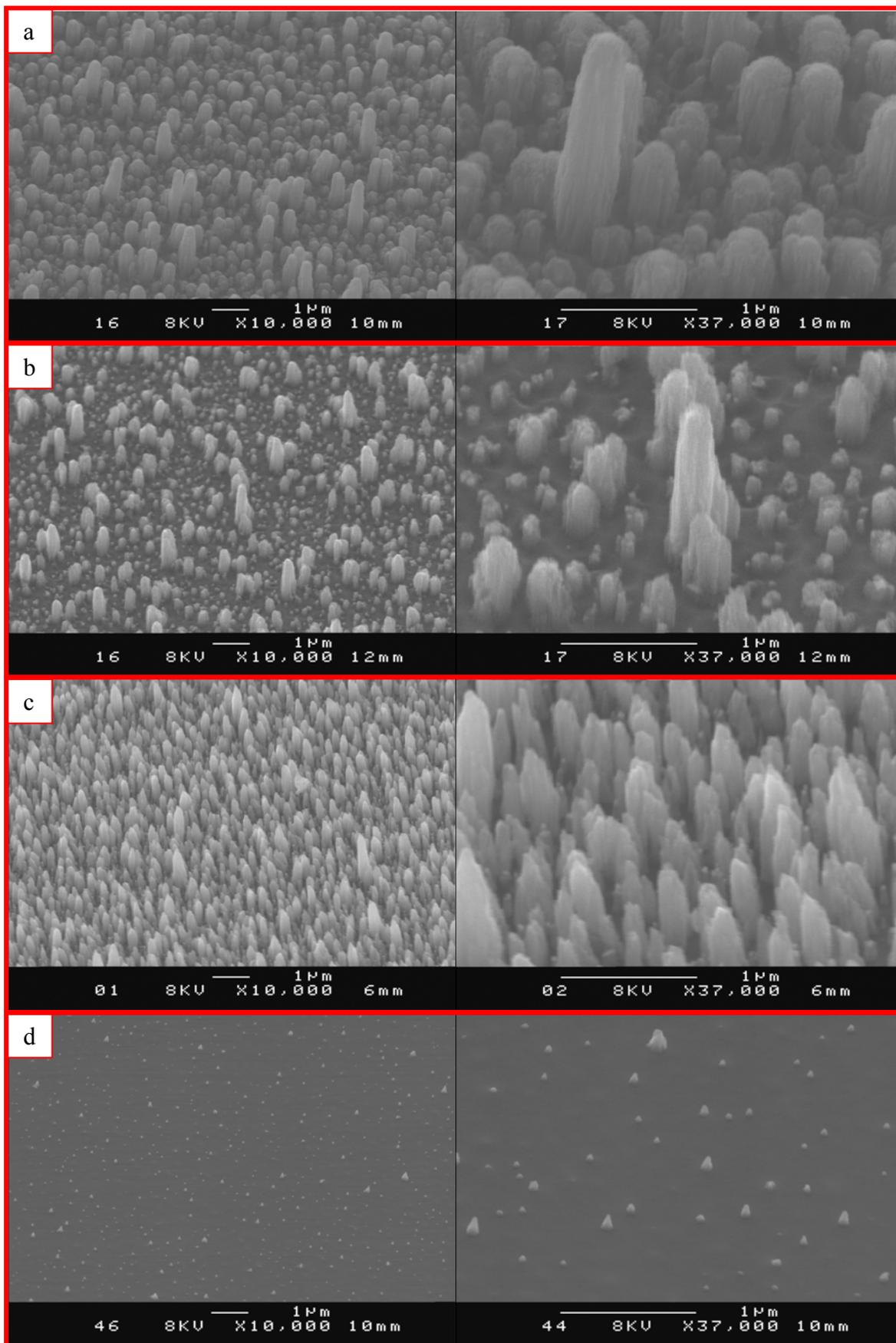


Figure 4 : Images MEB des dépôts réalisés avec les paramètres de dépôt :
 $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2$; $V_s = -80 \text{ V}$; $P_\mu = 100 \text{ W}$ (a), 150 W (b), 200 W (c), et 250 W (d).

Ainsi il apparaît globalement que l'augmentation de la puissance micro onde augmente la gravure des structures carbonées. Effet bien visible à 150 W (fig. 4b) car des structures, similaires à celles observées à 100 W, semblent avoir crû avant d'être gravées pour donner des structures plus anguleuses. Cette augmentation de la gravure s'explique par l'augmentation de la densité d'ions et de radicaux dans le plasma avec l'augmentation de la puissance micro onde, mise en évidence par les mesures d'OES et de spectrométrie de masse (cf. section II.3.). En effet cette dernière a notamment montré l'augmentation de la décomposition de l'acétylène et de l'ammoniac, qui libère ainsi plus d'hydrogène, amplifiant la gravure chimique. De plus elle a aussi montré l'augmentation du taux d'ionisation, qui augmente notamment la densité d'ions azotés, amplifiant la gravure physique.

Par ailleurs il semblerait que la gravure soit plus importante sur les structures carbonées que sur la couche de carbone amorphe, qui est toujours présente à 250 W, alors que les structures carbonées ont quasiment disparu (fig. 4d). Cette sélectivité de la gravure pourrait s'expliquer par une plus grande fragilité des structures carbonées, qui les rend plus sensibles à la gravure.

Cette étude de la puissance micro onde montre finalement qu'avec les paramètres de dépôt $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2$ et $V_s = -80$ V, la puissance micro onde doit être inférieure à 250 W pour obtenir des structures carbonées denses.

III.1.2.2. Evaluation de l'influence de la polarisation RF du substrat.

L'influence de la polarisation RF du substrat a été évaluée en fixant $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2$ et $P_\mu = 250$ W et en la faisant varier de 0 à -100 V. Les images MEB de ces dépôts (fig. 5) montrent l'absence de structures carbonées sans polarisation (fig. 5a) et font apparaître des structures carbonées, de taille relativement homogène et allant jusqu'à environ 700 nm de hauteur et 250 nm de diamètre à -30 V (fig. 5b). Les dimensions et la densité de ces structures semblent globalement diminuer avec l'augmentation de la polarisation, jusqu'à être réduites, à -100 V, à des amas dispersés, allant jusqu'à environ 200 nm de hauteur et 100 nm de diamètre (fig. 5f). On peut cependant remarquer qu'une inversion de cette tendance est visible à -65 V (fig. 5d), où la densité des structures est supérieure à celle observée à -50 V (fig. 5c). Mais, comme précédemment, cette inversion pourrait être due à une restructuration différente du film de nickel plutôt qu'à la polarisation.

Nous observons donc une augmentation de la gravure des structures carbonées avec l'augmentation de la polarisation RF du substrat. Ceci s'explique par l'augmentation de l'énergie des ions, accélérés vers le substrat par le champ régnant dans la gaine, qui augmente quand la polarisation augmente. En effet la gravure physique est d'autant plus importante que l'énergie des ions est grande. Par ailleurs il apparaît que la polarisation est nécessaire à la formation de structures carbonées, qui n'apparaissent pas sans polarisation (fig. 5a). Cela semble indiquer que l'énergie apportée par les ions au niveau des particules catalytiques est nécessaire à leur activation, notamment pour éliminer toute éventuelle couche de carbone susceptible de recouvrir les nanoparticules avant qu'elles soient sursaturées en carbone, stoppant ainsi leur approvisionnement en carbone en empêchant donc la nucléation d'un NTC.

Cette étude de la polarisation RF du substrat montre finalement que pour les paramètres de dépôt $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2$ et $P_\mu = 250$ W, la polarisation doit être non nulle et inférieure à 80 V en valeur absolue pour obtenir des structures carbonées denses.

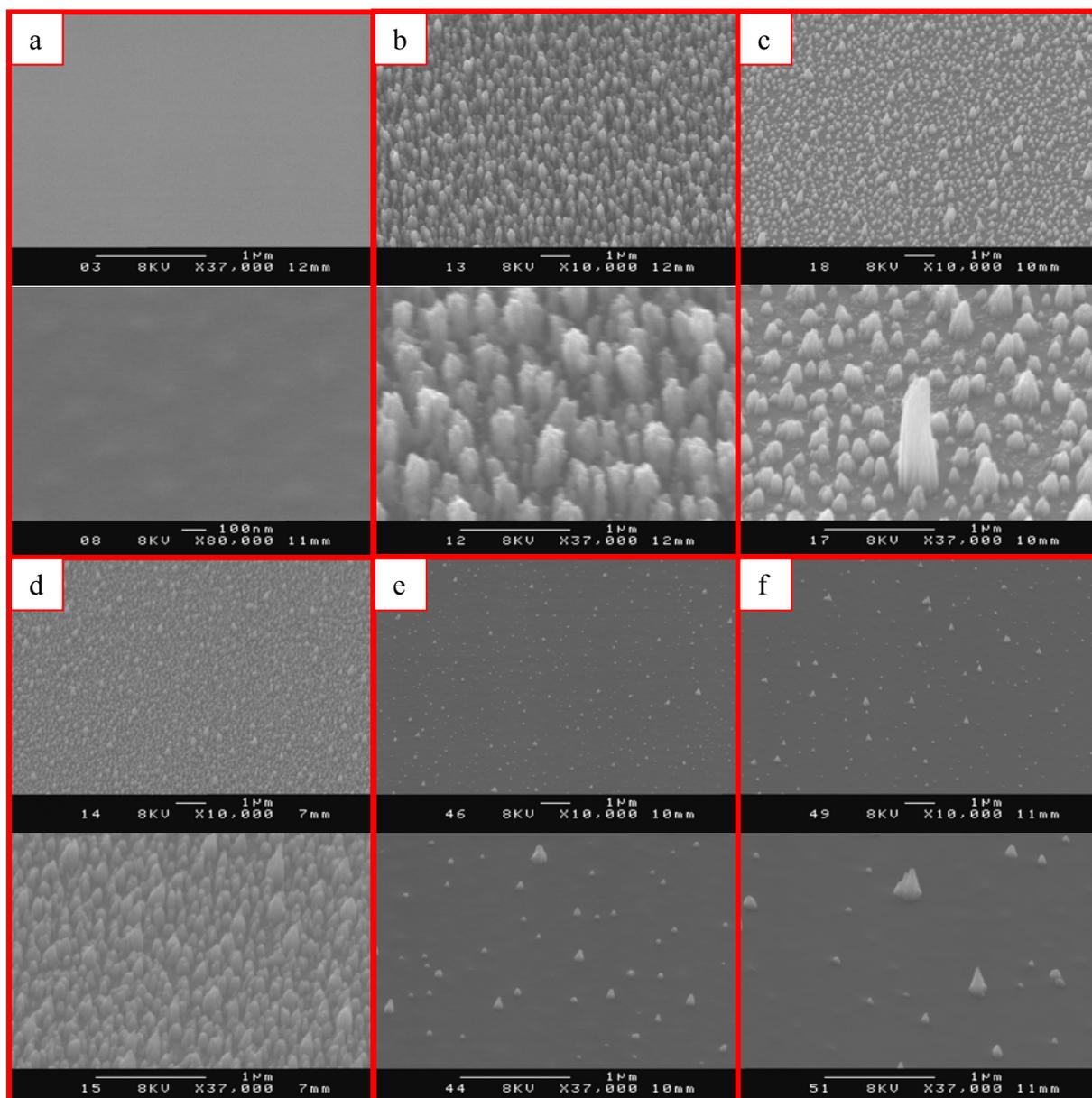


Figure 5 : Images MEB des dépôts réalisés avec les paramètres de dépôts :

$\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2$; $P_{\mu} = 250 \text{ W}$; $V_s = 0 \text{ V}$ (a), -30 V (b), -50 V (c), -65 V (d), -80 V (e) et -100 V (f).

III.1.2.3. Evaluation de l'influence du rapport des débits gazeux.

Comme nous venons de le voir, les structures carbonées obtenues pour les différentes valeurs de puissance et de polarisation explorées avec $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2$ ont un diamètre bien supérieur à celui d'un NTC multi parois ($< 150 \text{ nm}$). De plus, comme le montre l'image en électrons rétrodiffusés du dépôt réalisé avec les paramètres $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2$, $P_{\mu} = 250 \text{ W}$ et $V_s = -50 \text{ V}$ (fig. 6), la plupart de ces structures sont en fait constituées de plusieurs nanocônes regroupés, dont le diamètre est supérieur à celui des particules catalytiques visibles à leur sommet ($\sim 40 \text{ nm}$). On peut donc en déduire que la quantité de carbone est trop importante et que le rapport des débits gazeux $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$ doit être augmenté.

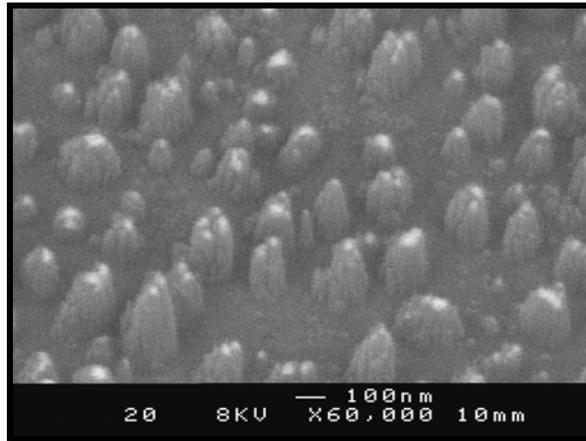


Figure 6 : Image MEB en électrons rétrodiffusés du dépôt réalisé avec les paramètres de dépôt :

$$\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2 ; P_{\mu} = 250 \text{ W} ; V_s = -50 \text{ V (fig. 5c).}$$

De plus comme nous avons vu que pour $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2$, aucune structure carbonée n'est observée au-delà d'une puissance de 250 W et une polarisation de -80 V, on peut s'attendre à une diminution de ces valeurs limites d'apparition des structures si la quantité de carbone diminue. Ainsi le reste de l'étude peut se limiter aux gammes de variation des paramètres suivantes : $100 \text{ W} < P_{\mu} < 250 \text{ W}$, $|V_s| < 80 \text{ V}$ et $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} > 2$.

Après plusieurs essais infructueux réalisés avec différentes valeurs de rapport des débits gazeux, de puissance et de polarisation comprises dans ces gammes, des NTC ont été synthétisés avec les paramètres suivants : $P_{\mu} = 150 \text{ W}$, $V_s = -30 \text{ V}$ et $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5,3$. Les images MEB de ce dépôt (fig. 7) font apparaître un tapis homogène et relativement dense de NTC ($\sim 40 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$), orientés perpendiculairement à la surface, d'environ 1 à 1,5 μm de longueur et 20 à 80 nm de diamètre et autour desquels il ne semble pas y avoir de carbone amorphe ou turbostratique. Une observation de diverses zones de l'échantillon a d'ailleurs permis de vérifier que ce tapis est bien homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Le problème d'inhomogénéité rencontré avec la configuration grille (cf. section II.1.3.1.c) semble donc être résolu en configuration RF.

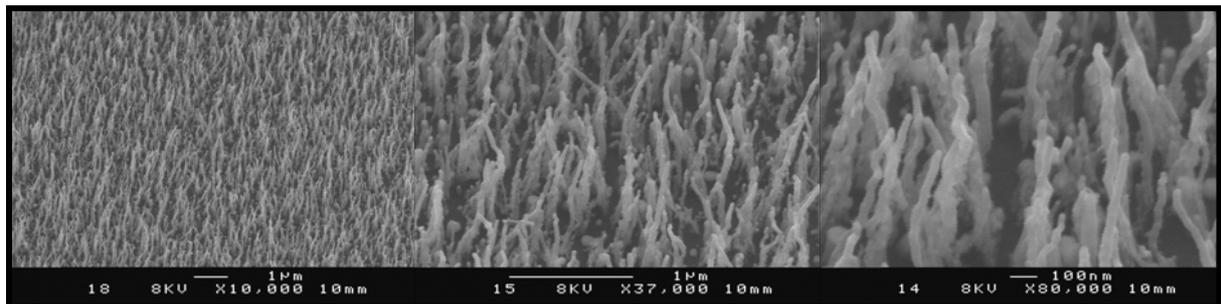


Figure 7 : Images MEB de NTC synthétisés avec les paramètres de dépôt :

$$P_{\mu} = 150 \text{ W} ; V_s = -30 \text{ V} ; \Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5,3$$

L'influence du rapport des débits gazeux a ensuite été évaluée autour de ce point, c'est-à-dire en fixant $P_{\mu} = 150 \text{ W}$ et $V_s = -30 \text{ V}$ et en faisant varier le rapport des débits de 4,3 à 6,3. Les images MEB de ces dépôts sont présentées dans la figure 8. L'image du dépôt réalisé avec un rapport de débits de 5 (fig. 8c) fait apparaître des NTC de densité comparable à celle obtenue avec un rapport de 5,3 mais semblant être recouverts de carbone amorphe ou turbostratique dû

à l'augmentation du taux de carbone dans le plasma. Ensuite lorsque le rapport de débits diminue à 4,6 (fig. 8b), on constate une diminution de la densité et de la longueur des NTC, encore plus marquée pour un rapport de débits de 4,3 (fig. 8a). Ceci s'explique par un empoisonnement accru des nanoparticules par du carbone amorphe, lorsque le taux de carbone dans le plasma augmente, ce qui est néfaste à la fois à la nucléation et à la croissance des NTC. Maintenant lorsque le rapport de débits augmente jusqu'à 5,6 (fig. 8e), on constate une légère diminution de la densité et de la longueur des NTC par rapport à ceux obtenus avec un rapport de 5,3, s'accompagnant d'une légère augmentation du diamètre des NTC les plus longs. Ceci s'explique par l'augmentation de la gravure physique par les ions issus de l'ammoniac qui limite la croissance des NTC les moins résistants c'est-à-dire les plus fins. Ensuite lorsque le rapport de débits augmente jusqu'à 6 (fig. 8f), la diminution de la longueur des NTC s'amplifie alors que la densité ne diminue que légèrement. Et pour un rapport de débits de 6,3 (fig. 8g), seules des structures très courtes restent visibles et leur densité semble stagner. De la même façon ceci s'explique par l'augmentation de la gravure physique qui empêche la croissance de structures insuffisamment résistantes sans empêcher pour autant la nucléation de structures plus résistantes.

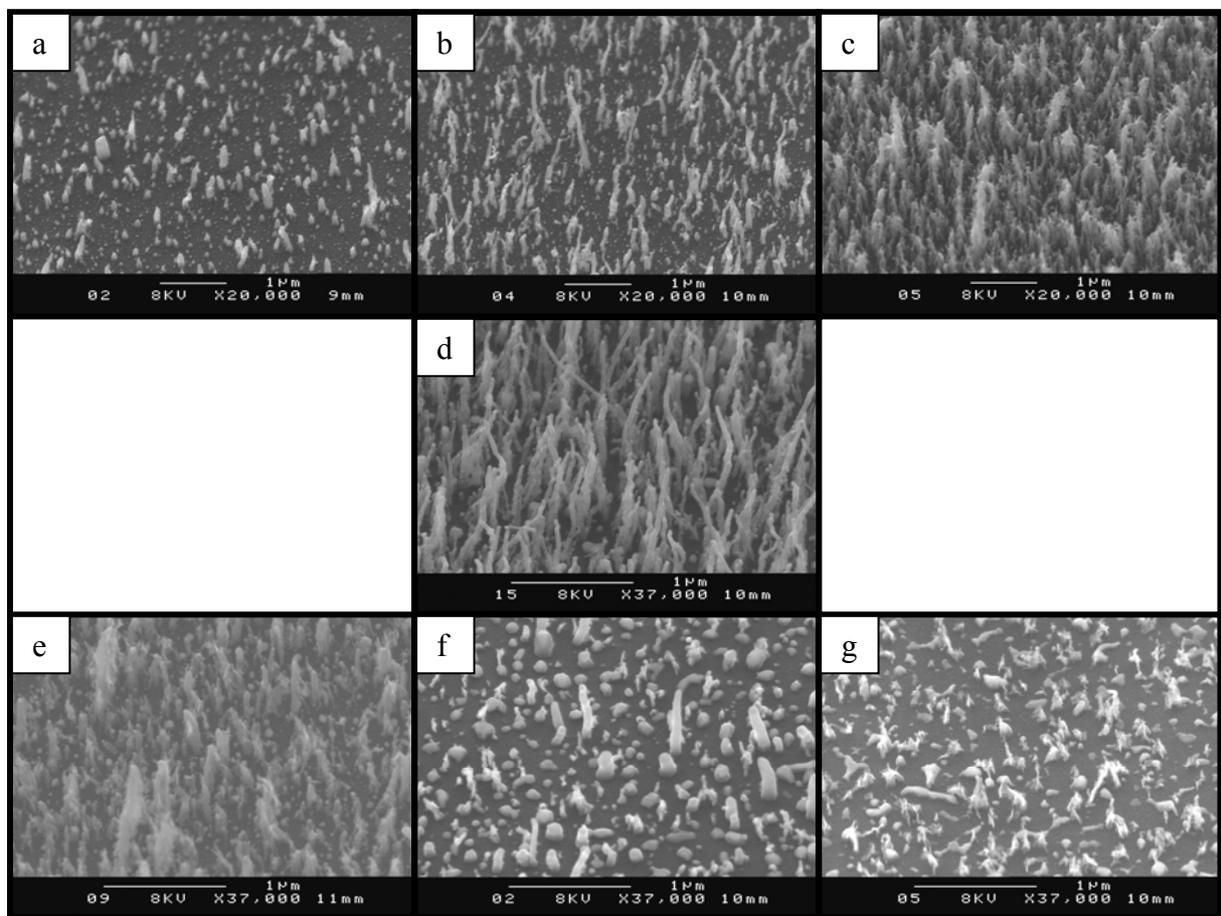


Figure 8 : Images MEB des dépôts réalisés avec les paramètres de dépôt :

$P_{\mu} = 150 \text{ W}$; $V_s = -30 \text{ V}$; $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 4,3$ (a), 4,6 (b), 5 (c), 5,3 (d), 5,6 (e), 6 (f), et 6,3 (g).

Ainsi il apparaît que la synthèse de NTC est très sensible au rapport des débits gazeux, ce qui confirme l'importance de l'équilibre dépôt / gravure pour cette synthèse. En effet une augmentation du taux de carbone déplace cet équilibre vers le dépôt, ce qui aboutit dans un premier temps à la formation de carbone amorphe ou turbostratique autour des NTC, puis si l'augmentation se poursuit, elle entraîne l'empoisonnement des nanoparticules catalytiques

par du carbone amorphe qui limite la nucléation et la croissance des NTC. Alors qu'une augmentation du taux d'ammoniac déplace quant à elle cet équilibre vers la gravure, qui aboutit dans un premier temps à la gravure des NTC les plus fins, puis si l'augmentation se poursuit, finit par empêcher toute croissance.

Finalement l'étude des paramètres de dépôt a donc permis de déterminer les conditions optimales de synthèse de NTC à 520 °C et sous une pression de 1,4 mTorr ($P_{\mu} = 150 \text{ W}$; $V_s = -30 \text{ V}$; $\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5,3$). L'influence de la pression et de la température a ensuite été évaluée par rapport à ce point de fonctionnement.

III.1.2.4. Evaluation de l'influence de la pression.

Comme nous l'avons vu précédemment, afin de bénéficier de l'effet ECR, la pression doit être de l'ordre du mTorr (cf. section II.1.3.1.b). L'évaluation de l'influence de la pression dans les conditions ECR est donc limitée. Un essai a tout de même été réalisé en doublant la pression standard soit $P = 2,8 \text{ mTorr}$. Les images MEB de ce dépôt (fig. 9) montre que cette pression permet la synthèse d'un tapis de NTC de diamètre et de densité comparables à ceux obtenus à pression standard, ces derniers étant déterminés par les nanoparticules catalytiques. Mais il apparaît une certaine inhomogénéité due à des zones où les NTC sont plus courts. Cette inhomogénéité pourrait s'expliquer par un désordre plus important au voisinage de la surface, du à l'augmentation de la densité d'espèces dans le plasma. De plus comme cela a été montré par spectrométrie de masse (cf. section II.3.3.2.b), l'augmentation de la pression induit une augmentation du taux d'ionisation, susceptible de décaler légèrement l'équilibre dépôt / gravure vers la gravure. Ce qui pourrait expliquer pourquoi les NTC sont globalement plus courts qu'à pression standard.

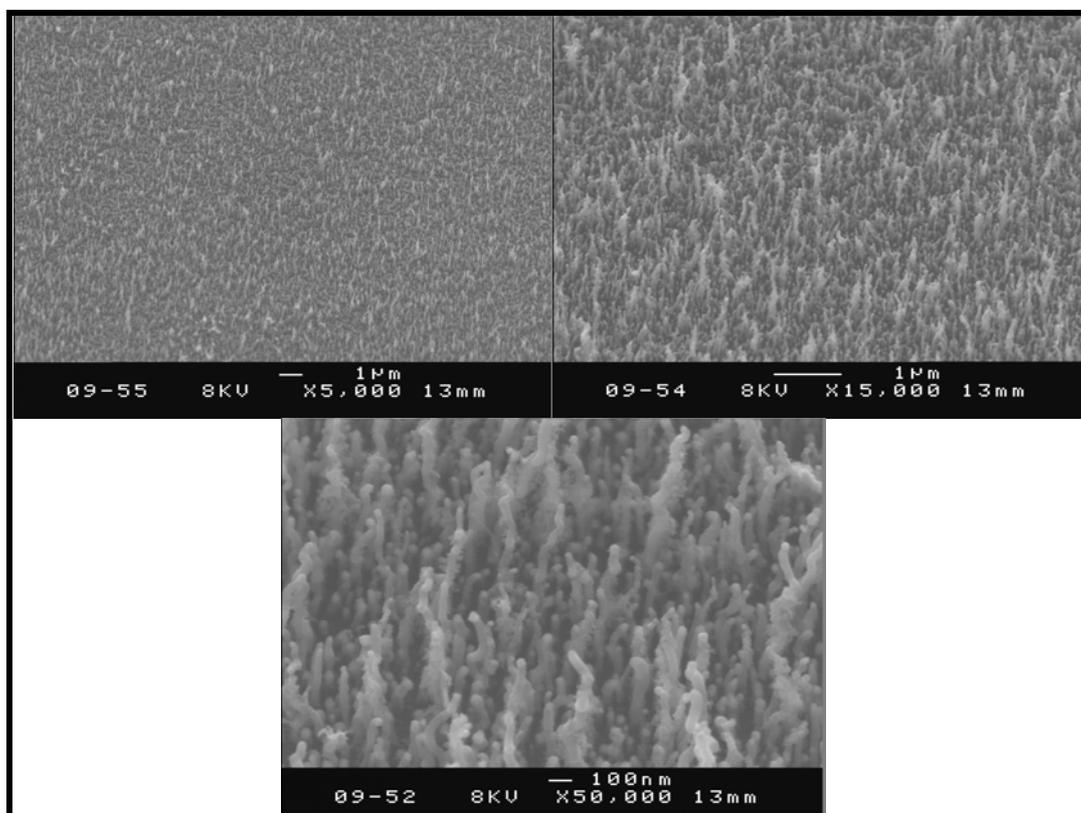


Figure 9 : Images MEB de NTC synthétisés dans les conditions optimales à $P = 2,8 \text{ mTorr}$.

Afin de mieux évaluer l'effet de la pression, un autre essai a été réalisé à 100 mTorr bien que cette pression ne permette pas de bénéficier de l'effet ECR. Les images MEB de ce dépôt (fig. 10) font apparaître un tapis de NTC de diamètre moyen autour de 100 nm et de longueur moyenne d'environ 800 nm, séparés par des nanoparticules, n'ayant pas catalysé de NTC et induisant une certaine inhomogénéité dans leur répartition. La tendance précédente semble donc se confirmer et s'amplifier. Par ailleurs il semble que la densité des nanoparticules ayant ou n'ayant pas donné de NTC soit légèrement plus faible qu'à pression standard et que ces dernières aient un diamètre moyen légèrement plus grand. Il apparaît donc que la restructuration du nickel, pouvant se prolonger après l'allumage du plasma, soit sensible à une augmentation significative de pression. Ainsi la pression apparaît comme un moyen détourné de contrôler la densité des NTC.

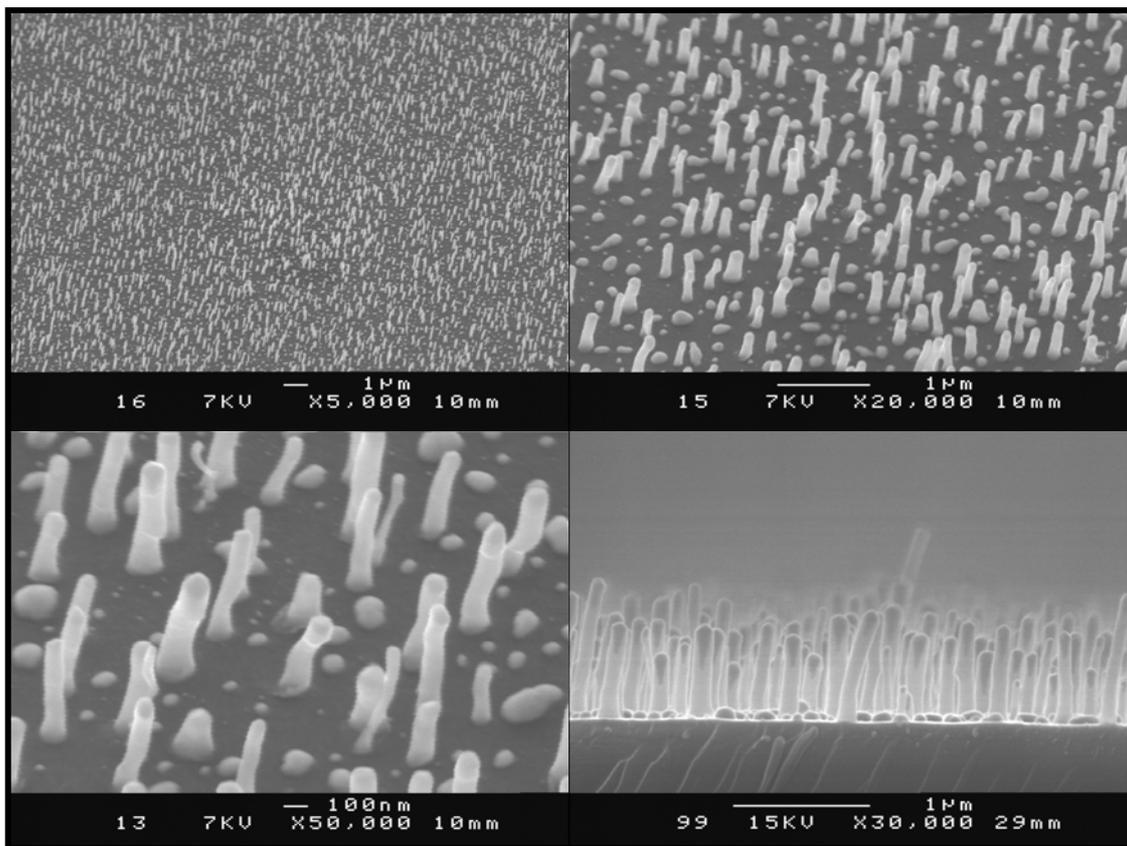


Figure 10 : Images MEB de NTC synthétisés dans les conditions optimales à $P = 100$ mTorr.

III.1.2.5. Evaluation de l'influence de la température.

Afin d'évaluer l'influence de la température de synthèse au niveau du substrat, un essai de synthèse a été réalisé à $T = 450$ °C, c'est-à-dire avec une température de galette de 800 °C (cf. section II.1.3.1.c). Les images MEB de ce dépôt (fig. 11) font apparaître un tapis de NTC de diamètre moyen autour de 60 nm et de longueur moyenne d'environ 800 nm, dispersés et séparés par une majorité de nanoparticules n'ayant pas donné de NTC. Ainsi il apparaît que la diminution de la température du substrat induit une nette diminution du rendement en termes de croissance mais aussi et surtout en termes de nucléation. Or il semble que la restructuration du nickel ne soit quant à elle pas trop influencée par une diminution de température de 70 °C, puisque leur répartition et leur diamètre semblent équivalents à ceux obtenus à température standard. Donc la restructuration du nickel ne semble pas être le facteur limitant induisant une

diminution de rendement suite à la diminution de la température. Ainsi cette diminution de rendement doit plutôt être attribuée à une diminution de la diffusion du carbone dans le nickel, diminuant d'autant le pouvoir catalytique de ce dernier. Malgré tout il faut préciser que tout ceci n'est démontré que pour nos conditions standard. Ainsi la synthèse de tapis denses de NTC à moins de 520 °C n'est pas pour autant exclue. On peut notamment penser qu'avec une augmentation de la polarisation associée ou non à une augmentation de la puissance micro onde, il serait possible de compenser la diminution de l'apport d'énergie thermique au niveau des nanoparticules. Mais cela nécessiterait une étude plus approfondie permettant de vérifier que l'équilibre dépôt / gravure est toujours assuré.

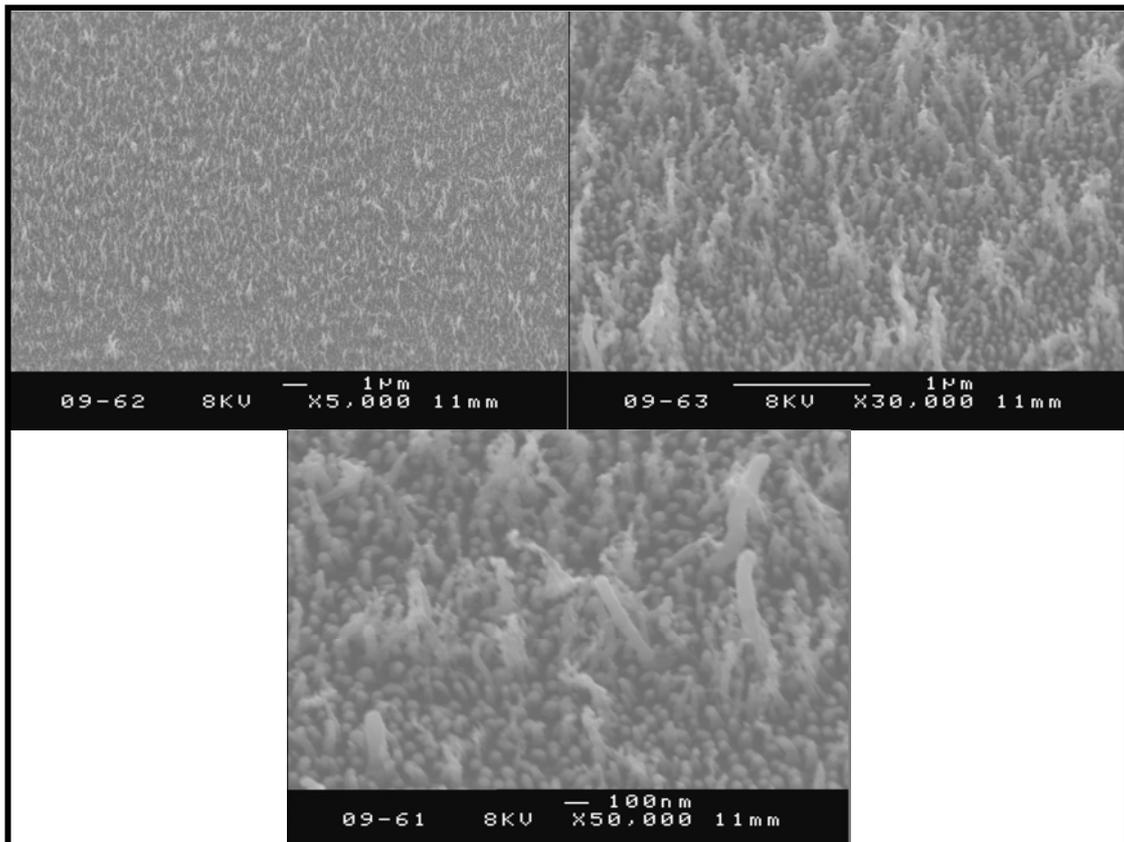


Figure 11 : Images MEB de NTC synthétisés dans les conditions optimales à 450 °C.

III.1.3. Caractérisation des NTC synthétisés au point de fonctionnement.

Les NTC synthétisés dans les conditions optimales déterminées précédemment ont été caractérisés par MET, Raman et XPS.

III.1.3.1. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET).

Les images MET des NTC synthétisés dans les conditions optimales font apparaître des NTC multi parois relativement bien graphitisés (fig. 12c) et non recouverts de carbone amorphe ou turbostratique (fig. 12a et 12b). Le NTC présenté à la figure 12b a un diamètre intérieur d'environ 5 nm et un diamètre extérieur d'environ 60 nm (fig. 12b). Comme la distance entre 2 plans d'atomes dans le graphite est d'environ 0,34 nm, ces dimensions indiquent qu'il est constitué d'environ 80 parois. De plus il apparaît des nanoparticules catalytiques allongées à leur sommet (fig. 12a), ce qui indique un mode de croissance de type "Tip growth". On peut

aussi remarquer que les NTC sont relativement bien alignés mais que les plus grands finissent par se couder alternativement vers la gauche ou la droite de l'image 2D (fig. 12a), ce qui semble favoriser la perte de catalyseur au cœur des NTC à en juger par la présence de nickel au niveau des coudes des NTC.

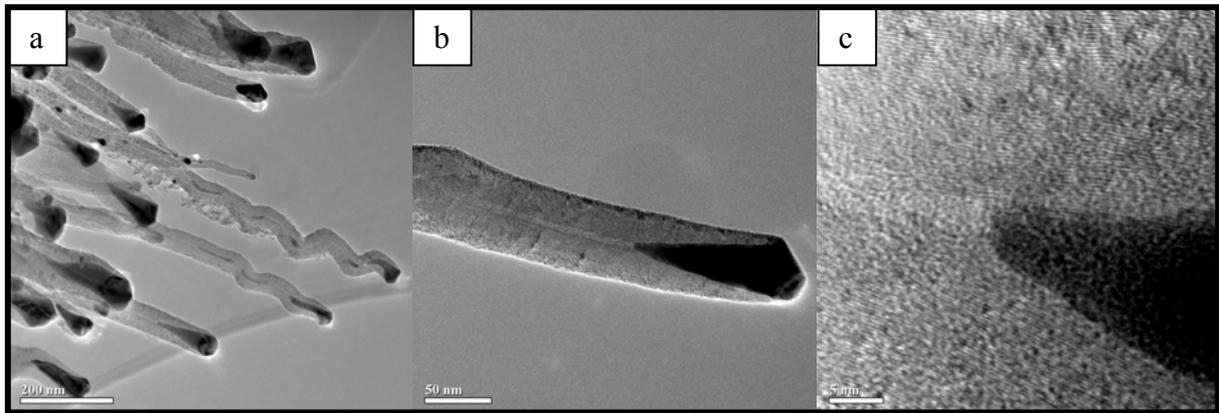


Figure 12 : Images MET des NTC synthétisés au point de fonctionnement.

III.1.3.2. Caractérisation par spectroscopie Raman.

La réponse Raman du tapis de NTC synthétisés au point de fonctionnement fait apparaître deux pics (fig. 13). Un pic vers 1600 cm^{-1} (bande G), qui provient du carbone graphitique en configuration sp^2 , formant les plans de graphite enroulés, qui constituent les parois des NTC. Un pic vers 1300 cm^{-1} , correspondant à la bande D, qui provient du carbone désordonné présent dans la phase amorphe et les défauts des parois des NTC. Le rapport d'intensité des bandes D sur G est environ 1,1. Ainsi en supposant qu'il n'y ait pas de carbone en phase amorphe, la quantité de carbone constitutive des défauts devrait être équivalente et même légèrement supérieure à la quantité de carbone constitutive des parties de paroi bien graphitisées. Or par comparaison avec l'excellente graphitisation des parois des NTC observée par MET, ce rapport semble peu vraisemblable. Ainsi ces résultats semblent indiquer la présence d'une phase de carbone amorphe, qui, n'ayant pas été observée au sommet des NTC, se situe vraisemblablement vers la base du tapis de NTC.

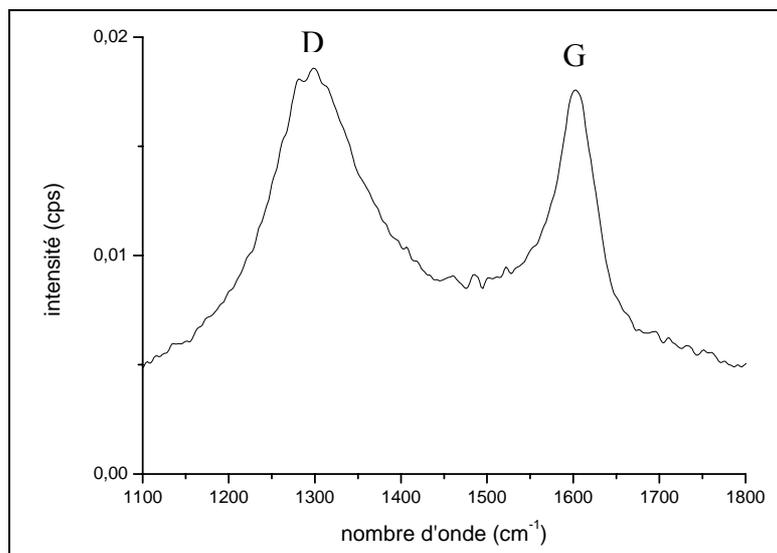


Figure 13 : Spectre Raman obtenu sur le tapis de NTC synthétisé au point de fonctionnement.

III.1.3.3. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Le spectre XPS global obtenu sur le dépôt réalisé au point de fonctionnement (fig. 14) fait apparaître les éléments attendus (C, N, Ni et Ti). Il apparaît aussi une quantité significative d'oxygène, due à la remise à l'air de l'échantillon ainsi que des traces de silicium, provenant sûrement du bas du wafer et amené à la surface lors du clivage de l'échantillon.

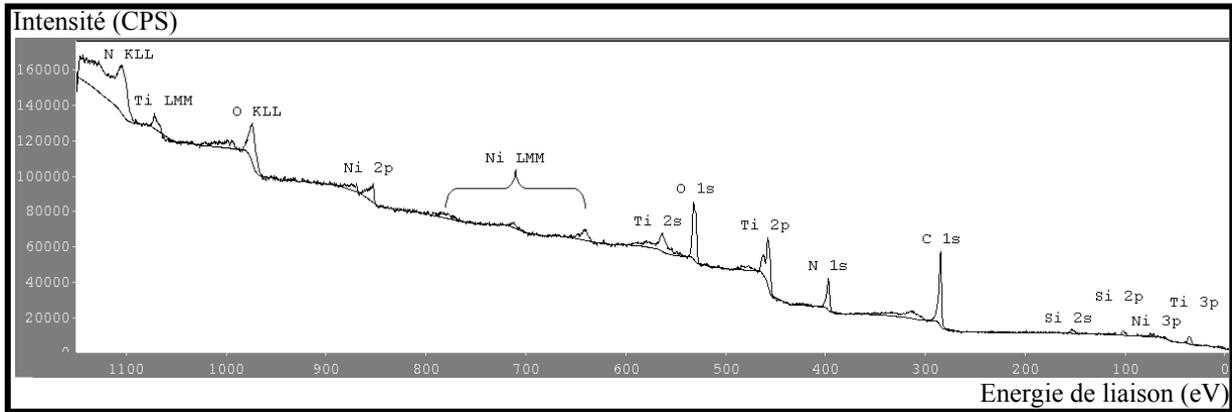


Figure 14 : Spectre XPS global du dépôt réalisé au point de fonctionnement

Les pics C 1s, N 1s, Ti 2p et O 1s ont été étudiés plus finement (fig. 15). La déconvolution du pic C 1s (fig. 15) fait apparaître une composante majoritaire à 284,5 eV, correspondant à du carbone hybridé sp^2 [Bouchet-Fabre04], c'est-à-dire à la fois au carbone amorphe sp^2 et au carbone dans une configuration graphitique (dans un NTC). Une autre composante à 285,5 eV peut correspondre à du carbone amorphe hybridé sp^3 [Mubumbila04] ou à du carbone simplement lié à de l'azote (C-N) [Hellgren04], que l'on retrouve sur la déconvolution du pic N 1s (fig. 16) à 395,9 eV [Jouan93]. Enfin une troisième composante à 286,6 eV correspond à du carbone simplement lié à de l'oxygène (C-O) [Jouan93], sûrement due à la remise à l'air, que l'on retrouve sur la déconvolution du pic O 1s (fig. 18) à 532,3 eV [Jouan93]. Il faut cependant noter qu'il semble y avoir d'autres composantes qui rendent la déconvolution difficile, notamment en raison de la largeur excessive de la composante attribuée à C-O. Par exemple une composante à 287,8 eV pourrait correspondre à du carbone lié à de l'azote avec plus d'une coordination [Hellgren04], puisque celle-ci se retrouve sur la déconvolution du pic N 1s (fig. 16) à 399,1 eV [Hellgren04]. Elle correspond à de l'azote en position pontée entre 2 atomes de carbone dans une structure graphitique avec une configuration similaire à celle de la pyridine. Cet environnement est susceptible de se retrouver au bord de plans graphitiques.

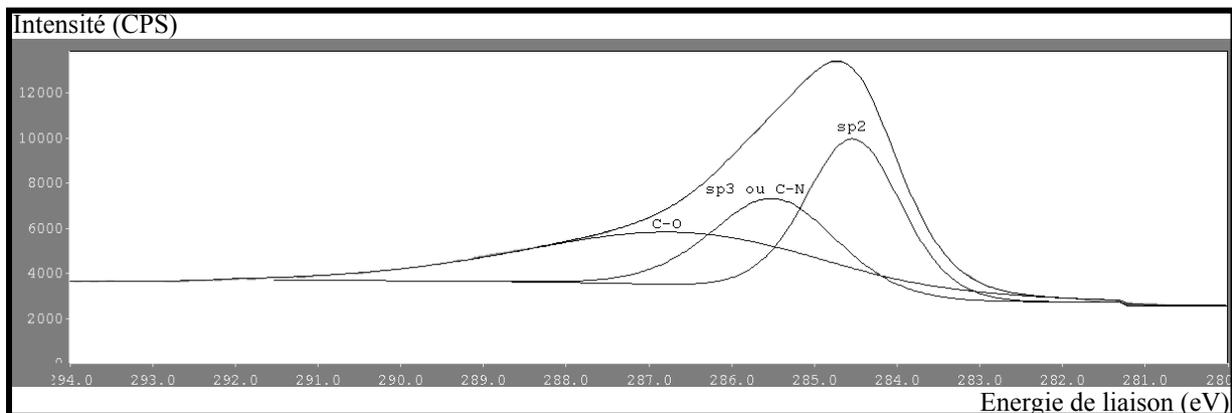


Figure 15 : Déconvolution du pic C 1s.

Par ailleurs la déconvolution de la composante N 1s (fig. 16) fait apparaître deux autres composantes : une à 401 eV, correspondant à de l'azote en substitution du carbone dans une structure graphitique [Hellgren04], l'autre composante, majoritaire, à 397,2 eV, correspondant au TiN [Jouan93], qui se retrouve sur les déconvolutions du Ti 2p 1/2 et 3/2 (fig. 17) respectivement à 461,1 et 455,5 eV [Jouan93]. On peut remarquer que ces 3 composantes attribuées au TiN sont décalées de + 0,5 eV par rapport aux valeurs de référence (respectivement 396,7, 460,6 et 455 eV). Il semblerait donc que le TiN soit entièrement recouvert, même entre les NTC, puisque les électrons à l'origine de ces pics semblent avoir perdu de l'énergie avant de l'atteindre. Ceci semble donc confirmer la présence d'une couche de carbone amorphe à la base des NTC et il apparaît que celle-ci recouvre la totalité du TiN entre les NTC. Cependant le fait que ces pics apparaissent indique que l'épaisseur de cette couche de carbone est inférieure à la profondeur maximale d'analyse par XPS (~ 10 nm).

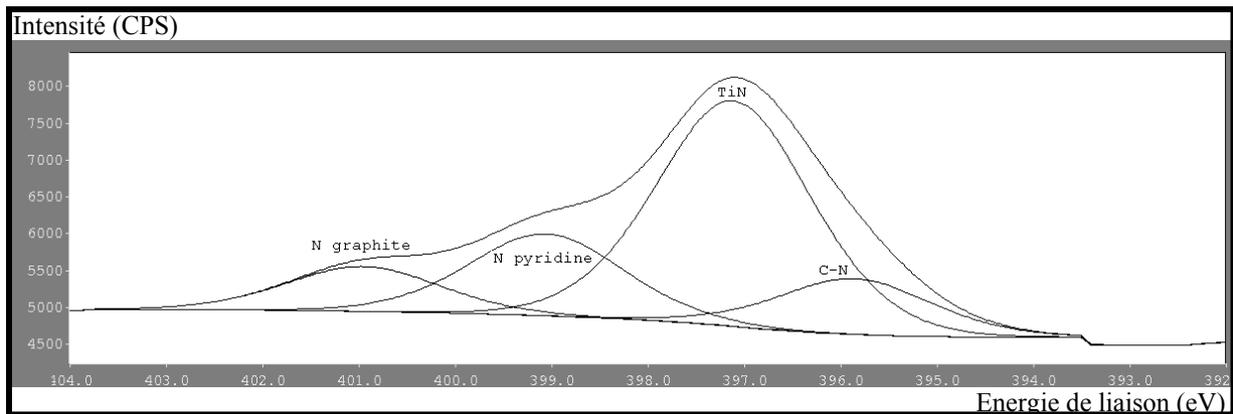


Figure 16 : Déconvolution du pic N 1s.

Enfin les déconvolutions du Ti 2p 1/2 et 3/2 (fig. 17) font apparaître une composante, respectivement à 463,5 et 458,1 eV, correspondant au TiO₂ [Jouan93], qui se retrouve sur la déconvolution du O 1s (fig. 18) à 529,9 eV [Jouan93]. Ainsi, comme le TiN utilisé contient généralement du TiO₂ [Chappé07], l'hypothèse précédente semble être confirmée, puisque ces 3 composantes du TiO₂ sont aussi décalées de + 0,5 eV par rapport aux valeurs de référence (respectivement 463, 457,6 et 529,4 eV). On peut par ailleurs remarquer que les pics Ti 2p et O 1s semblent avoir d'autres composantes, notamment en raison du léger écart entre le fit et le spectre mesuré, qui correspondent probablement aux différents oxydes TiO_x.

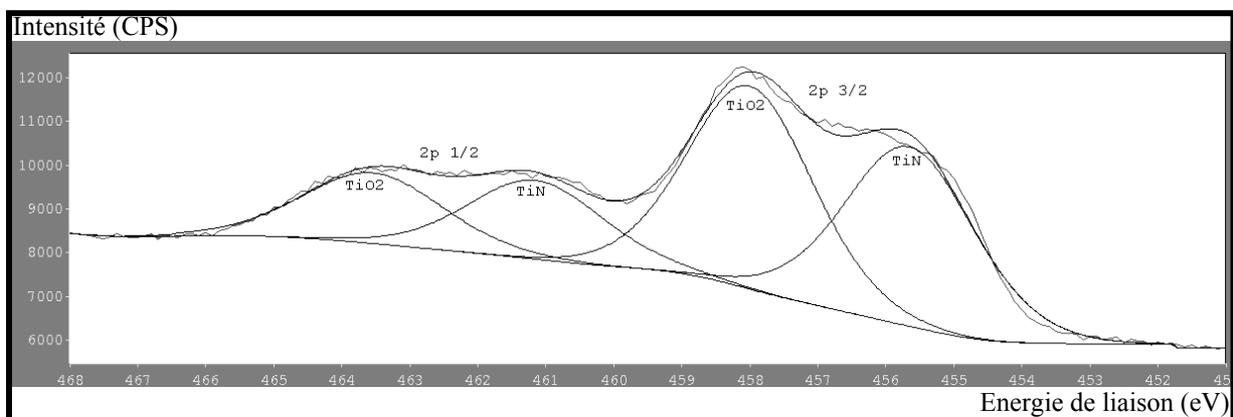


Figure 17 : Déconvolution des pics Ti 2p 1/2 et 3/2.

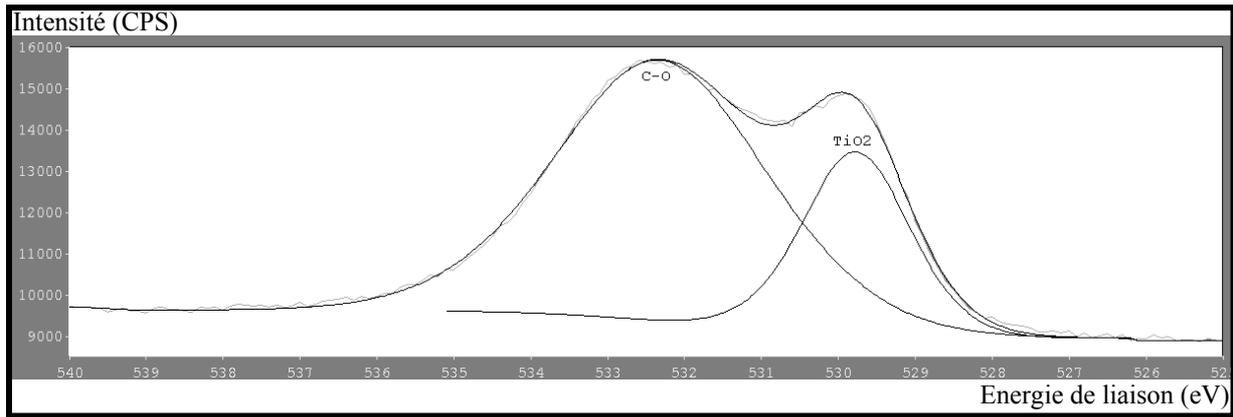


Figure 18 : Déconvolution du pic O 1s.

Ainsi cette analyse XPS montre finalement d'une part, la présence d'azote et d'oxygène au sein des NTC, résultat similaire à celui obtenu par Aurélien Gohier pour ses conditions expérimentales [Gohier07(3)] et d'autre part, que la couche de carbone amorphe présente entre les NTC a une épaisseur inférieure à 10 nm.

III.1.4. Définition des conditions standard de synthèse de NTC.

Finalement la recherche du point de fonctionnement a permis de définir les conditions optimales de synthèse de NTC par ECR-PECVD en remplaçant la grille d'extraction par une polarisation du porte-substrat. Ces conditions seront désormais appelées conditions standard de synthèse de NTC, elles sont rappelées dans le tableau 2.

P_{μ}	V_s	$\Phi_{NH_3}/\Phi_{C_2H_2}$	P	T	t
150 W	- 30 V	5,3	1,4 mTorr	520 °C	1 h

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des conditions standard de synthèse de NTC par ECR-PECVD.

III.2. Synthèse de NTC sur différents substrats.

Une fois les paramètres de dépôt optimisés, des synthèses de NTC ont été réalisées sur différents substrats, d'une part afin de vérifier l'influence éventuelle du substrat sur la synthèse de NTC, et d'autre part afin de synthétiser des NTC sur des substrats spécifiques utilisés pour les différentes applications des NTC étudiées lors de ce travail de thèse et présentées au chapitre IV. Les substrats utilisés ici sont pour la plupart des substrats de silicium, pour la compatibilité avec la microélectronique, recouverts de différentes couches minces (TiN, a-C ou SiO₂), jouant le rôle de barrière à la diffusion du catalyseur dans le silicium. Une synthèse de NTC a aussi été réalisée sur saphir, qui comme cela sera montré, à l'intérêt de ne pas nécessiter de barrière de diffusion. Des observations MEB ont été réalisées sur tous ces substrats. Les observations au MET ainsi que les caractérisations Raman ont été réservées aux substrats destinés à l'étude des applications des NTC, c'est-à-dire TiN/Si pour les applications thermiques (cf. section IV.3) et a-C/Si pour les applications électroniques destinées à la réalisation de biocapteurs électrochimiques (cf. section IV.2).

III.2.1. Synthèse de NTC sur un substrat de TiN/Si.

La synthèse de NTC sur un substrat de TiN/Si a été étudiée dans le cadre du projet ANR « Nanothermic » visant à exploiter les propriétés thermiques des NTC pour la réalisation d'évacuateurs thermiques (cf. section IV.3). Pour cela deux méthodes de préparation du catalyseur ont été étudiées : d'une part la PVD et d'autre part l'électrochimie. Pour l'électrochimie, la couche barrière de TiN joue aussi le rôle de couche conductrice permettant le dépôt par voie électrochimique.

III.2.1.1. Synthèse de NTC à partir de nickel préparé par PVD sur TiN/Si.

Comme cela avait été montré à la section III.1.1, l'inconvénient du nickel préparé par PVD fourni par ST-microelectronics est dû à la fluctuation de la densité et du diamètre des nanoparticules liée à une fluctuation de l'épaisseur initiale de la couche mince sur l'ensemble du wafer. Ainsi pour ce type de catalyseur, il est préférable de réaliser directement le dépôt de la couche mince de nickel sur chaque échantillon afin de s'affranchir du problème d'inhomogénéité de l'épaisseur sur un wafer entier, d'autant plus que ce dépôt de nickel par PVD peut se faire directement dans le réacteur ECR juste avant la synthèse de NTC (cf. section II.1.3.2.a). Les conditions optimales pour ce type de dépôt ont déjà été déterminées lors de la thèse d'Aurélien Gohier pour la synthèse de NTC à peu de parois [Gohier07(3)] [Gohier07(1)] [Gohier08]. Ainsi seul restait à déterminer le temps de dépôt correspondant à l'épaisseur optimale, permettant la formation de nanoparticules suffisamment denses et susceptibles de catalyser la synthèse de NTC multi parois, c'est-à-dire de diamètre d'au moins quelques dizaines de nanomètres. Pour ce faire la dépendance de l'épaisseur initiale de la couche mince en fonction du temps de dépôt a donc été étalonné (fig. 19). La mesure des épaisseurs s'est faite par XPS selon la méthode présentée au chapitre II (cf. section II.2.4.), en deça de 10 nm, et par profilométrie au-delà de 10 nm d'épaisseur (cf. section II.2.5.). Cet étalonnage permet notamment de vérifier que cette dépendance est bien linéaire, ce qui permet d'accéder facilement à l'épaisseur correspondant à n'importe quel temps de dépôt. Le diamètre et la densité des nanoparticules obtenues ont ensuite été déterminés en fonction de l'épaisseur initiale de la couche mince de nickel (fig. 20). Il apparaît alors que la taille des nanoparticules et leur densité sont quasiment linéaires avec l'épaisseur de la couche mince, conformément à la littérature [Chhowalla01] [Shin04].

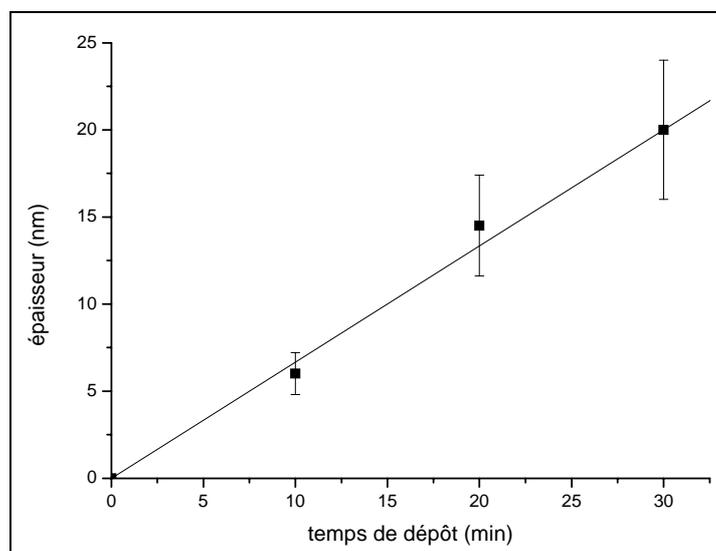


Figure 19 : Epaisseur de la couche mince de nickel en fonction du temps de dépôt par PVD.

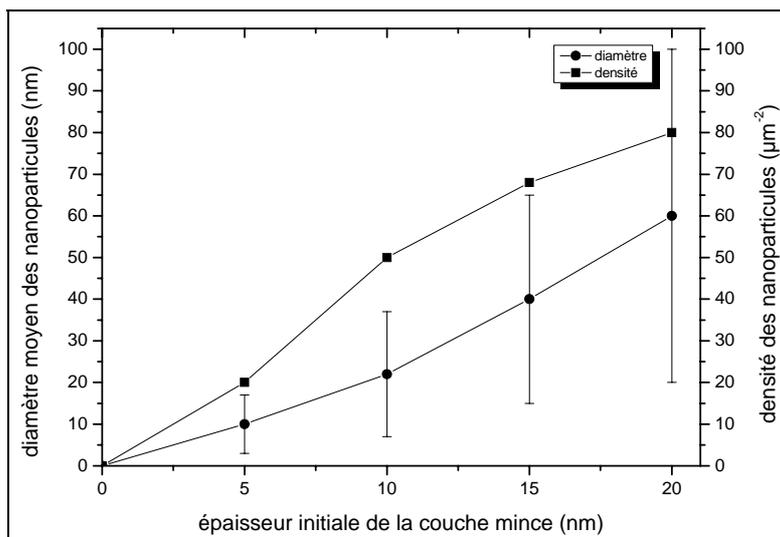


Figure 20 : Diamètre moyen et densité des nanoparticules en fonction de l'épaisseur initiale de la couche mince de nickel (les barres d'erreurs correspondent à la dispersion en diamètre des nanoparticules).

Néanmoins, nous avons observé que toutes les particules ne donnaient pas nécessairement de nanotubes. Nous avons donc essayé d'optimiser l'épaisseur initiale permettant la synthèse de tapis denses de NTC multi parois. Ces essais de synthèse de NTC ont été réalisés dans les conditions standard sur des nanoparticules formées à partir d'une couche mince de différentes épaisseurs. Les images MEB du dépôt réalisé sur du nickel de 5 nm d'épaisseur initiale (fig. 21a) ne font apparaître que des structures coniques très courtes (< 150 nm), de diamètre d'environ 10 nm au sommet et peu denses (une dizaine de structures par μm^2). Il apparaît donc que dans ce cas les nanoparticules sont trop petites (~ 10 nm) pour permettre la croissance de NTC dans nos conditions plasma. En effet il a déjà été montré par Aurélien Gohier que l'utilisation de H_2 au lieu de NH_3 était nécessaire à la synthèse de NTC à peu de parois car ces derniers sont insuffisamment résistants à la gravure ionique due aux ions issus de l'ammoniac. Avec une épaisseur initiale de 10 nm (fig. 21b), on obtient quelques NTC dispersés au milieu de structures coniques plus longues (jusqu'à 400 nm), larges (~ 20 nm) et denses (~ 20 NTC ou structures par μm^2) que précédemment. Ainsi une épaisseur de 10 nm et un diamètre moyen des nanoparticules d'environ 20 nm semblent être les seuils pour la synthèse de NTC dans nos conditions plasma. Lorsque l'épaisseur augmente jusqu'à 15 nm (fig. 21c), les structures coniques disparaissent et on n'obtient plus que des NTC. Ces derniers étant plus longs (~ 1 μm), et plus denses (~ 30 NTC/ μm^2) que les structures observées précédemment. Leur diamètre va quant à lui de 10 à 60 nm environ. Il peut alors paraître étonnant d'obtenir des NTC d'une dizaine de nanomètres de diamètre, alors que nous venons de voir que des nanoparticules de 10 nm de diamètre ne permettaient pas la synthèse de NTC. Ceci peut s'expliquer par l'effet d'ombrage des NTC susceptible de protéger les plus petits NTC du bombardement ionique, sans pour autant stopper leur approvisionnement en carbone. En effet ce dernier étant principalement assuré par des espèces neutres, il ne se fait pas de façon unidirectionnelle et ce contrairement au bombardement ionique. Enfin en augmentant encore plus cette épaisseur jusqu'à 20 nm (fig. 21d), on obtient des NTC encore plus denses (~ 40 NTC/ μm^2) et légèrement plus longs (~ 1 à 2 μm) et plus larges (~ 20 à 80 nm).

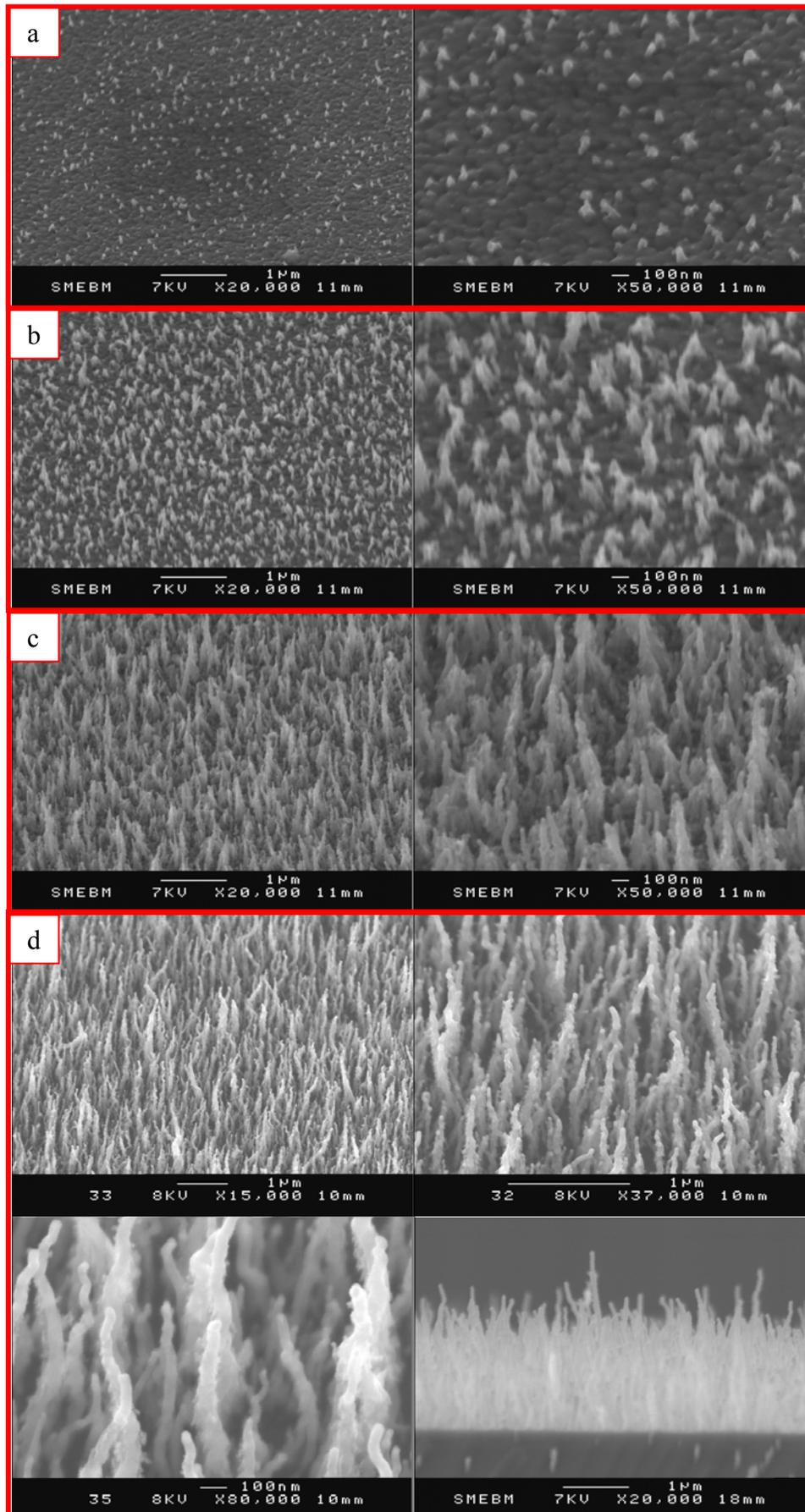


Figure 21 : Images MEB des essais de synthèse de NTC réalisés dans les conditions standard avec une épaisseur initiale de la couche mince de nickel de 5 nm (a), 10 nm (b), 15 nm (c) et 20 nm (d).

Ainsi il apparaît globalement que l'augmentation de l'épaisseur initiale de la couche mince de nickel induit une augmentation de la densité et du diamètre des NTC ou des structures coniques, due à l'augmentation du diamètre et de la densité des nanoparticules de nickel ainsi formées. Finalement une épaisseur initiale de 20 nm obtenue avec un temps de dépôt de 30 minutes semble donc la mieux adaptée à la synthèse de tapis de NTC multi parois denses.

Afin de mieux analyser l'effet de l'épaisseur du catalyseur sur la taille, la densité et la longueur des NTC et mieux expliciter leur croissance, des analyses MEB et MET ont été conduites. Primo les nanoparticules de nickel obtenues avec l'épaisseur optimale de 20 nm ont été observées au MEB (fig. 22). Leur diamètre varie de 20 à 100 nm environ. Cette dispersion en taille est due à l'étape de restructuration nécessaire à la formation des nanoparticules et induit la dispersion en taille des NTC observée. Ce qui constitue l'un des inconvénients de cette méthode de préparation du catalyseur. On peut par ailleurs remarquer que, bien que le diamètre des nanoparticules détermine le diamètre des NTC qu'elles catalysent, le diamètre moyen des nanoparticules (~ 50 nm) est légèrement supérieur à celui des NTC qu'elles ont catalysé (~ 40 nm). Cette légère différence sera explicitée par l'étude des mécanismes de croissance (cf. section III.4). Quant à la densité, il apparaît que celle des nanoparticules (~ 80 nanoparticules par μm^2) soit supérieure à celle du tapis de NTC (~ 40 NTC/ μm^2) qu'elles ont catalysé. Ainsi il semblerait qu'à partir d'une certaine densité, l'effet d'ombrage des NTC empêche une partie des nanoparticules voisines de catalyser un nouveau nanotube en stoppant leur approvisionnement en carbone avant leur sursaturation. Ce phénomène limite donc la densité de NTC pouvant être obtenue par cette méthode. Malgré ces inconvénients, la PVD offre l'avantage de pouvoir être utilisé sur tout substrat, conducteur ou non et peut se faire directement dans le réacteur ECR avant chaque synthèse, évitant ainsi la remise à l'air des nanoparticules, ce qui est susceptible de les oxyder.

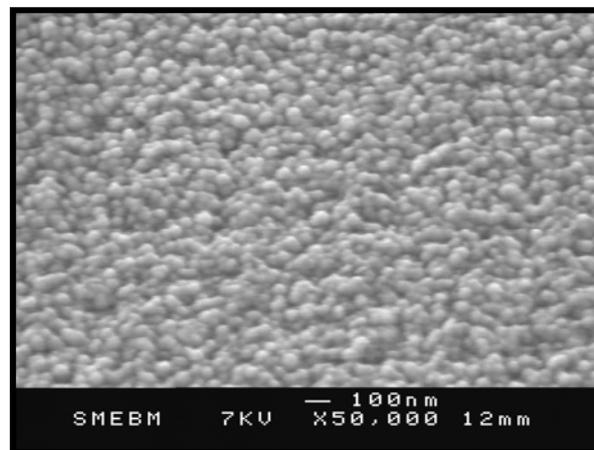


Figure 22 : Image MEB des nanoparticules de nickel, obtenues après un recuit de 20 min à 520 °C d'une couche mince de 20 nm d'épaisseur initiale, préalablement déposée par PVD pendant 30 min sur un substrat de TiN/Si.

Secundo les NTC synthétisés dans les conditions standard à partir d'une couche mince de nickel de 20 nm d'épaisseur ont été observés au MET (fig. 23). Ces images MET font apparaître un tapis de NTC alignés aux contours bien définis sans gros défauts apparents (fig. 23a). Leur cœur creux (fig. 23b) ainsi que leurs parois bien cristallisées (fig. 23d) confirment qu'il s'agit bien de nanotubes. On constate la présence de nanoparticules de nickel à leur sommet, indiquant un mode de croissance de type "Tip growth". Ces nanoparticules ont une forme allongée conique et semblent être parfaitement cristallisées à en juger par l'excellente définition du cliché de nano diffraction électronique réalisé sur une de ces nanoparticules (fig. 23c). Sur ce cliché sont aussi visibles deux tâches allongées et symétriques, les plus proches

du centre du cliché, formées par la diffraction des électrons sur les parois des NTC. L'inverse de la distance entre ces tâches et le centre du cliché permet de vérifier la distance entre les différentes parois d'un NTC ($\sim 0,34$ nm). Enfin il apparaît qu'une couche de carbone, d'environ 2 à 3 nm d'épaisseur, semble recouvrir totalement la nanoparticule de nickel (fig. 23e). A priori la formation de cette couche de carbone sur la nanoparticule devrait être postérieure à l'arrêt du plasma, car dans le cas contraire celle-ci stopperait l'approvisionnement en carbone de la nanoparticule et donc la croissance du NTC. En effet tant que le plasma est allumé, le bombardement ionique, assuré par les ions issus du NH_3 , grave en permanence toute couche de carbone pouvant se former sur les nanoparticules. Ainsi au moment de l'arrêt du plasma, la gravure ionique est stoppée instantanément alors que les nanoparticules sont toujours en sursaturation en carbone. Le phénomène d'extrusion du carbone des nanoparticules peut donc se prolonger pendant quelques instants après l'arrêt du plasma et aboutir à la formation de cette couche de carbone qui ne peut plus être gravée. Le retour à la température ambiante de l'échantillon contribue aussi à ce phénomène d'exodiffusion du carbone et à la formation de cette couche de carbone.

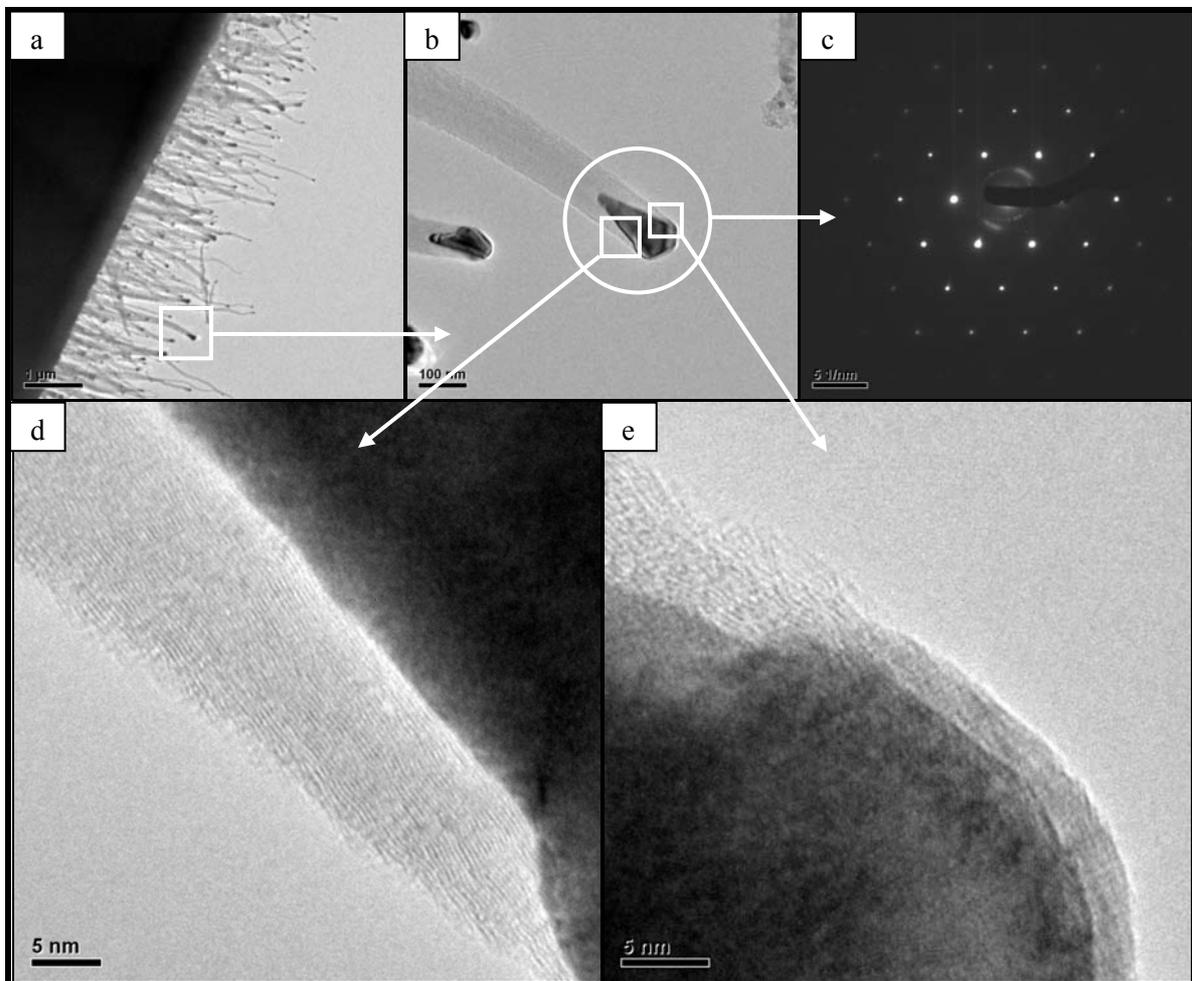


Figure 23 : Images MET de NTC synthétisés dans les conditions standard à partir de nickel préparé par PVD sur un substrat de TiN/Si et cliché de diffraction électronique réalisé sur une nanoparticule catalytique de nickel (c).

III.2.1.2. Synthèse de NTC à partir de nickel électrodéposé sur TiN/Si.

Le dépôt par voie électrochimique de nanoparticules de nickel sur la surface du TiN se fait selon le protocole présenté au chapitre II en configuration verticale (cf. section II.1.3.2.c). Les paramètres utilisés sont rappelés dans le tableau 3.

Solution électrolytique	Potentiel	Temps de dépôt	Distance entre les électrodes
NiSO ₄ (15 g/L) + H ₃ BO ₃ (15 g/L) pH = 4	-1 V	5 s	1 cm

Tableau 3 : Paramètres utilisés pour le dépôt de nanoparticules de nickel par voie électrochimique.

La figure 24 présente les nanoparticules obtenues avec les paramètres optimaux. Ces nanoparticules sont uniformément réparties sur la surface du TiN avec une densité d'environ 80 nanoparticules par μm^2 et ont un diamètre relativement homogène d'environ 60 à 90 nm. On remarque alors que, contrairement à la PVD, l'électrochimie permet d'obtenir une faible dispersion en taille des nanoparticules. Néanmoins cette méthode de préparation du catalyseur est moins versatile puisqu'elle nécessite des substrats conducteurs.

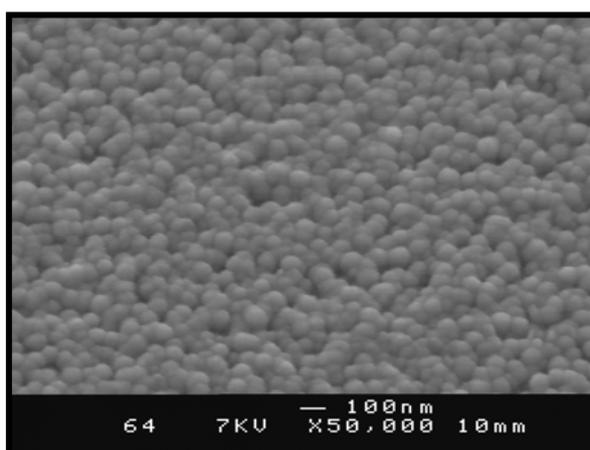


Figure 24 : Image MEB des nanoparticules de nickel, déposées par voie électrochimique sur un substrat de TiN/Si.

De plus, la figure 25 montre que les NTC synthétisés à partir de ce catalyseur sont plus uniformément dimensionnés que ceux obtenus avec le catalyseur préparé par PVD (fig. 21d). En effet leur diamètre ne varie plus qu'entre 50 et 80 nm environ. Comme précédemment on remarque que le diamètre moyen du sommet des NTC (~ 65 nm) est légèrement inférieur à celui des nanoparticules (~ 75 nm) qui les ont catalysés (cf. section III.4). Leur longueur est équivalente à celle obtenue à partir de nickel préparé par PVD (~ 1 à $1,5 \mu\text{m}$). Quant à leur densité, le même phénomène que précédemment est observé. En effet il semblerait qu'environ une nanoparticule sur deux ait catalysé un NTC pour obtenir une densité environ deux fois plus faible (~ 40 NTC/ μm^2).

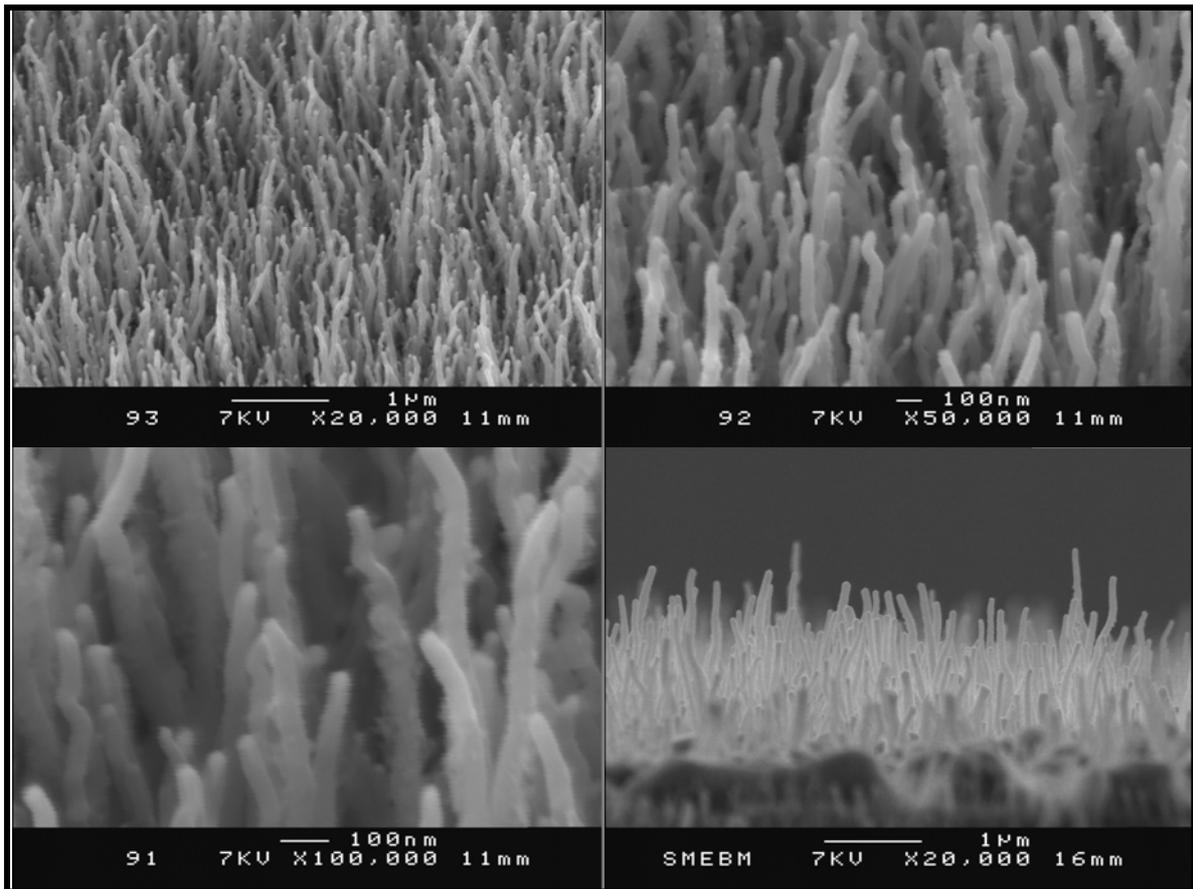


Figure 25 : Images MEB de NTC synthétisés dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de TiN/Si.

Les images MET des NTC synthétisés à partir de nickel électrodéposé sur TiN/Si (fig. 26) font apparaître des NTC au contour et au cœur bien définis ne laissant pas entrevoir de défauts apparents (fig. 26b). En regardant de plus près, il apparaît tout de même que les parois externes des NTC ne sont pas parfaitement structurées et possèdent quelques petits défauts (fig. 26d). Les parois internes semblent quant à elles très bien structurées (fig. 26d et 26e). Comme dans le cas du catalyseur préparé par PVD, les nanoparticules de nickel ont une forme allongée conique et sont présentes au sommet des NTC, indiquant un mode de croissance de type "Tip growth". De même ces nanoparticules sont aussi recouvertes par une couche de carbone de 2 à 3 nm d'épaisseur (fig. 26c) formées après l'extinction du plasma.

Le cliché de diffraction électronique réalisé au sommet d'un de ces NTC (fig. 26f) fait apparaître des tâches dues à trois contributions mises en évidence par les clichés de nano diffraction électronique. Les tâches formant trois lignes parallèles correspondent à la contribution du nickel (fig. 26g), celui-ci est cristallisé dans une structure cubique. On retrouve les deux tâches allongées symétriques et proches du centre, correspondant à la contribution des parties des parois du tube parallèles au faisceau électronique (fig. 26i). Enfin les tâches formant des hexagones au voisinage du centre, plus visibles sur le cliché de nano diffraction réalisé sur le cœur du NTC (fig. 26h), correspondent à la contribution des parties des parois du NTC non parallèles au faisceau électronique. L'excellente définition des tâches dues aux parois du tube confirme l'excellente graphitisation du NTC observé.

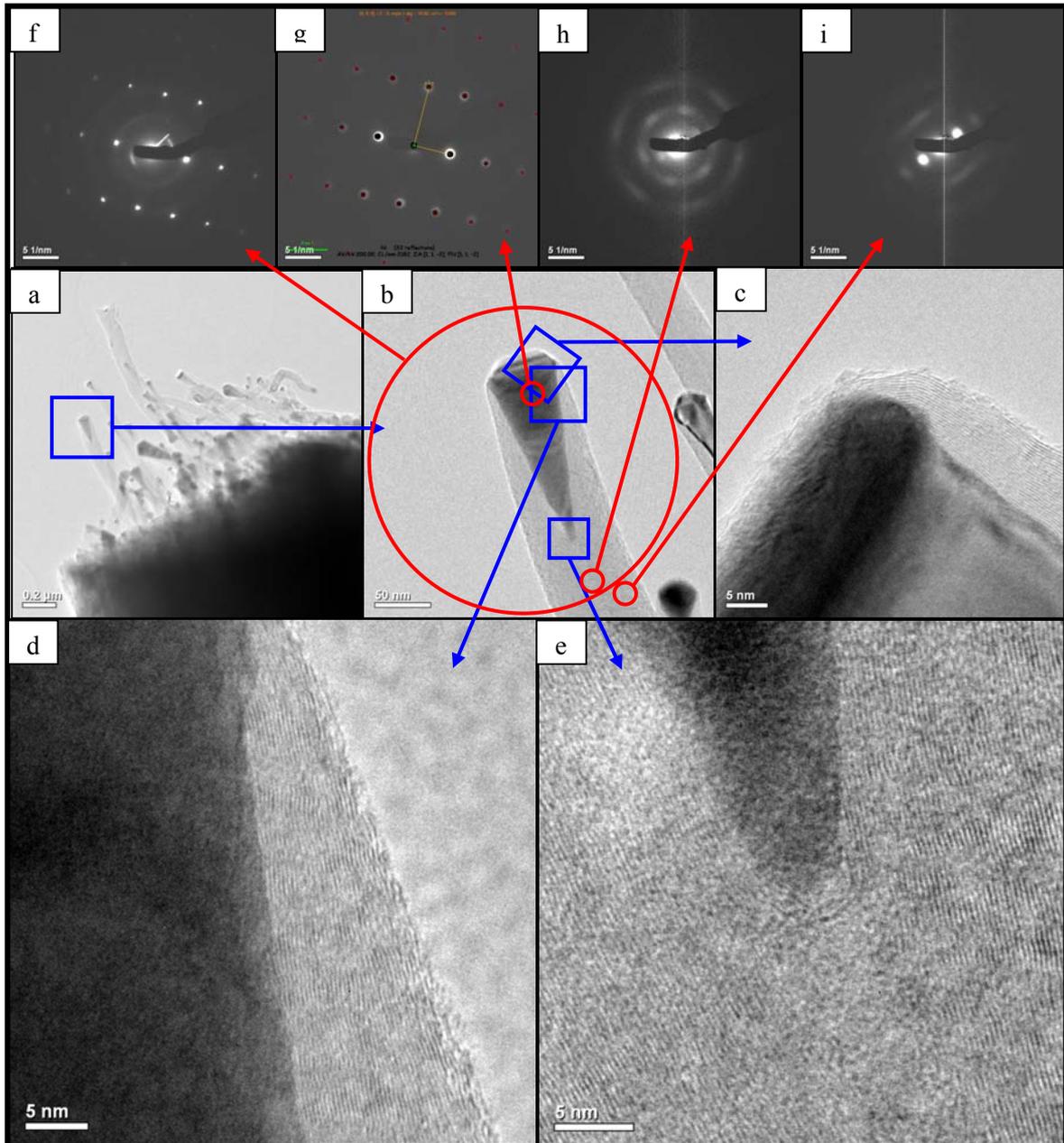


Figure 26 : Images MET (a à e) de NTC synthétisés dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de TiN/Si et clichés de diffraction électronique réalisés au sommet d'un NTC (f), sur la nanoparticule de nickel (g), sur son cœur (h) et sur ses parois (i).

III.2.1.3. Caractérisation Raman des NTC synthétisés sur TiN/Si.

Les réponses Raman des tapis de NTC synthétisés dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé ou préparé par PVD sur TiN/Si (fig. 27) font bien apparaître les deux pics attendus, la bande D à 1300 cm^{-1} provenant du carbone désordonné (carbone amorphe ou défauts dans les NTC) et la bande G à 1600 cm^{-1} provenant du carbone graphitisé. Le rapport des intensités des bandes D sur G apparaît légèrement plus élevé dans le cas du nickel préparé par PVD ($\sim 1,1$) que dans le cas du nickel électrodéposé (~ 1). Il semble donc que le nickel électrodéposé, en plus de permettre un meilleur dimensionnement des NTC, permet aussi d'obtenir des NTC possédant moins de défauts. Par ailleurs dans les deux cas l'importance de la bande D, comparée à l'excellente graphitisation des NTC montrée par l'observation MET,

laisse supposer que, comme nous l'avons montré pour les échantillons fournis par ST-microelectronics (cf. section III.1.), une couche de carbone amorphe est susceptible de se déposer entre les NTC et de participer grandement à la formation de cette bande D. Ainsi dans notre cas un rapport I_D/I_G autour de 1 correspond à une bonne qualité structurale des NTC. Ce résultat est similaire à celui précédemment obtenu par Aurélien Gohier [Gohier09].

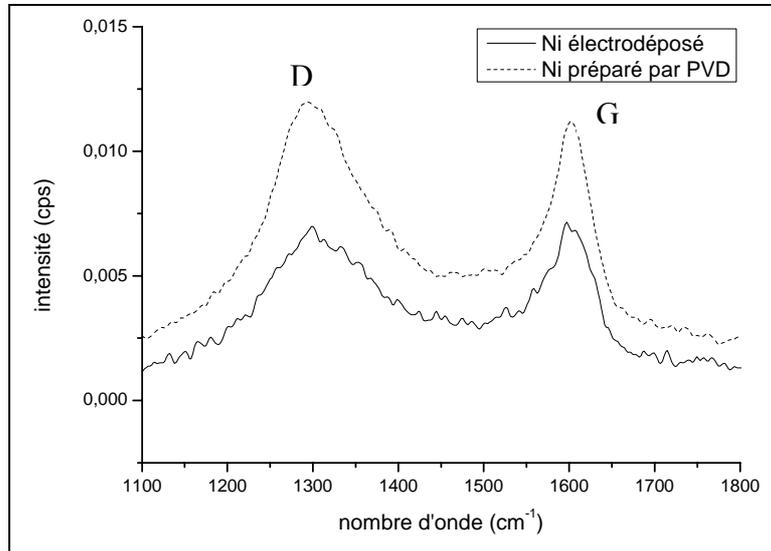


Figure 27 : Spectres Raman obtenus sur les tapis de NTC synthétisés dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé ou préparé par PVD sur TiN/Si.

III.2.2. Synthèse de NTC sur un substrat de a-C/Si.

Les échantillons de a-C/Si ainsi que la préparation des nanoparticules de nickel, faite par voie électrochimique, ont été réalisés par Erwan Luais [Luais08(1)] dans le cadre du projet région « Biocap'Loire » visant à exploiter les propriétés électroniques et le facteur de forme des NTC pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques (cf. section IV.2.). Ces nanoparticules ont un diamètre équivalent à celui obtenu sur TiN/Si (~ 60 à 90 nm) et sont bien séparées et uniformément réparties sur la surface du carbone amorphe avec une densité environ deux fois moindre que celle obtenue sur TiN/Si (~ 40 nanoparticules par μm^2) (fig. 28).

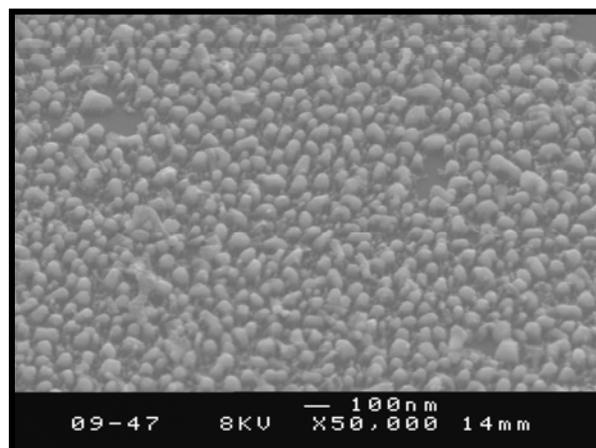


Figure 28 : Image MEB des nanoparticules de nickel, déposées par voie électrochimique sur une couche mince de carbone amorphe sur silicium, utilisées pour la synthèse de NTC [Luais08(1)].

Ainsi le tapis de NTC synthétisé à partir de ce catalyseur est relativement homogène en diamètre (50 à 80 nm) (fig. 29). Leur longueur va de 3 à 4 μm . Leur densité correspond bien à celle des nanoparticules les ayant catalysé ($\sim 40 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$). Ceci semble donc confirmer l'explication de la différence de densité observée précédemment par l'effet d'ombrage, qui ne semble plus opérer à cette densité. Ainsi, comparativement au résultat obtenu sur TiN/Si, il apparaît que la vitesse de croissance soit plus importante sur a-C/Si. Ce résultat laisserait supposer qu'une partie du carbone présent dans la couche de carbone amorphe participe à la synthèse, soit en diffusant dans le catalyseur, accélérant d'autant sa sursaturation en carbone, soit en passant dans le plasma après gravure, augmentant ainsi le taux de carbone. Néanmoins, comme nous l'avons vu à la section III.1.2.3, une faible modification du taux de carbone est susceptible de décaler l'équilibre dépôt/gravure nécessaire à la synthèse de NTC. Il semblerait donc que la première hypothèse doit être privilégiée et que le substrat carboné favorise la synthèse de NTC en participant à l'apport en carbone par le bas, c'est-à-dire sans influencer l'équilibre dépôt / gravure déterminé par les paramètres de dépôt.

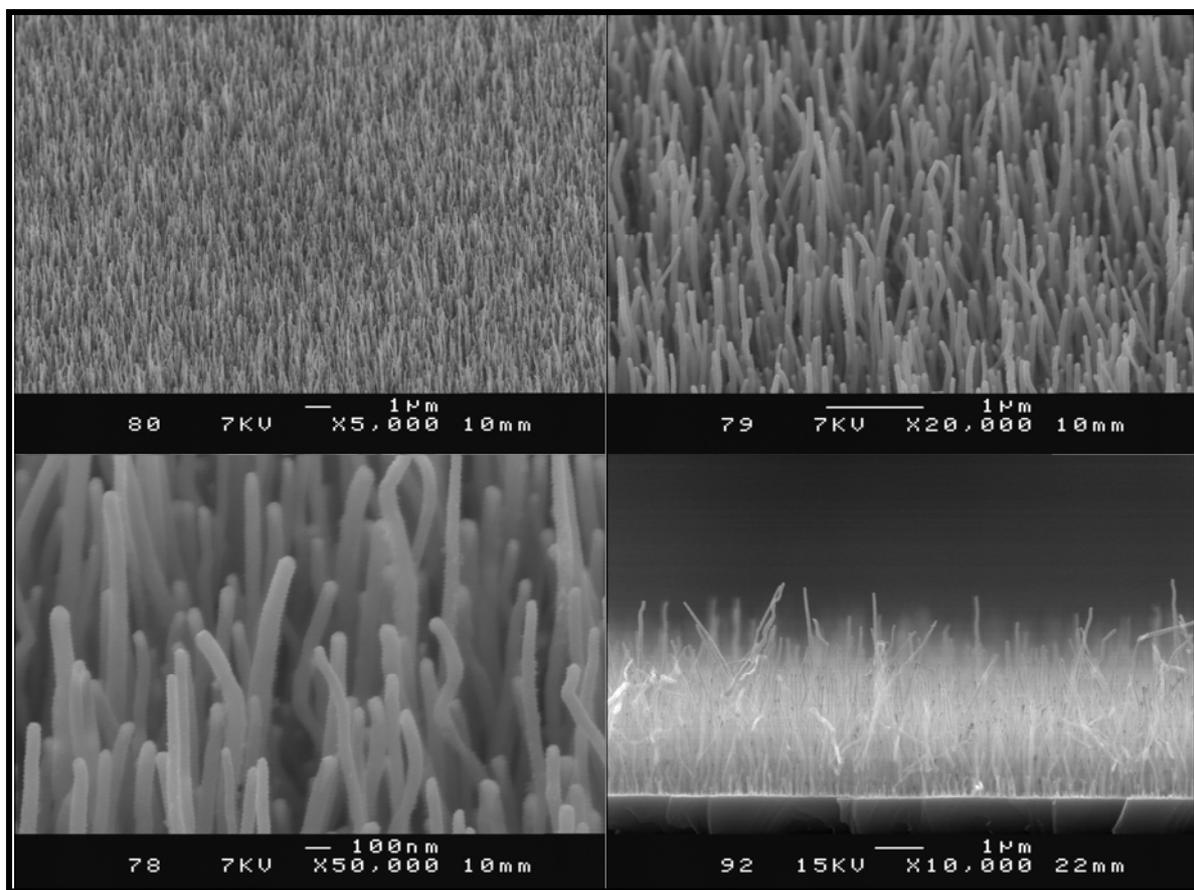


Figure 29 : Images MEB de NTC synthétisés dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de a-C/Si.

Les images MET des NTC synthétisés à partir de nickel électrodéposé sur a-C/Si (fig. 30) font apparaître des NTC au contour et au cœur bien définis (fig. 30a). Des défauts sont tout de même visibles sur les contours des NTC (fig. 30b). Leurs parois internes sont quant à elle très bien graphitisées (fig. 30c). Comme précédemment, les nanoparticules de nickel se retrouvent au sommet des NTC, indiquant un mode de croissance de type "Tip growth", et ont une forme allongée conique.

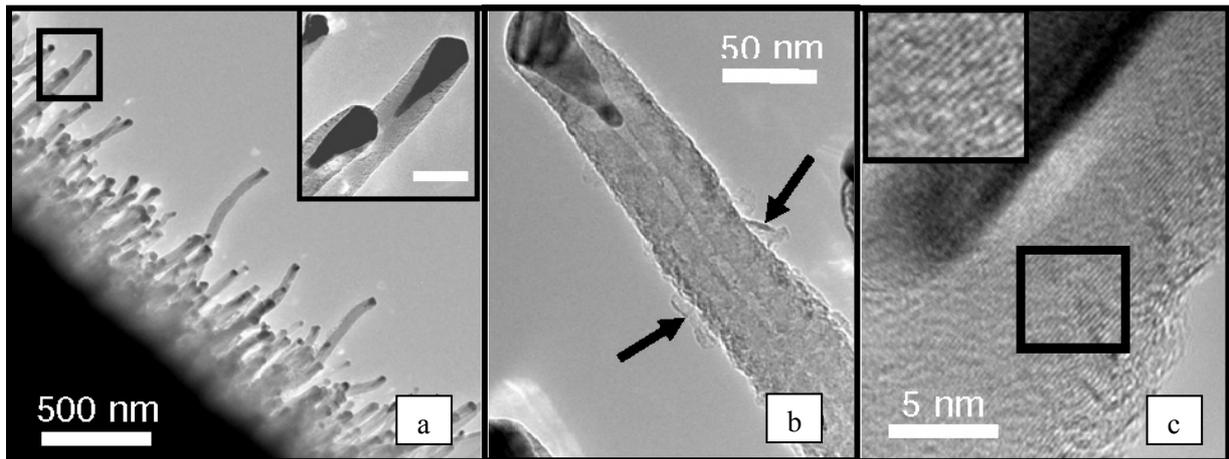


Figure 30 : Images MET de NTC synthétisés dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de a-C/Si [Luais08(1)].

La caractérisation Raman de ce type d'échantillon ne permet pas d'estimer la qualité des NTC par une simple détermination du rapport des intensités entre les bandes D et G. En effet, dans ce cas, la bande D serait principalement due au carbone amorphe de la couche barrière et ne permettrait pas d'estimer la quantité de défauts dans les NTC. Des essais de soustraction de la contribution Raman de cette couche de carbone ont bien été conduits mais ils se sont avérés non concluants quant à l'estimation du rapport des bandes D et G.

III.2.3. Synthèse de NTC sur SiO_2/Si .

La silice étant un diélectrique, la préparation du catalyseur sur un substrat de SiO_2/Si ne peut se faire que par PVD. Le tapis de NTC ainsi obtenu (fig. 31) est comparable à celui obtenu sur TiN/Si à partir de catalyseur préparé par PVD (fig. 21d). On peut cependant noter une légère diminution du diamètre des NTC, se traduisant par un diamètre moyen (~ 40 nm) ainsi qu'une dispersion en taille (de 20 à 50 nm) plus faibles. Ainsi il apparaît que le substrat est susceptible d'influencer la morphologie du tapis de NTC à travers son impact sur le dépôt et la restructuration du catalyseur. En effet d'une part le coefficient de collage du nickel est susceptible de varier selon le matériau sur lequel il est déposé, et d'autre part, l'interaction substrat-catalyseur ainsi que l'état de surface initial du substrat sont susceptibles d'influer sur la restructuration en nanoparticules. Malgré tout il semble que cela n'influence pas significativement la vitesse de croissance puisqu'on retrouve une longueur comparable à celle obtenue sur TiN/Si (de 1 à $1,5\mu\text{m}$).

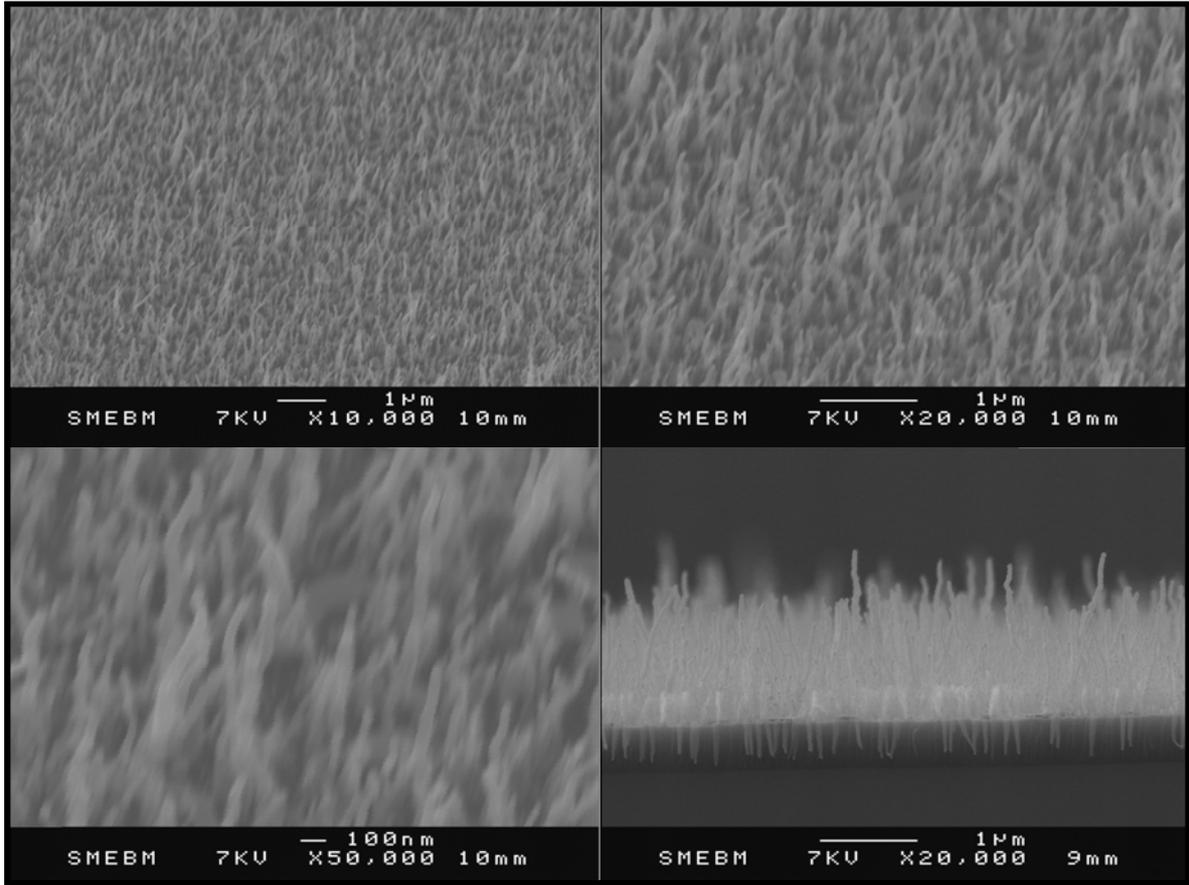


Figure 31 : Images MEB de NTC synthétisés dans les conditions standard à partir de nickel préparé par PVD pendant 30 min sur un substrat de SiO₂/Si.

III.2.4. Synthèse de NTC sur silicium.

Afin de vérifier l'intérêt de la couche barrière à 520 °C, sensée empêcher la diffusion du catalyseur dans le silicium, un essai de synthèse de NTC a été réalisé directement sur silicium sans couche barrière à partir de nickel préparé par PVD. Le résultat obtenu (fig. 32) fait apparaître quelques NTC au milieu de nanoparois recouvrant la totalité de la surface. Ainsi il semble que la majeure partie du catalyseur ait bien diffusé dans le silicium, puisque seules quelques nanoparticules semblent être restées à la surface et avoir catalysé les quelques NTC visibles. L'importance d'une couche barrière pour la synthèse de NTC à 520 °C est donc démontrée. Par ailleurs cet essai montre aussi qu'en absence ou tout du moins en insuffisance de catalyseur, nos conditions standard de synthèse de NTC aboutissent à la formation de nanoparois de carbone sur silicium. La synthèse de nanoparois sans catalyseur sur différents substrats a ensuite été étudiée et sera présentée dans la prochaine section.

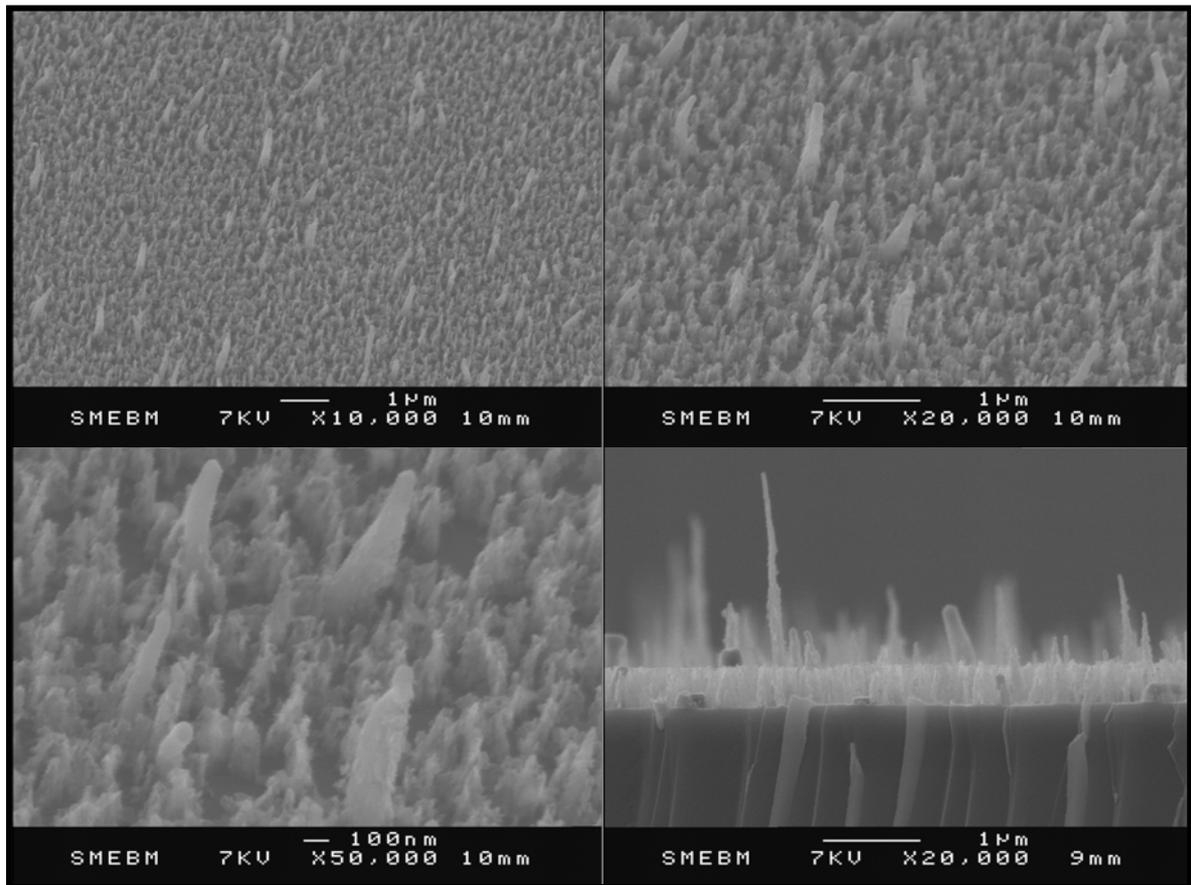


Figure 32 : Images MEB de NTC/nanopores synthétisés dans les conditions standard à partir de nickel préparé par PVD sur un substrat de silicium.

III.2.5. Synthèse de NTC sur saphir (Al_2O_3).

Nous venons de montrer l'intérêt d'une couche barrière pour la synthèse de NTC à 520 °C sur silicium. Mais à priori un substrat suffisamment dense pour ne pas permettre la diffusion du catalyseur à 520 °C ne nécessiterait pas de couche barrière pour la synthèse de NTC. Ainsi un essai de synthèse de NTC a été réalisé sur saphir sans couche barrière et à partir de nickel préparé par PVD. Le résultat obtenu (fig. 33) fait apparaître un tapis de NTC dense et homogène. Leur diamètre va d'environ 30 à 60 nm et leur longueur est approximativement de 1 μm. Il apparaît donc que sur saphir, le catalyseur ne diffuse pas, ou en tout cas pas suffisamment pour l'empêcher de catalyser la synthèse d'un tapis dense de NTC. Finalement tout ceci montre la versatilité de notre procédé de synthèse de NTC sur différents substrats.

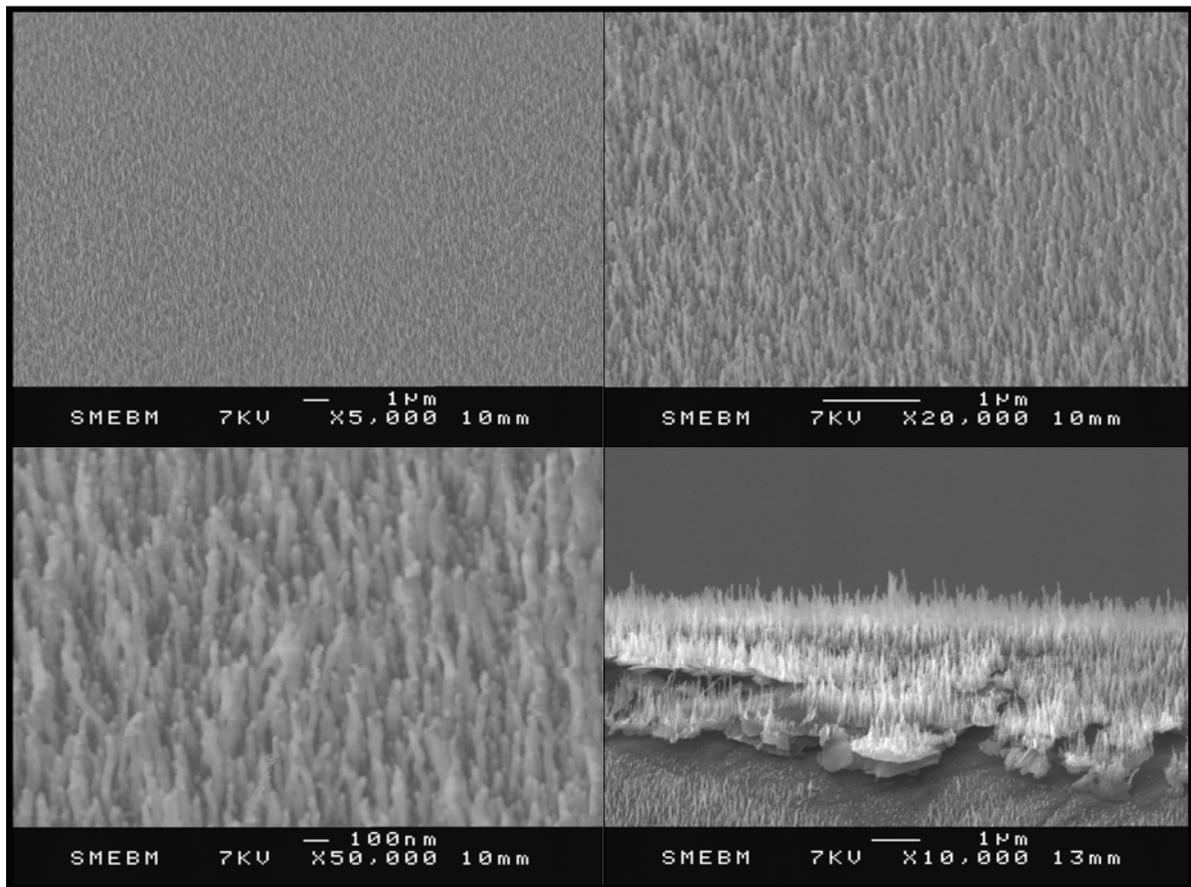


Figure 33 : Images MEB de NTC synthétisés dans les conditions standard à partir de nickel préparé par PVD sur un substrat de saphir.

III.3. Synthèse de nanoparois de carbone sur différents substrats.

Les nanoparois de carbone, correspondant à des voiles de graphène perpendiculairement orientés par rapport au substrat, possèdent, à l'instar des NTC, des propriétés électroniques et thermiques intéressantes. Leur synthèse a donc été étudiée sur les substrats utilisés pour les projets « Biocap'Loire » (a-C/Si) et « Nanothermic » (TiN/Si) présentés au chapitre IV.

III.3.1. Synthèse de nanoparois sur TiN / Si.

Comme nous l'avons vu sur silicium, les conditions standard de synthèse de NTC sont susceptibles d'induire la formation de nanoparois sans catalyseur (cf. section III.3.4.). Un essai de synthèse de nanoparois dans les conditions standard a donc été réalisé sur un substrat de TiN/Si sans catalyseur. Les images MEB de ce dépôt (fig. 34) font apparaître des nanoparois de carbone perpendiculaires au substrat d'une hauteur homogène d'environ 1 μm. Ces nanoparois semblent avoir une légère orientation préférentielle dans la direction horizontale sur les photos malgré un certain désordre global. Cette légère orientation préférentielle pourrait s'expliquer par une croissance des nanoparois suivant les reliefs de la surface du TiN. L'état de surface de ce dernier devrait donc avoir son importance dans la formation des nanoparois. En effet il avait été montré par M. Dubosc que sur le TiN présent au dessus de la silice dans les wafers fournis par ST-microelectronics, ces conditions standard n'aboutissent pas à la formation de nanoparois [Dubosc07(2)]. Ainsi pour un même matériau,

le TiN, les différences de cristallinité et d'état de surface des films de TiN, induites par les différentes conditions de préparation semblent suffisantes pour conduire ou non à la formation de nanoparois.

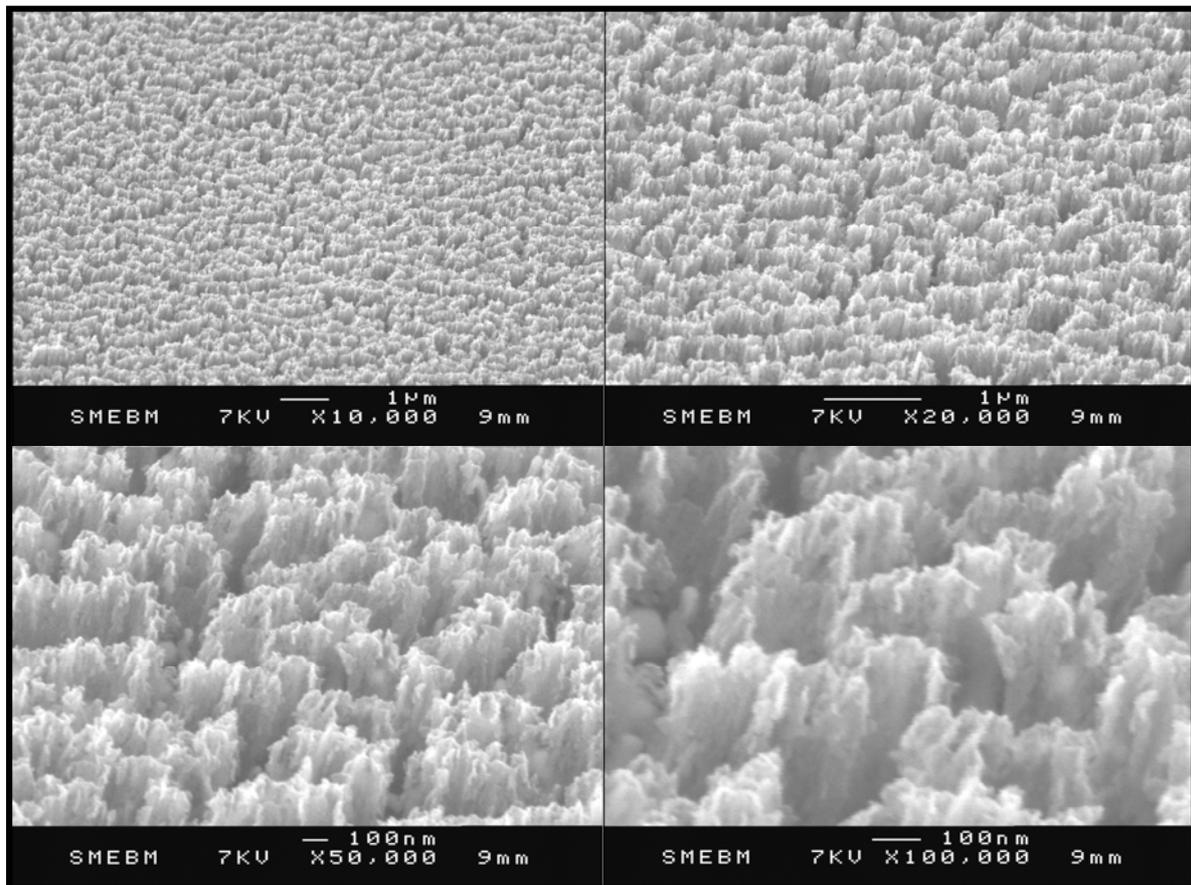


Figure 34 : Images MEB de nanoparois de carbone synthétisés dans les conditions standard de synthèse de NTC sans catalyseur sur un substrat de TiN/Si.

III.3.2. Synthèse de nanoparois sur a-C / Si.

Tout comme sur TiN/Si, un essai de synthèse de nanoparois a été réalisé dans les conditions standard de synthèse de NTC sur un substrat de a-C/Si sans catalyseur. Les images MEB de ce dépôt (fig. 35) font apparaître des nanoparois de carbone perpendiculaires au substrat d'une hauteur homogène d'environ 1 μm . Une orientation préférentielle de ces nanoparois dans la direction verticale est bien visible sur les images MEB, ce qui semble confirmer que la croissance des nanoparois se fait en suivant la structure cristallographique de la surface du carbone amorphe. Par ailleurs le fait d'obtenir une hauteur de nanoparois comparable sur TiN ou sur carbone amorphe, semble indiquer que l'apport en carbone du substrat carboné, mis en évidence pour les NTC, se fasse par le biais du catalyseur. En effet il apparaît que sans catalyseur, le substrat carboné ne participe pas à la croissance des nanoparois.

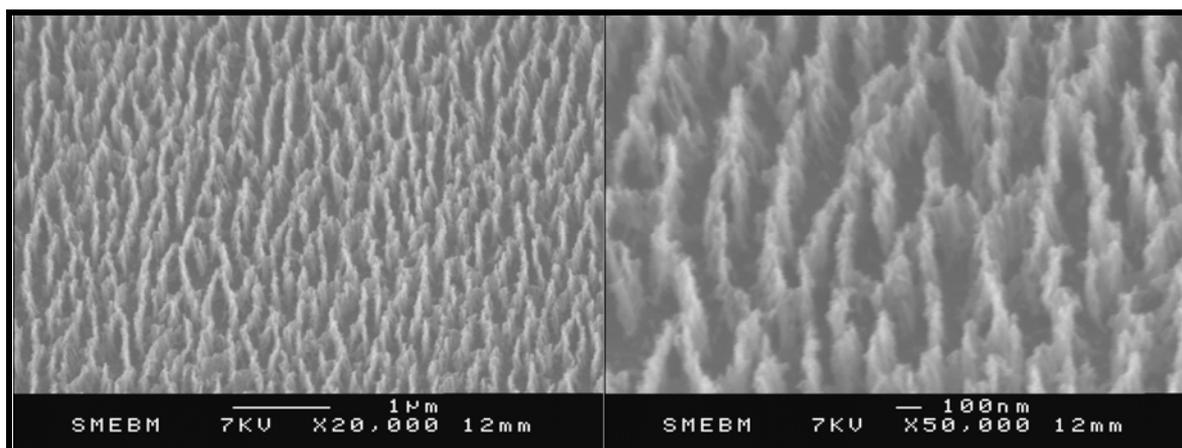


Figure 35 : Images MEB de nanoparois de carbone synthétisés dans les conditions standard de synthèse de NTC sans catalyseur sur un substrat de a-C/Si.

III.4. Etude des mécanismes de croissance : étude temporelle.

Nous allons maintenant nous intéresser aux mécanismes de croissance des NTC. Pour cela des observations MEB et MET, ainsi qu'une caractérisation Raman ont été réalisées sur des tapis de NTC synthétisés pendant différents temps de dépôt. Cette étude a été menée sur les 3 types de couple catalyseur-substrat utilisés pour les différentes applications des NTC présentées au chapitre IV et indiquées dans le tableau 4. Mais par soucis de clarté, nous présenterons, dans un premier temps, une étude complète sur le nickel préparé par PVD sur TiN/Si Et dans un deuxième temps une étude comparative.

Catalyseur	Ni préparé par PVD	Ni électrodéposé	Ni électrodéposé
Substrat	TiN / Si	TiN / Si	a-C / Si

Tableau 4 : tableau récapitulatif des couples catalyseur-substrat utilisés pour l'étude temporelle.

III.4.1. Observations au MEB.

Les images MEB des synthèses réalisées sur les échantillons de Ni préparé par PVD sur TiN/Si avec différents temps de synthèse sont présentées sur la figure 36. Après 5 minutes de synthèse (fig. 36), on observe principalement des nanoparticules n'ayant pas encore permis la nucléation d'un nouveau NTC mais on voit aussi apparaître des NTC très courts. On peut donc estimer le temps moyen de nucléation à environ 5 minutes, celui-ci pourra donc être négligé pour la détermination des vitesses moyennes de croissance pour des temps de synthèse de 1 h et plus. Au bout d'une heure de synthèse (fig. 37), on observe un tapis de NTC dense (~ 40 NTC/ μm^2), de diamètre allant de 20 à 80 nm et de longueur allant de 1 à 2 μm . Ainsi la vitesse de croissance est approximativement de 1,5 $\mu\text{m}/\text{h}$. Après 2 heures de synthèse (fig. 38), les NTC ont une longueur allant de 2 à 4 μm pour une longueur moyenne de 3 μm . La vitesse de croissance est donc stable entre 1 h et 2 h de synthèse. Leur diamètre au sommet semble quant à lui avoir légèrement diminué, il est compris entre 10 à 50 nm. On remarque par ailleurs l'apparition de défauts autour des NTC. Comme nous le verrons dans la prochaine section, leur observation au MET a montré qu'il s'agissait de carbone turbostratique, semblant avoir crû à partir des défauts présents à la périphérie des NTC. Il semble aussi que les NTC aient tendance à se regrouper avec leurs voisins proches. Cette

tendance au regroupement est sûrement due à l'augmentation de la flexibilité des NTC lorsque leur longueur augmente. De plus les voiles de carbone turbostratique sont susceptibles de favoriser aussi ce regroupement en diminuant l'espace entre les NTC et en jouant le rôle de jonction entre les NTC. Enfin au bout de 4 heures de synthèse (fig. 39), Les NTC semblent s'être tous regroupés pour former des structures carbonées coniques, recouvertes de carbone turbostratique d'environ 200 nm de diamètre à mi-hauteur. On constate aussi une nette diminution de la longueur de ces structures ($< 1 \mu\text{m}$) par rapport à la longueur des NTC qui les ont formées. Il semblerait donc qu'à partir d'un certain moment compris entre 2 et 4 heures, la croissance soit stoppée, laissant place à la gravure des NTC et des structures formées de plusieurs NTC.

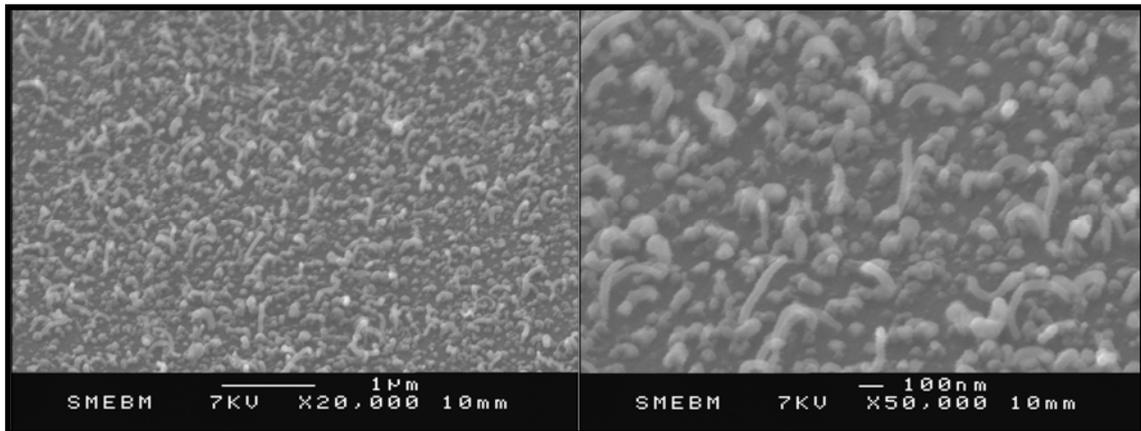


Figure 36 : Images MEB de NTC synthétisés pendant 5 minutes dans les conditions standard à partir de nickel préparé par PVD sur TiN/Si.

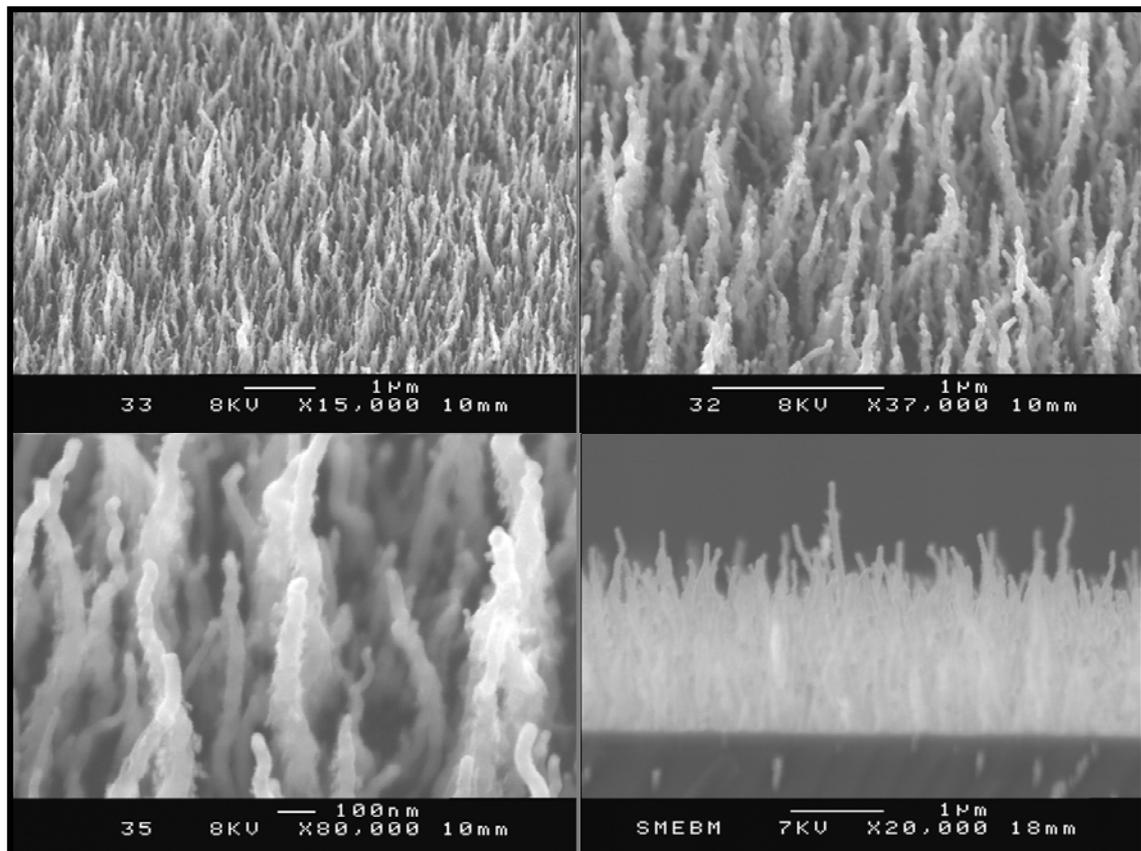


Figure 37 : Images MEB de NTC synthétisés pendant 1 heure dans les conditions standard à partir de nickel préparé par PVD sur TiN/Si.

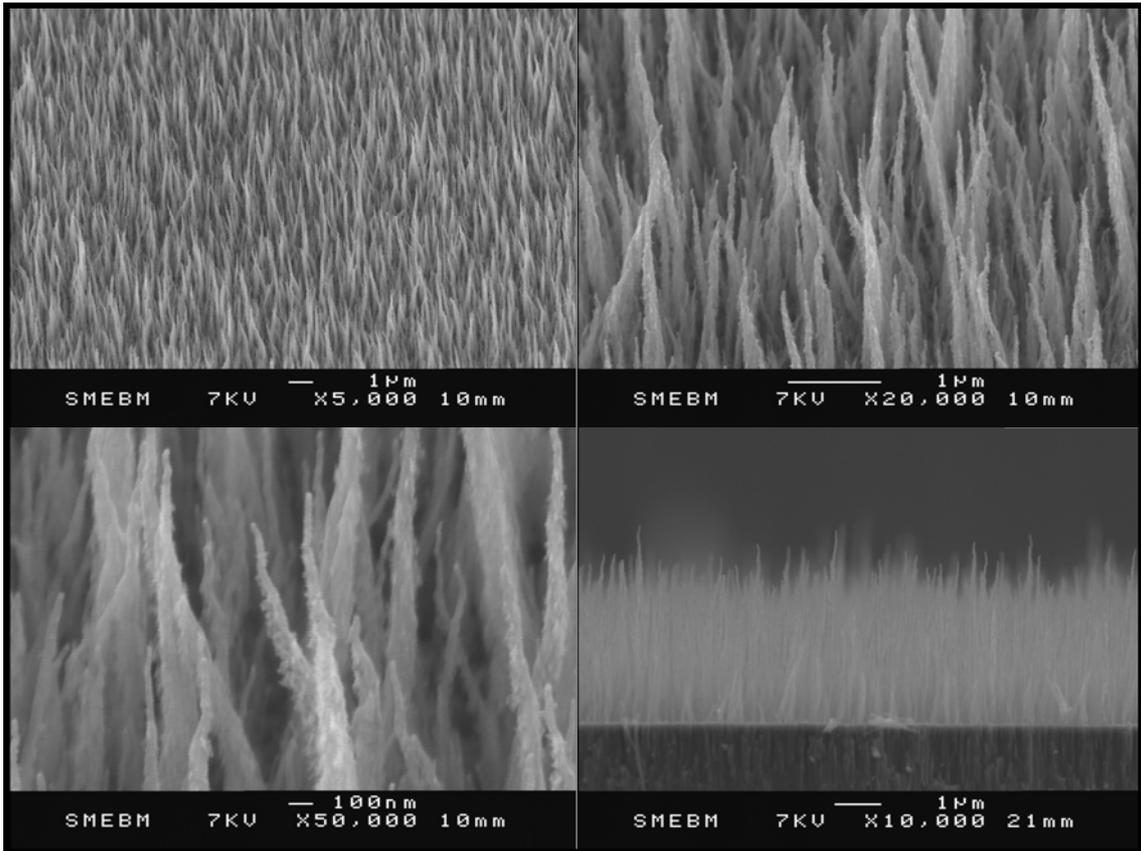


Figure 38 : Images MEB de NTC synthétisés pendant 2 heures dans les conditions standard à partir de nickel préparé par PVD sur TiN/Si.

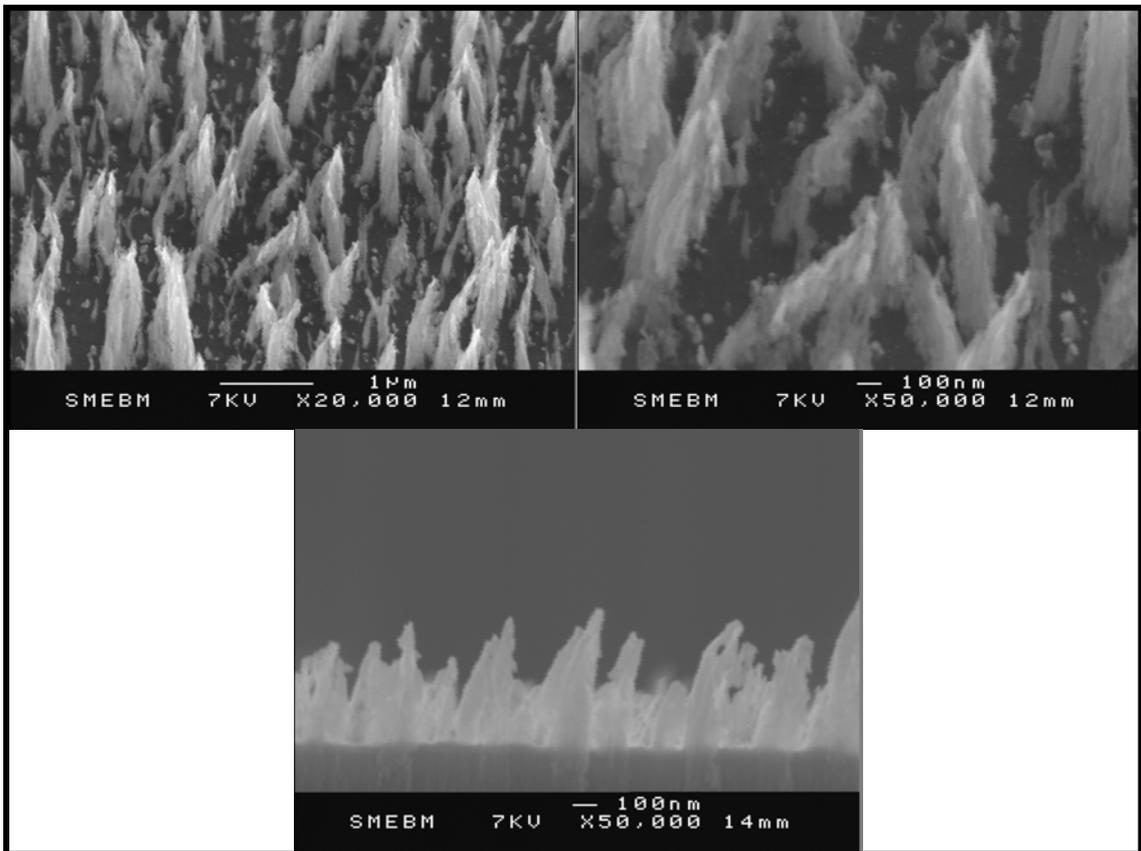


Figure 39 : Images MEB de NTC synthétisés pendant 4 heures dans les conditions standard à partir de nickel préparé par PVD sur TiN/Si.

Il apparaît donc globalement deux tendances au cours de la synthèse. D'une part la diminution du diamètre du sommet des NTC au cours de leur croissance et d'autre part la formation de voiles de carbone turbostratique, cette dernière amplifiant d'autant plus l'écart de diamètre entre la base et le sommet des NTC. En effet, la base des NTC étant formées plus tôt que le sommet, le carbone turbostratique aura plus de temps pour se déposer à la base qu'au sommet des NTC, ce qui se traduit par une diminution de l'épaisseur de la couche de carbone turbostratique de la base au sommet des NTC. Enfin ces deux phénomènes conduisent à une troisième tendance, le regroupement des NTC, dû d'une part à l'augmentation de la flexibilité, venant de la diminution du diamètre, et d'autre part aux jonctions facilitées par la présence des voiles de carbone turbostratique autour des NTC. Finalement lorsque le diamètre du sommet des NTC passe sous un seuil critique (~ 10 nm), atteint entre 2 et 4 heures de synthèse, le sommet des NTC n'est plus suffisamment résistant à la gravure dans nos conditions plasma. Ce qui aboutit à la destruction du sommet des NTC et explique ainsi la diminution de la longueur des structures obtenues après 4 heures de dépôt. En effet la sensibilité des NTC à peu de parois à la gravure physique par l'ammoniac avait été montrée par Aurélien Gohier [Gohier06]. De surcroît cette sensibilité est susceptible d'être amplifiée par l'ondulation du sommet des NTC, laissant une partie des parois externes des NTC exposée au bombardement ionique, limitant d'autant plus le pouvoir de protection de la nanoparticule catalytique.

III.4.2. Observations au MET.

L'observation au MET du tapis de NTC synthétisés dans les conditions standard pendant 1h à partir de nickel préparé par PVD a été présentée à la section III.3.1.1.a), où nous avons mis en évidence l'excellente graphitisation des NTC et la présence de nanoparticules de nickel allongées et coniques au sommet des NTC. Ces observations avaient été faites sur un NTC de taille moyenne. Les images MET d'un des NTC les plus longs du tapis de NTC obtenu en 1h (fig. 40) fait apparaître d'une part, que la nanoparticule de nickel, présente au sommet du NTC, est moins allongée et plus petite que celles observées au sommet des NTC de taille moyenne ; et d'autre part, que les défauts visibles sur les contours du NTC sont plus prononcés que ceux observés sur un NTC de taille moyenne, et ce d'autant plus que l'on s'éloigne du sommet du NTC. Ainsi les tendances observées lors de l'augmentation du temps de synthèse (diminution du diamètre et formation de défauts et de carbone turbostratique) se vérifient aussi lorsque la longueur du NTC augmente pour un même temps de synthèse.

Par ailleurs ces images mettent en évidence la présence de petites nanoparticules de nickel au cœur du NTC, perdues en cours de synthèse par la nanoparticule catalysant sa croissance. Cette perte de catalyseur en cours de croissance permet d'expliquer la diminution de la taille de la nanoparticule au fur et à mesure de la croissance. Ce phénomène, couplé à l'élongation des nanoparticules en cours de croissance, induisant aussi une diminution de leur diamètre, permet finalement d'expliquer la diminution du diamètre des NTC en cours de croissance. Or la nanoparticule de nickel est susceptible de protéger le NTC qu'elle catalyse du bombardement ionique, ce dernier étant très directionnel. Donc une diminution du diamètre de la nanoparticule en cours de croissance laisse les parois externes du NTC soumises au bombardement ionique et induit ainsi la formation de défauts dans ces parois. Ce phénomène étant amplifié par l'ondulation du sommet des NTC, facilitée par l'augmentation de leur flexibilité, induite par la diminution de leur diamètre. Ceci explique ainsi la présence de défauts plus importante autour du NTC long qu'autour d'un NTC de taille moyenne. Enfin les défauts présents sur les contours des NTC étant moins stables, et donc plus réactifs, que des parois parfaitement graphitisées, ils sont plus susceptibles de favoriser la formation de

carbone turbostratique autour des NTC, ce qui amplifie d'autant plus l'écart de diamètre entre la base et le sommet des NTC. En effet la formation des défauts et du carbone turbostratique sur les parois externes des NTC a plus de temps pour s'opérer sur la base que sur le sommet des NTC. Ainsi pour le NTC observé, ces phénomènes aboutissent à une diminution de son diamètre de 70 à 50 nm sur une longueur d'environ 700 nm (fig. 40).

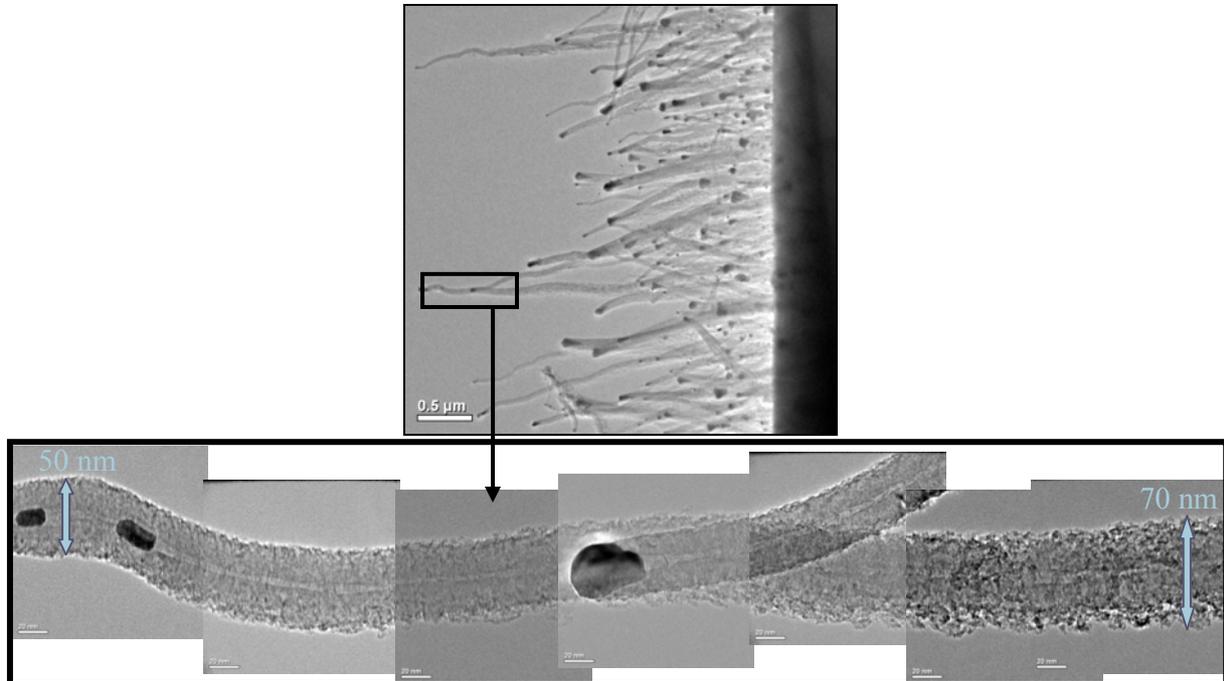


Figure 40 : Images MET d'un des NTC les plus longs du tapis de NTC synthétisé pendant 1 h dans les conditions standard à partir de nickel préparé par PVD sur TiN/Si.

Les images MET de NTC synthétisés pendant 2 h dans les conditions standard à partir de nickel préparé par PVD sur TiN/Si (fig. 41) font apparaître des NTC bien graphitisés (fig. 41d et 41e) et recouverts de carbone turbostratique, d'autant plus important que l'on se rapproche de la base du NTC (fig. 41a). Le fait qu'il s'agisse bien de carbone turbostratique est vérifié par la présence de plans clairement visibles ayant de multiples orientations (fig. 41c). La tendance à la formation de voiles de carbone turbostratique en cours de croissance est donc confirmée. Il apparaît par ailleurs que les nanoparticules présentes au sommet des NTC ont une forme, non plus allongée et conique, mais plutôt ovale (fig. 41d) voire même circulaire (fig. 41e) et sont plus petites qu'au bout d'une heure de synthèse. La tendance à la diminution de la taille des nanoparticules en cours de croissance est donc aussi confirmée. Le cliché de nano diffraction électronique réalisé sur une nanoparticule (fig. 41f) montre sa cristallisation en une structure rhomboédrique de Ni_3C . Ceci met donc en évidence l'incorporation de carbone dans la nanoparticule. Le cliché de nano diffraction électronique réalisé sur un NTC fait quant à lui apparaître d'une part, des tâches formant des hexagones concentriques, tellement allongées qu'elles forment quasiment des cercles, provenant de la diffraction des électrons sur les parties de parois non parallèles au faisceau électronique, dont la dispersion est due aux défauts principalement présents sur les parois externes du NTC ; et d'autre part des tâches alignées perpendiculairement à l'axe du NTC, provenant de la diffraction des électrons sur les parties de parois parallèles au faisceau électronique, dont l'excellente définition confirme la bonne graphitisation des parois internes du NTC.

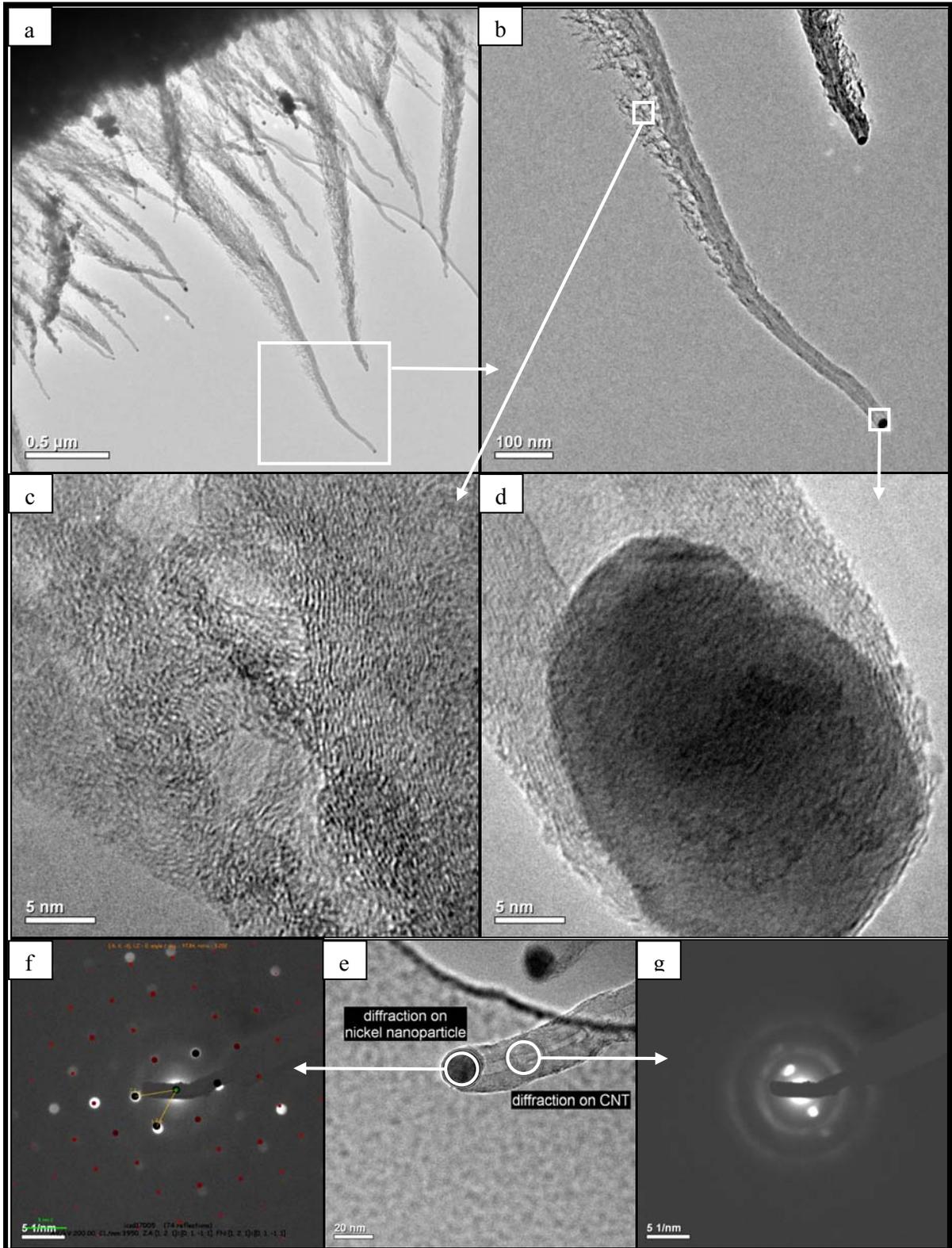


Figure 41 : Images MET (a à e) des NTC synthétisés pendant 2 h dans les conditions standard à partir de nickel préparé par PVD sur TiN/Si et clichés de nano diffraction électronique réalisés sur un NTC (g) et la nanoparticule catalytique de nickel présente à son sommet (f).

L'observation du NTC présenté à la figure 26b vu de plus près (fig. 42) permet de vérifier que les deux tendances observées jouent bien un rôle dans l'écart de diamètre entre la base et le sommet des NTC. En effet elle permet de distinguer le diamètre du NTC de celui de

l'ensemble NTC + carbone turbostratique. Ainsi il apparaît que la seule diminution de la taille de la nanoparticule aboutit à une diminution du diamètre du NTC de 50 nm à 20 nm sur une longueur d'environ 1 μm . Alors que la formation du carbone turbostratique commence à environ 300 nm du sommet du NTC et augmente le diamètre de l'ensemble NTC + carbone turbostratique jusqu'à 150 nm à environ 1 μm du sommet du NTC.

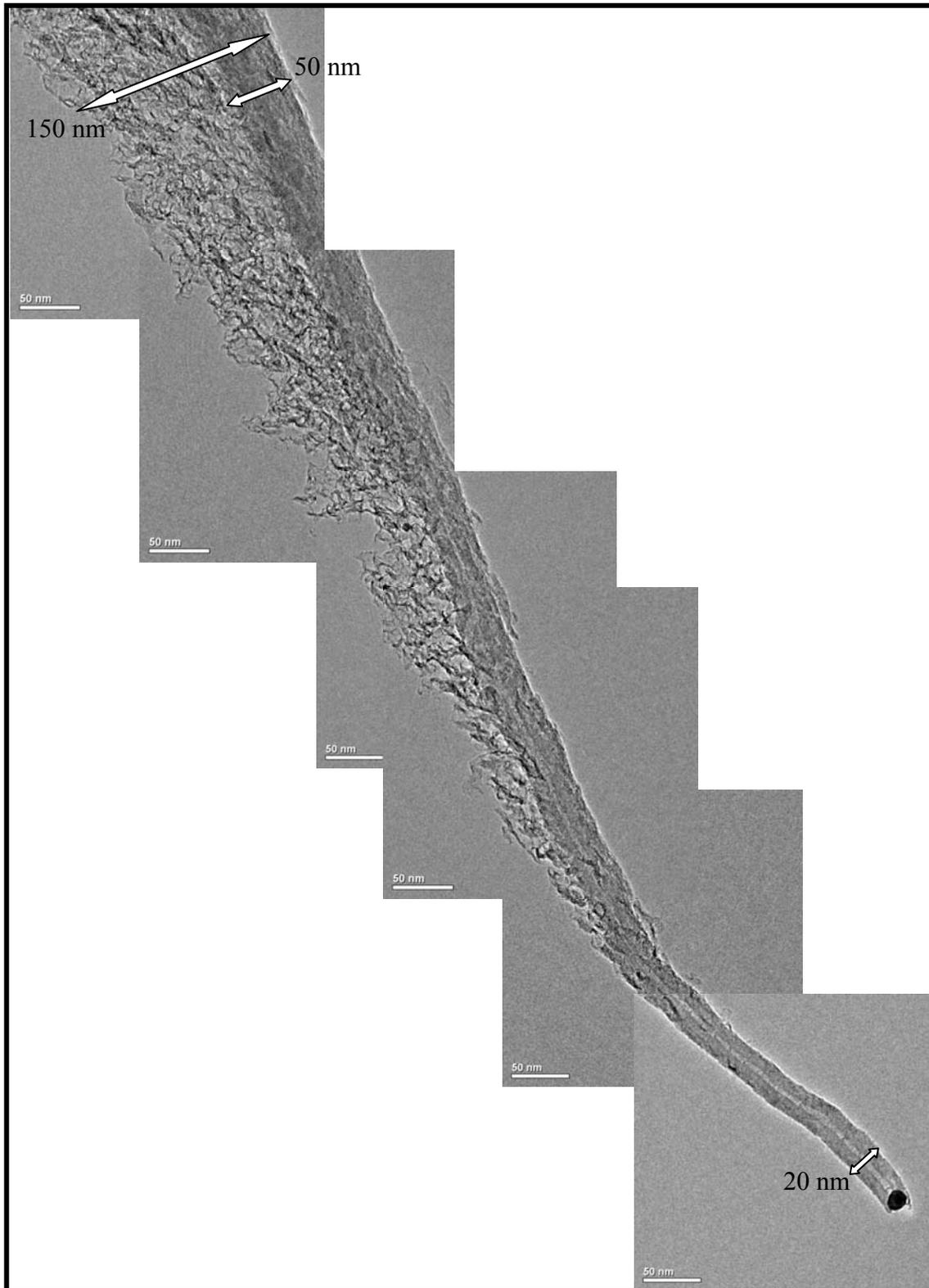


Figure 42 : Images MET du NTC présenté à la figure 41b.

L'observation au MET des structures obtenues après 4 heures de dépôt est malheureusement restée infructueuse en raison de la difficulté que nous avons eu de retrouver ces structures sur nos grilles après l'opération de délamination à froid (cf. section II.2.2.). En effet cela nécessite qu'au moins un des fragments de la surface du substrat, ayant gardé les structures qu'il soutenait, tombe sur la grille avec la bonne orientation pour permettre l'observation des structures. L'échec de nos multiples tentatives est peut-être aussi du à une adhésion des structures sur le substrat plus faible que celles des NTC, ce qui faciliterait le décrochage des structures sous l'effet de la délamination à froid.

III.4.3. Caractérisation Raman.

Les réponses Raman des tapis de NTC synthétisés pendant 1, 2 et 4 heures à partir de nickel préparé par PVD sur un substrat de TiN/Si (fig. 43a) font bien apparaître les deux pics attendus (bande D à 1300 cm^{-1} et bande G à 1600 cm^{-1}). On constate une légère augmentation du rapport des intensités des bandes D sur G quand le temps de synthèse augmente (fig. 43b). Ainsi la qualité des NTC semble diminuer lors de la croissance, c'est-à-dire que la quantité de leurs défauts structuraux est plus importante. Ceci confirme donc le phénomène de création de défauts sur les contours des NTC déjà mis en évidence. Par ailleurs le fait que cette augmentation soit faible semble confirmer que l'excédent de carbone observé autour des NTC après 2 heures de synthèse soit relativement bien graphitisé et correspond donc bien à des voiles de carbone turbostratique. En effet dans le cas contraire il participerait grandement à l'augmentation de la bande D qui serait donc plus importante. De la même manière ceci semble indiquer que les structures observées après 4 heures de synthèse sont majoritairement constituées de carbone graphitisé, ce qui permet de supposer que ces structures correspondent à des amas de quelques NTC recouverts de carbone turbostratique.

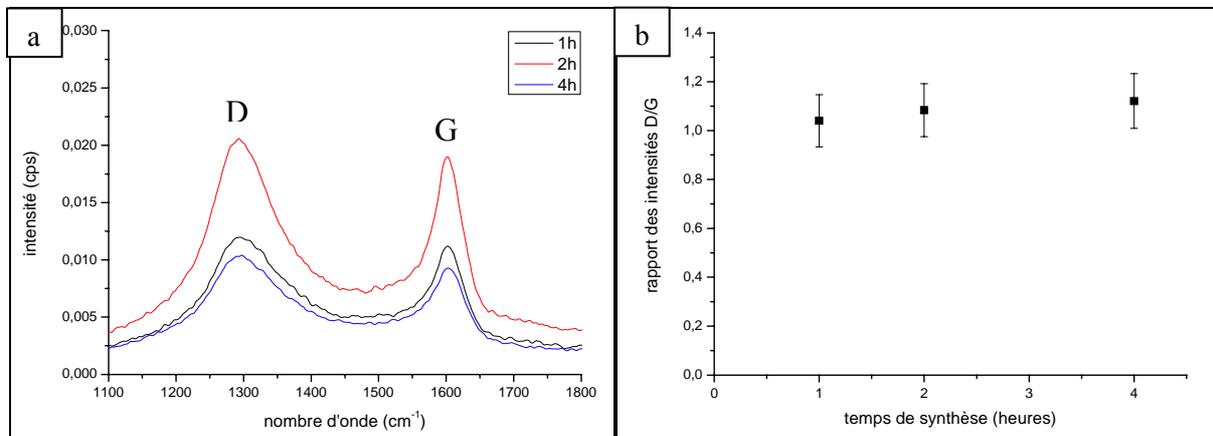


Figure 43 : Réponses Raman (a) et rapport des intensités des bandes D sur G (b) de tapis de NTC synthétisés pendant 1, 2 et 4 h dans les conditions standard à partir de nickel préparé par PVD sur TiN/Si.

III.4.4. Comparaison avec les résultats obtenus avec du nickel électrodéposé sur TiN/Si.

Les mêmes synthèses de 5 min, 1 h, 2 h et 4 h dans les conditions standard ont été réalisées à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de TiN/Si. Les résultats obtenus font apparaître les mêmes tendances que précédemment. En effet au bout de 5 minutes de dépôt (fig. 44), on constate que la nucléation a déjà commencé mais de manière inhomogène.

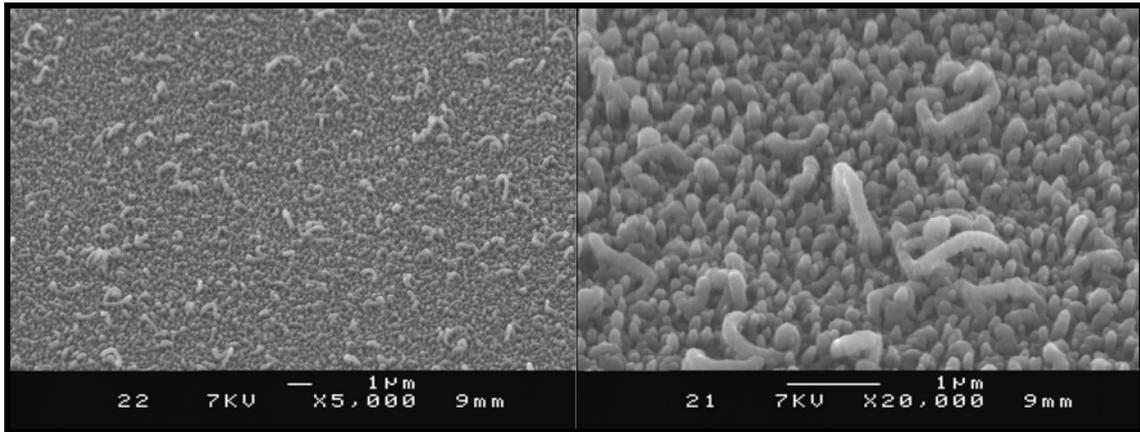


Figure 44 : Images MEB de NTC synthétisés pendant 5 minutes dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de TiN/Si.

Après 1 heure de synthèse (fig. 45), on obtient un tapis dense ($\sim 40 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$) de NTC aux contours bien définis, c'est-à-dire non recouverts de carbone turbostratique. Ces NTC ont un diamètre de 50 à 80 nm, rendu homogène par l'homogénéité initiale du catalyseur (cf. section III.3.1.2). Leur longueur va de 1 à 2 μm environ, impliquant une vitesse de croissance moyenne d'environ 1,5 $\mu\text{m}/\text{h}$.

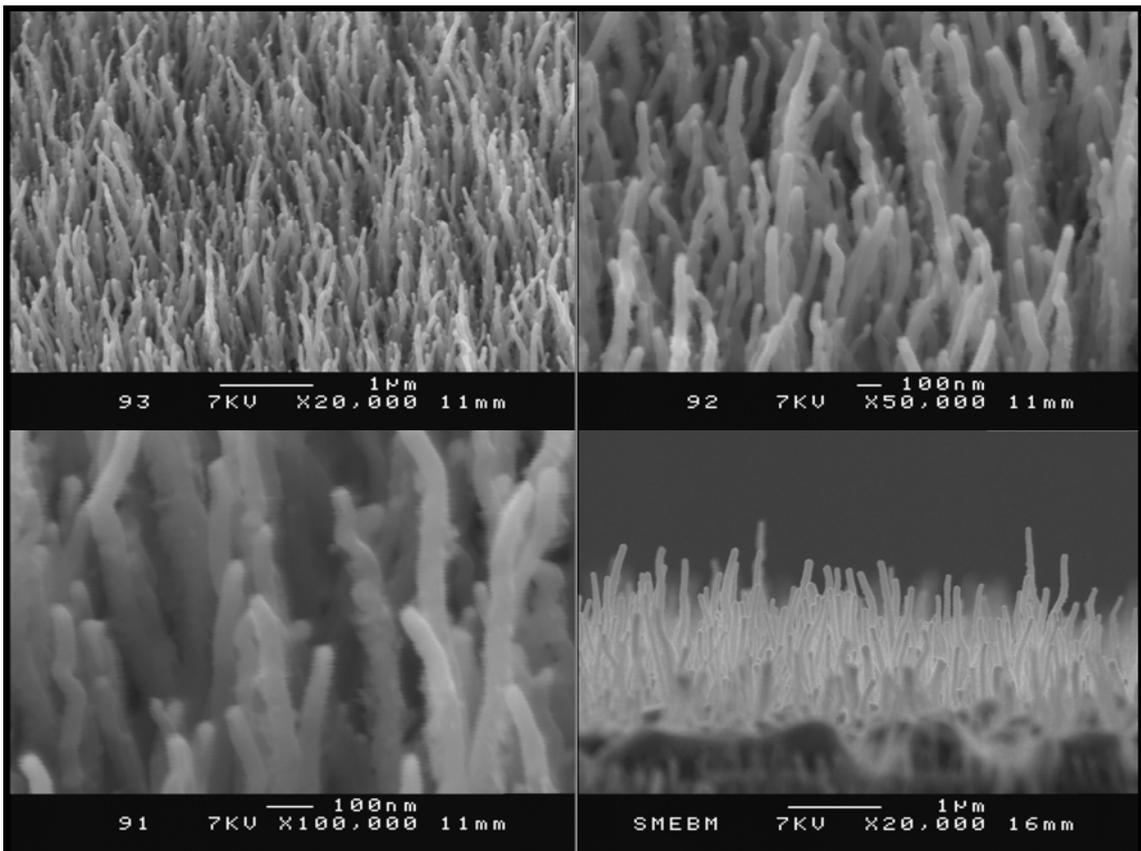


Figure 45 : Images MEB de NTC synthétisés pendant 1 heure dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de TiN/Si.

Après 2 heures de synthèse (fig. 46), les NTC sont recouverts de carbone turbostratique et ont tendance à se regrouper. Leur diamètre au sommet a diminué jusqu'à 20 à 50 nm. Leur longueur va quant à elle de 2 à 4 μm . La vitesse de croissance reste donc stable.

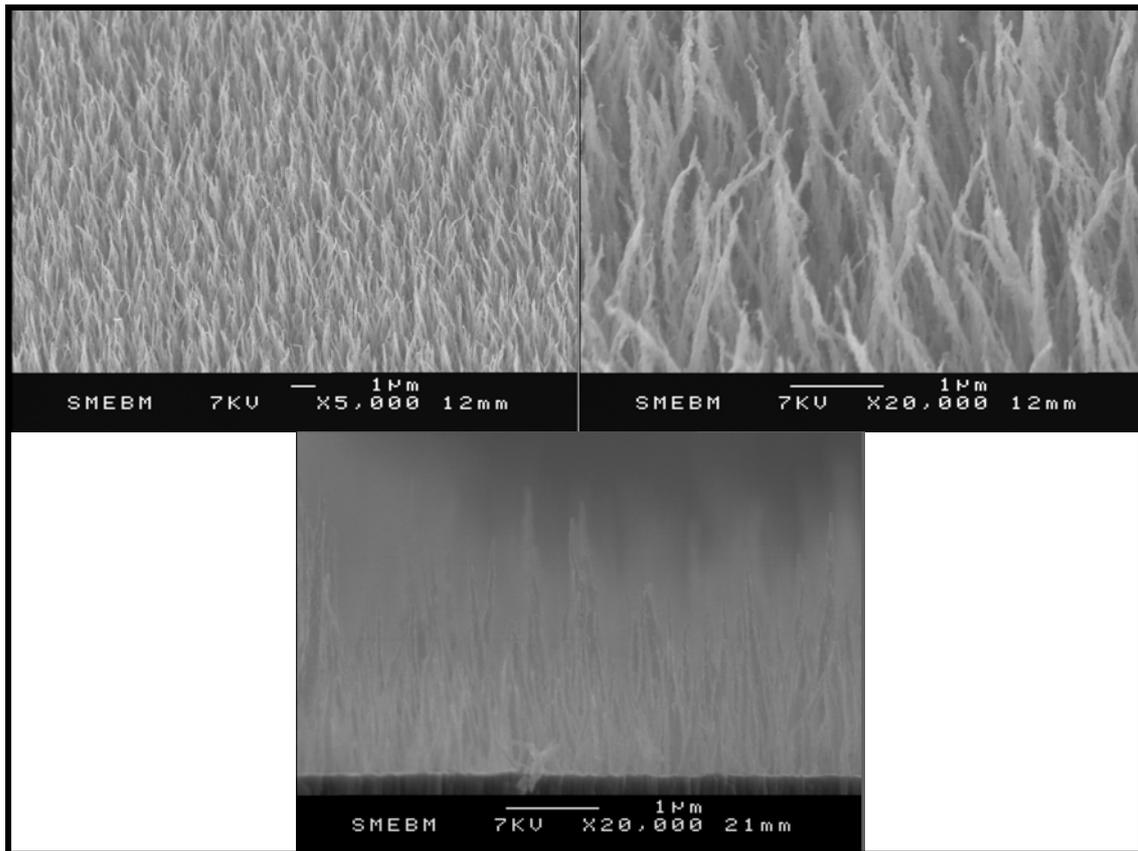


Figure 46 : Images MEB de NTC synthétisés pendant 2 heures dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de TiN/Si.

Enfin au bout de 4 heures de synthèse (fig. 47), on retrouve des structures plus courtes ($< 2 \mu\text{m}$) constituées d'un ou plusieurs NTC recouverts de carbone turbostratique. Le phénomène de destruction des NTC entre 2h et 4h est ainsi confirmé. Par ailleurs on constate que les différences de morphologie des tapis de NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel préparé par PVD et à partir de nickel électrodéposé sont diminuées après 2 heures de synthèse. En effet la principale différence observée était le diamètre des NTC, plus dispersé dans le cas de la PVD que dans le cas de l'électrodépôt (cf. section III.3.1). Or la diminution du diamètre du sommet des NTC et la formation de carbone turbostratique en cours de croissance ont tendance à uniformiser le tapis de NTC obtenu, ce qui minimise les différences de morphologie dues à l'état initial du catalyseur. Autrement dit plus le temps de synthèse est long, plus l'effet des phénomènes se produisant pendant la synthèse sont prépondérants par rapport à l'effet de l'état initial du catalyseur, qui finit donc par devenir négligeable au bout de 2 heures de synthèse.

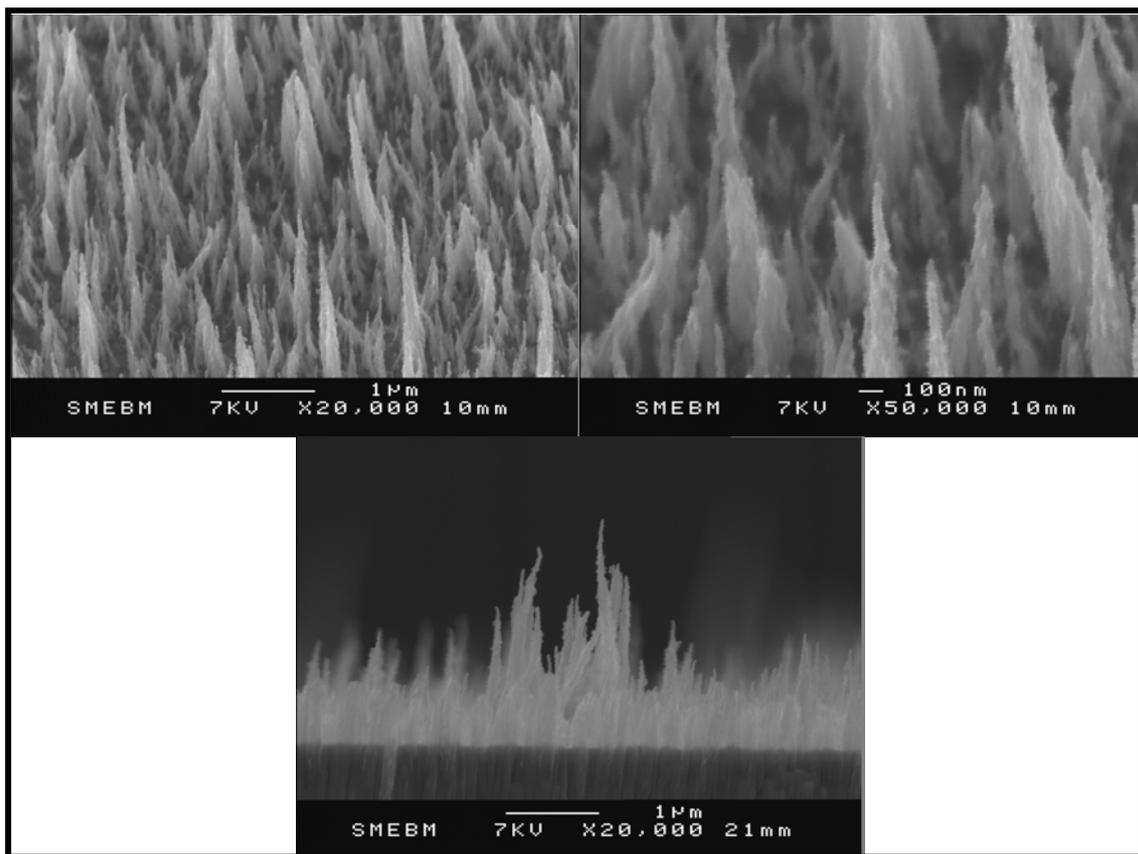


Figure 47 : Images MEB de NTC synthétisés pendant 4 heures dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de TiN/Si.

Les réponses Raman des tapis de NTC synthétisés pendant 1, 2 et 4 heures à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de TiN/Si (fig. 48a) font bien apparaître les deux pics attendus (bande D à 1300 cm^{-1} et bande G à 1600 cm^{-1}). Comme dans le cas de la PVD, on constate une légère augmentation du rapport des intensités des bandes D sur G quand le temps de synthèse augmente (fig. 48b). On remarque tout de même que cette augmentation est un peu plus importante que celle observée dans le cas de la PVD, ce qui permet de compenser l'écart observé au bout d'une heure de synthèse. Ceci confirme donc ce qui vient d'être montré par l'observation MEB, à savoir qu'au bout de 2 heures de synthèse l'effet de l'état initial du catalyseur sur la morphologie du tapis de NTC est négligeable.

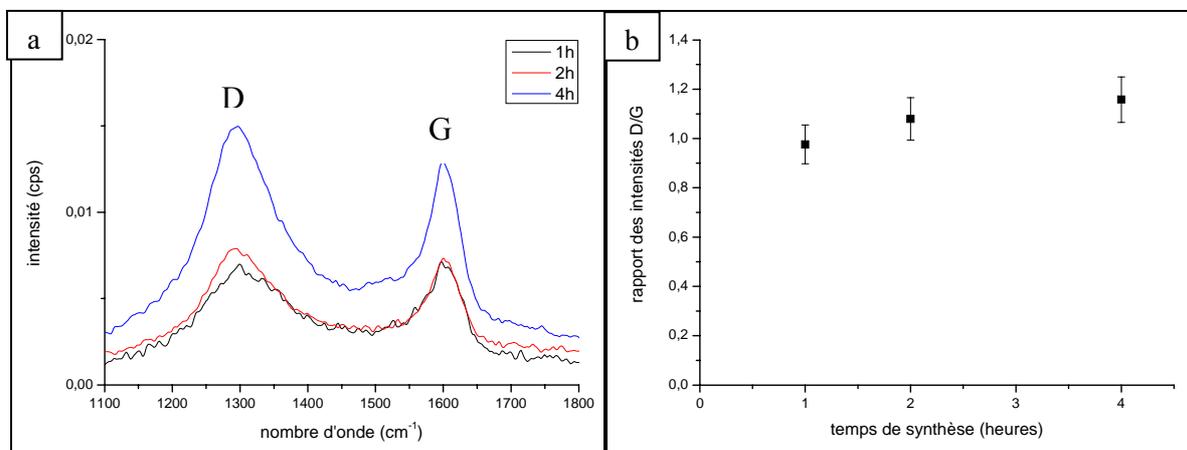


Figure 48 : Réponses Raman (a) et rapport des intensités des bandes D sur G (b) de tapis de NTC synthétisés pendant 1h, 2h et 4h dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur TiN/Si.

III.4.5. Comparaison avec les résultats obtenus avec du nickel électrodéposé sur a-C/Si.

Les mêmes synthèses de 5 min, 1 h, 2 h et 4 h dans les conditions standard ont été réalisées à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de a-C/Si. Après seulement 5 minutes de dépôt (fig. 49), on constate que, contrairement à ce qui était observé sur TiN/Si, toutes les nanoparticules ont déjà nucléé. Ceci semble donc confirmer la participation d'une partie du carbone amorphe de la couche barrière dans la synthèse des NTC. Cet apport permet d'accélérer la nucléation, la sursaturation en carbone étant plus vite atteinte, et d'uniformiser l'apport en carbone, au moins en début de synthèse, sur toutes les nanoparticules, induisant une meilleure homogénéité que sur TiN/Si.

Au bout d'une heure de synthèse (fig. 50), on obtient un tapis de NTC dense ($\sim 40 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$), de diamètre compris entre 50 et 80 nm et de longueur allant de 3 à 4 μm . La vitesse de croissance ($\sim 3,5 \mu\text{m}/\text{h}$) est donc environ deux fois plus grande que dans le cas du TiN/Si grâce au rôle du carbone amorphe dans la synthèse.

Après 2 heures de synthèse (fig. 51), les NTC ont tendance à se regrouper. Ils sont recouverts de carbone turbostratique et leur diamètre au sommet a diminué jusqu'à être compris entre 20 et 50 nm. Les tendances à la diminution du diamètre du sommet des NTC, à la formation de carbone turbostratique et au regroupement sont donc confirmées. La longueur des NTC a quant à elle augmenté jusqu'à être comprise entre 4,5 à 5,5 μm . On constate alors une diminution de la vitesse de croissance ($\sim 2,5 \mu\text{m}/\text{h}$ en moyenne et $1,5 \mu\text{m}/\text{h}$ entre 1 h et 2 h de synthèse), qui s'explique par le fait que l'apport de carbone par le bas, provenant du carbone amorphe de la couche barrière, est d'autant plus difficile que les NTC sont longs. Ainsi au-delà d'une heure de synthèse, la participation du carbone amorphe dans la synthèse devient négligeable et on retrouve une vitesse de croissance équivalente à celle observée sur TiN/Si.

Enfin au bout de 4 heures de synthèse (fig. 52), on retrouve des structures recouvertes de carbone turbostratique plus courtes que les NTC obtenus après 2 heures de synthèse. Le phénomène de destruction des NTC entre 2 et 4 heures de synthèse est donc lui aussi confirmé.

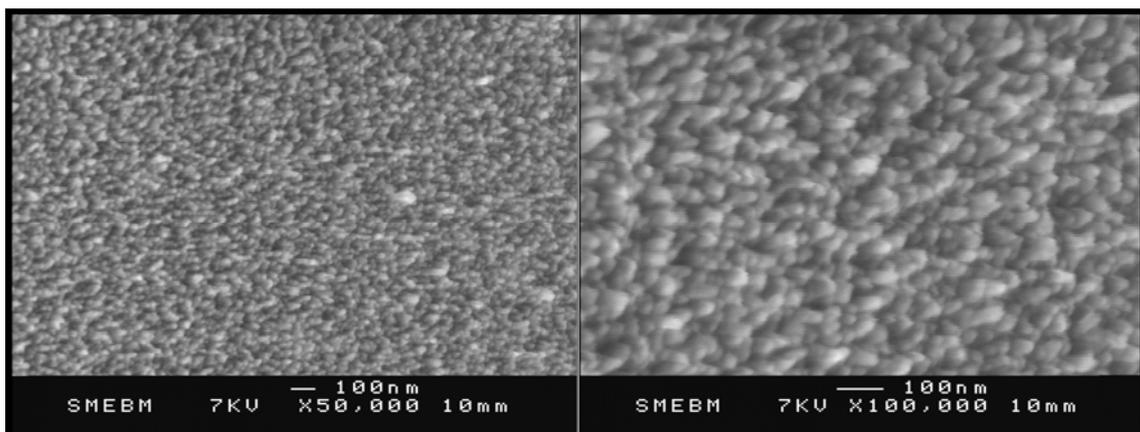


Figure 49 : Images MEB de NTC synthétisés pendant 5 minutes dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de a-C/Si.

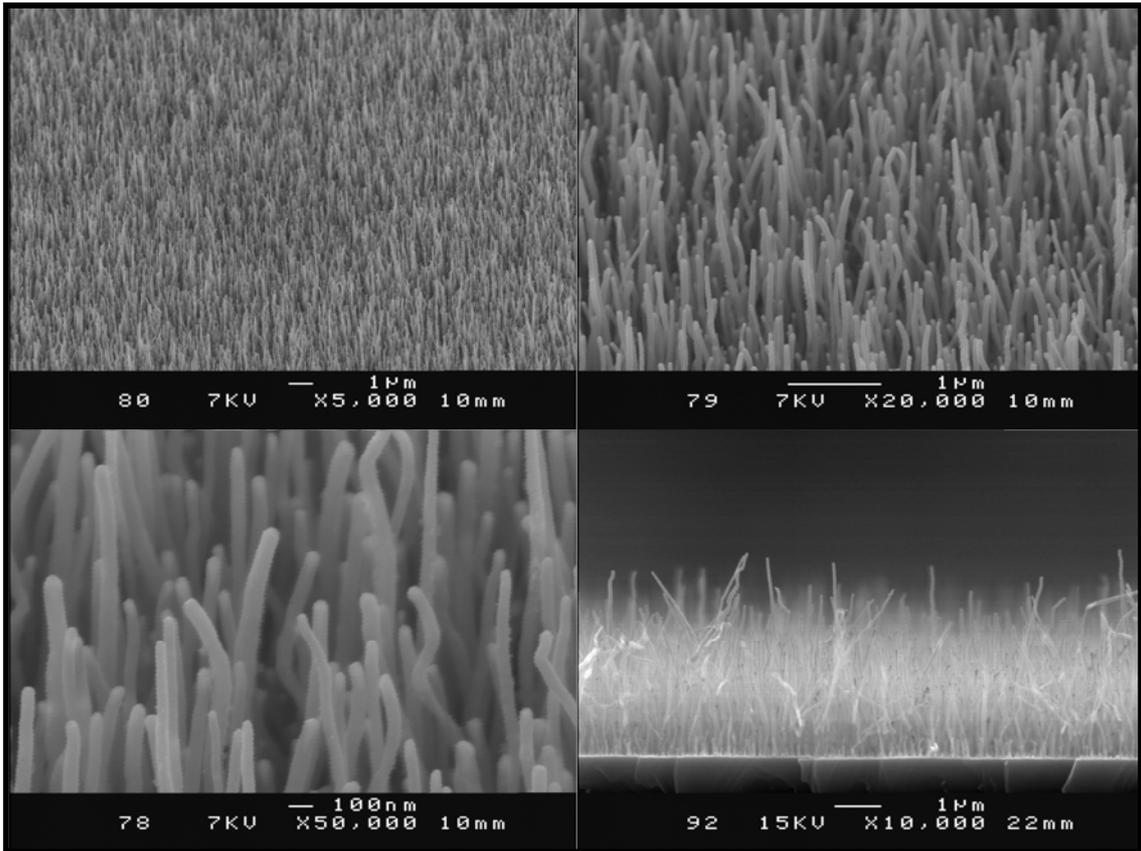


Figure 50 : Images MEB de NTC synthésisés pendant 1 heure dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de a-C/Si.

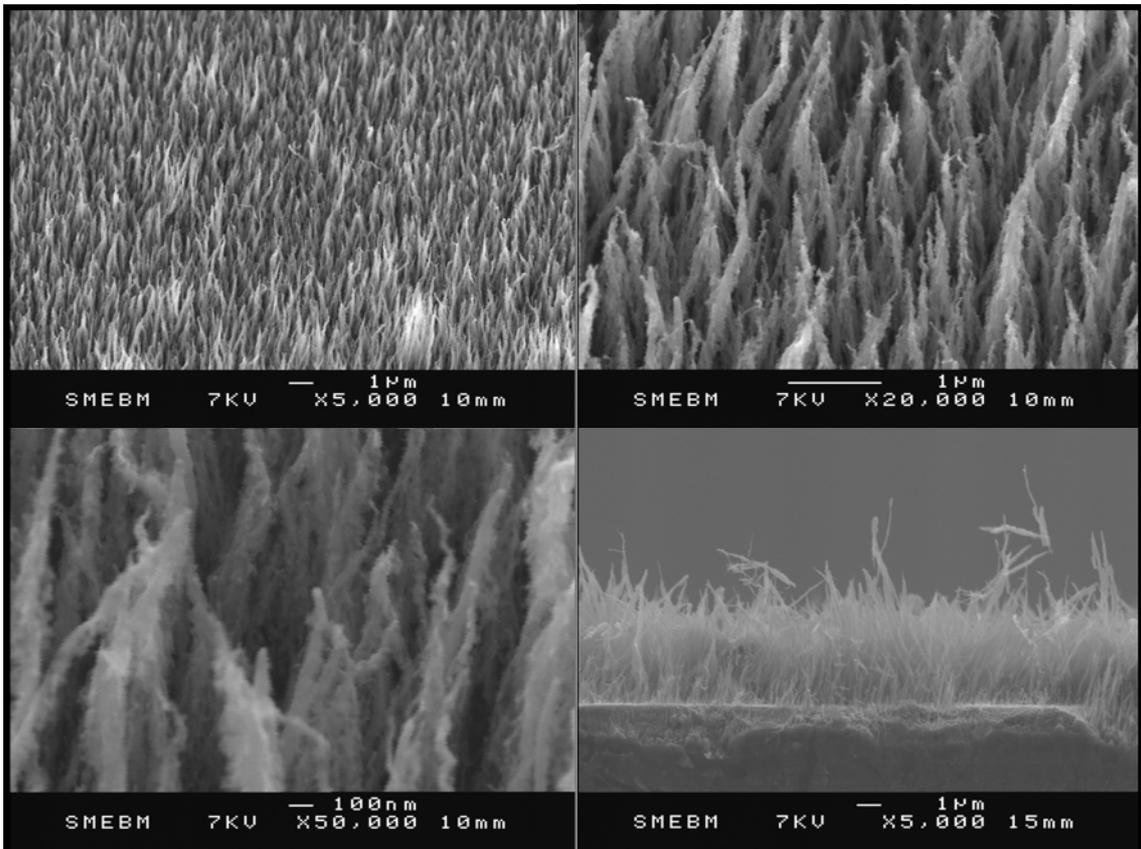


Figure 51 : Images MEB de NTC synthésisés pendant 2 heures dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de a-C/Si.

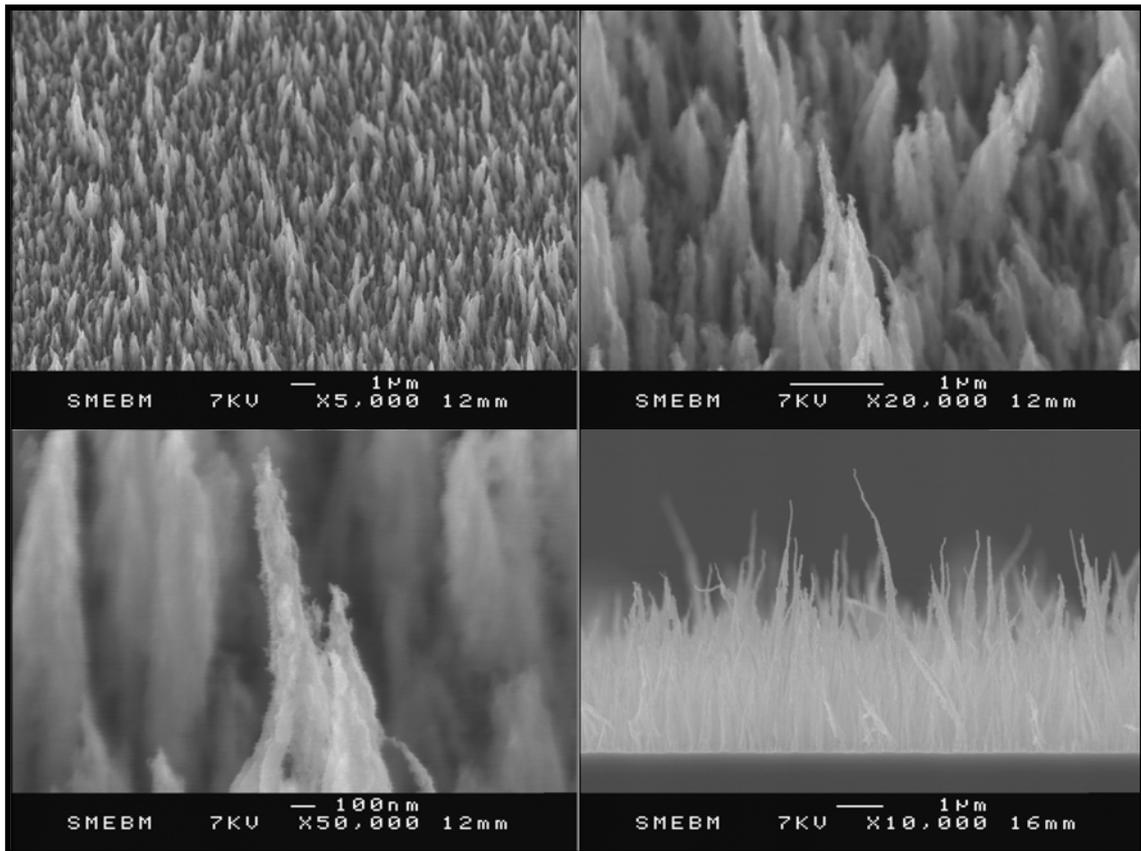


Figure 52 : Images MEB de NTC synthétisés pendant 4 heures dans les conditions standard à partir de nickel électrodéposé sur un substrat de a-C/Si.

III.4.6. Comparaison récapitulative.

L'évolution du diamètre moyen des NTC en fonction du temps de synthèse pour les trois couples catalyseur-substrat utilisés (fig. 53a) permet de vérifier la diminution du diamètre du sommet des NTC en cours de croissance pour les trois couples catalyseur-substrat. Elle permet aussi de vérifier la diminution de la dispersion en diamètre, principalement dans le cas du nickel préparé par PVD, pour lequel la distribution initiale en diamètre est relativement large (~ 70 nm). Enfin on peut vérifier qu'au bout de 2 heures de synthèse le diamètre des NTC semble s'uniformiser entre les trois couples catalyseur-substrat, confirmant que l'influence de l'état initial du catalyseur diminue en cours de croissance au profit de l'effet des phénomènes observés en cours de croissance.

Quant à l'évolution de la longueur moyenne des NTC (fig. 53b), elle permet de vérifier la stabilité de la vitesse de croissance entre 1 et 2 heures de synthèse sur TiN/Si ($\sim 1,5$ $\mu\text{m/h}$). Elle permet aussi de vérifier d'une part, que la vitesse de croissance est plus importante sur a-C/Si ($\sim 3,5$ $\mu\text{m/h}$), grâce à l'effet du carbone amorphe de la couche barrière sur la synthèse ; et d'autre part, que cette vitesse diminue entre 1 h et 2 h ($\sim 1,5$ $\mu\text{m/h}$), à cause de la diminution de la contribution du carbone amorphe au fur et à mesure que les NTC croissent. Enfin on peut vérifier la diminution de la longueur des NTC entre 2 et 4 heures de synthèse, due à la gravure de leur sommet lorsque leur diamètre devient insuffisant pour résister au bombardement ionique généré par l'ammoniac, conformément au résultat obtenu par Aurélien Gohier montrant la sensibilité des NTC à peu de parois, c'est-à-dire de diamètre inférieur à 10 nm, à la gravure physique par l'ammoniac [Gohier06]. On peut d'ailleurs remarquer que cet

effet est plus marqué dans le cas du nickel préparé par PVD que dans le cas du nickel électrodéposé sur TiN/Si, en raison du diamètre des NTC toujours légèrement plus petit dans le cas de la PVD au bout de 2 heures de synthèse.

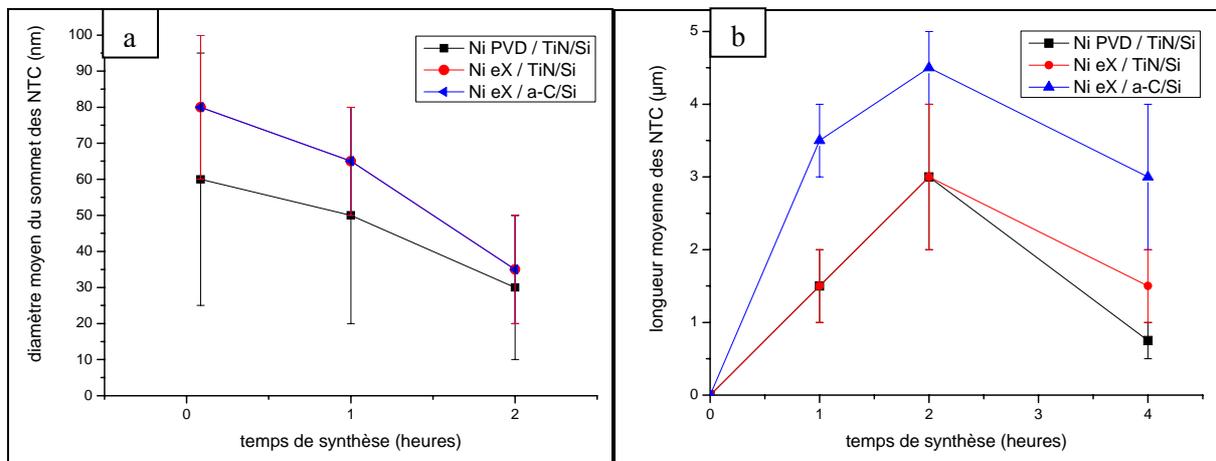


Figure 53 : Diamètre moyen du sommet des NTC (a) et longueur moyenne des NTC (b) en fonction du temps de synthèse (les barres d'erreurs correspondent à la dispersion en diamètre et en longueur)

Ce phénomène de destruction des NTC constitue une limitation de notre procédé ECR-PECVD pour la synthèse de NTC de plus de 5 µm de longueur. Mais la possibilité de synthétiser des NTC à peu de parois et même des NTC mono paroi en utilisant de l'hydrogène à la place de l'ammoniac avait été montrée par Aurélien Gohier [Gohier07(1)] [Gohier08]. En effet l'hydrogène étant très léger, son pouvoir de gravure physique est très faible et même les NTC les plus fragiles (les plus fins) peuvent y résister. Mais son pouvoir de gravure chimique est quant à lui suffisant pour éviter l'empoisonnement des nanoparticules catalytiques de quelques nanomètres de diamètre. Ainsi ce problème de destruction des NTC pourrait être résolu en remplaçant l'ammoniac par de l'hydrogène en cours de synthèse, dès que les nanoparticules sont suffisamment petites pour que la gravure chimique de l'hydrogène soit susceptible d'assurer un équilibre dépôt / gravure adéquate à la prolongation de la synthèse. Il serait alors a priori possible de synthétiser des tapis de NTC multi-parois à la base et mono-paroi au sommet. Ce qui permettrait d'assurer à la fois une excellente stabilité mécanique du tapis de NTC sur le substrat et un excellent facteur de forme, susceptible d'offrir notamment des propriétés d'émission de champ intéressantes.

III.5. Conclusion du chapitre.

Ce chapitre nous a permis de définir les conditions optimales de synthèse de NTC par notre procédé ECR-PECVD dans sa nouvelle configuration (polarisation RF du substrat), qui permet un meilleur contrôle de l'énergie des ions et une plus grande homogénéité des dépôts. Ces conditions optimales ont été déterminées grâce à une étude de l'influence des paramètres de dépôt sur la morphologie des structures synthétisées.

Cette étude a notamment mise en évidence l'augmentation de la gravure des structures carbonées induite par l'augmentation de la puissance micro onde. Cet effet est lié à l'augmentation des espèces actives en présence quand la puissance micro onde augmente, montrée par spectrométrie de masse. En effet nous avons vu au chapitre précédent, que l'augmentation de la puissance micro onde induit d'une part, une plus grande décomposition de l'acétylène et de l'ammoniac, qui libère une grande quantité d'hydrogène, augmentant ainsi l'effet de la gravure chimique et d'autre part, un taux d'ionisation plus élevé, qui augmente l'effet de la gravure physique.

En outre il est apparu que l'augmentation de la polarisation RF du substrat induit aussi une augmentation de la gravure. Mais dans ce cas elle est principalement due à l'augmentation de la gravure physique induite par l'accélération plus importante des ions vers le substrat, quand la polarisation RF augmente.

Par ailleurs la sensibilité de la synthèse de NTC au rapport de débits entre l'acétylène (gaz déposant) et l'ammoniac (gaz gravant), et donc à l'équilibre dépôt/gravure, a aussi été démontrée. Cette sensibilité met l'accent sur une des particularités de la synthèse de nanotubes, qui a besoin de la contribution de deux phénomènes opposés. En effet d'une part cette synthèse nécessite des conditions suffisamment gravantes, pour empêcher l'empoisonnement des nanoparticules catalytiques par une couche de carbone les recouvrant. Ce qui stopperait leur approvisionnement en carbone nécessaire à la fois à la nucléation et à la croissance des nanotubes. Mais ces conditions ne doivent pas non plus être trop gravantes car elles risqueraient d'endommager les nanotubes voire même de les détruire. D'autre part elle nécessite aussi des conditions suffisamment déposantes, pour assurer l'apport en carbone des nanoparticules catalytiques, sans pour autant les empoisonner. La maîtrise de l'équilibre dépôt / gravure est donc primordiale pour la synthèse de nanotubes.

L'augmentation de la pression de travail a quant à elle montré un effet sur la restructuration du catalyseur en début de synthèse en permettant la synthèse de nanotubes plus larges, jusqu'à 150 nm de diamètre. Mais l'apparition d'inhomogénéités a alors été observée.

Enfin il est apparu une diminution du rendement de la synthèse, tant en termes de nucléation que de croissance, quand la température de synthèse diminue. En effet la synthèse de nanotubes nécessitant une bonne diffusion du carbone dans le catalyseur, elle est thermiquement activée. La diminution de la température de synthèse des nanotubes tout en gardant une qualité structurale et un rendement suffisants reste encore aujourd'hui un challenge, notamment pour leur intégration en microélectronique.

De plus la versatilité de notre procédé ECR-PECVD pour la synthèse de NTC sur différents couples catalyseur-substrat a été démontrée. Des tapis de NTC multi-parois orientés et bien graphitisés ont notamment été synthétisés à 600 °C sur silicium en utilisant du nickel comme catalyseur, et cela à l'aide de différentes couches barrière à la diffusion de ce dernier dans le silicium (TiN, SiO₂ ou a-C). L'intérêt de ces couches barrière sur silicium a d'ailleurs été vérifié à 600 °C. Une synthèse réalisée directement sur saphir sans couche barrière a par ailleurs été réalisée, ce dernier ne permettant pas au nickel de diffuser à 600 °C. La préparation du catalyseur par voie électrochimique a permis d'obtenir une meilleure

homogénéité que par PVD. Il est aussi apparu que sans catalyseur, nos conditions optimales de synthèse de nanotubes aboutissent à la formation de nanoparois perpendiculaires à la surface du substrat. Il a par ailleurs été mis en évidence qu'un substrat carboné est susceptible d'accélérer la synthèse de NTC, en assurant un apport supplémentaire de carbone par le bas et ce, par le biais des nanoparticules catalytiques. En effet dans le cas des nanoparois, synthétisés sans catalyseur, le substrat carboné n'a montré aucune influence sur leur croissance. Cet apport de carbone supplémentaire, principalement efficient en début de synthèse, permet en outre une nucléation plus homogène des NTC, qui permet d'améliorer l'homogénéité des tapis de NTC ainsi synthétisés.

Enfin l'étude temporelle a permis de mieux comprendre les mécanismes de croissance des NTC par notre procédé ECR-PECVD et a notamment permis de dégager certaines tendances lors de la synthèse de NTC. En effet il a été montré qu'au fur et à mesure de la croissance des NTC leur diamètre diminue, en raison de l'élongation progressive des nanoparticules catalytiques, laissant derrière elles quelques nanoparticules plus petites au cœur des NTC. Dans un premier temps, ceci a pour effet de réduire le pouvoir de protection au bombardement ionique des nanoparticules catalytiques présentes au sommet des NTC, induisant la formation de défauts sur leurs parois externes, qui favorisent la formation de carbone turbostratique. Cette diminution du diamètre augmente aussi la flexibilité des NTC, qui ont alors tendance à se regrouper en fagots. Ce phénomène de regroupement des NTC est d'ailleurs susceptible d'être facilité par la présence des liens entre nanotubes que constituent les plans de carbone turbostratique. Dans un deuxième temps, cette diminution du diamètre des NTC devient critique (< 10 nm) et les rend sensibles à la gravure physique par l'ammoniac, aboutissant à la destruction du sommet des NTC au bout de 4 heures de synthèse. Ce phénomène de destruction des NTC limite donc la longueur des tapis de NTC (< 5 μ m) pouvant être synthétisés par notre procédé ECR-PECVD. Néanmoins, en accord avec le résultat obtenu précédemment par Aurélien Gohier, montrant la possibilité de synthétiser des NTC de moins de 10 nm de diamètre en utilisant de l'hydrogène, moins agressif, à la place de l'ammoniac [Gohier07(1)] [Gohier08], il est envisageable de résoudre ce problème de destruction des NTC en remplaçant l'ammoniac par de l'hydrogène en cours de synthèse, dès que le diamètre des NTC s'approche du diamètre critique. Bien-sûr pour cela une étude plus approfondie devrait préalablement être menée afin d'une part, de déterminer de façon plus précise le moment d'apparition de ce phénomène entre 2 et 4 heures et d'autre part, de déterminer les conditions optimales de synthèse de NTC à peu de parois en plasma de C_2H_2 / H_2 avec la nouvelle configuration RF du réacteur.

Chapitre IV :

Applications électronique, biochimique et thermique des nanotubes de carbone multi-parois.

Ce chapitre est consacré aux différentes applications potentielles des NTC multi-parois étudiées lors de ce travail de thèse. Dans une première partie sera présentée une étude sur l'utilisation de NTC en tant qu'interconnexions pour la microélectronique. Puis une seconde partie sera consacrée à l'étude de l'utilisation de NTC comme transducteurs pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques. Enfin dans une troisième et dernière partie sera présentée une étude sur l'encapsulation de NTC par du nitrure d'aluminium pour la réalisation d'évacuateurs thermiques destinés à la microélectronique.

IV.1. Utilisation de NTC en tant qu'interconnexions pour la microélectronique : Synthèse de NTC multi-parois dans des vias.

Cette partie est consacrée aux travaux réalisés lors de cette thèse sur la synthèse de NTC multi-parois dans des vias (trous gravés dans la silice) dans le but d'être utilisés comme interconnexions pour la microélectronique. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de l'ANR « Nanoréseaux », qui est présentée dans une première section. Puis nous verrons la stratégie utilisée et enfin les résultats obtenus.

IV.1.1. Problématique de l'ANR « Nanoréseaux ».

Depuis les débuts de la microélectronique, la miniaturisation des composants évolue sans cesse en suivant la célèbre loi de Moore. Mais la technologie actuelle CMOS, utilisant des interconnexions en cuivre, est susceptible d'atteindre sa limite, en termes de miniaturisation, à l'approche du nœud 22 nanomètres [ITRS05], à cause de limitations fondamentales liées au cuivre. En effet la miniaturisation passe inévitablement par la diminution de la section des lignes de cuivre, qui entraîne une augmentation de leur résistivité et de la densité de courant qu'elles doivent supporter [Steinhögl02]. Or si la section des lignes passe en dessous de 22 nm, l'augmentation de la densité de courant génère une forte électromigration susceptible de détériorer la ligne de cuivre en activant la diffusion de ce dernier dans la silice, aboutissant ainsi à la formation de porosités dans la ligne de cuivre (fig. 1). De plus le facteur de forme requis pour ces vias constituera aussi un verrou technologique à lever. Il est donc évident, qu'une alternative à la technologie actuelle basée sur le cuivre devra être trouvée pour continuer la miniaturisation des composants au-delà du nœud 22 nanomètres. Les NTC apparaissent alors comme une alternative prometteuse en raison de leur facteur de forme élevé et de leurs excellentes propriétés électroniques, qui leur permettent de supporter une densité de courant bien plus grande que le cuivre (10^9 à 10^{10} A.cm⁻² pour un NTC multi-parois [Wei01] contre environ 10^7 A.cm⁻² pour le cuivre). Par ailleurs leur propriété de transport balistique du courant serait un atout supplémentaire, puisqu'elle permettrait d'apporter une solution innovante au problème de l'échauffement des composants par effet Joule et d'augmenter la fréquence de travail [Rosenblatt05].

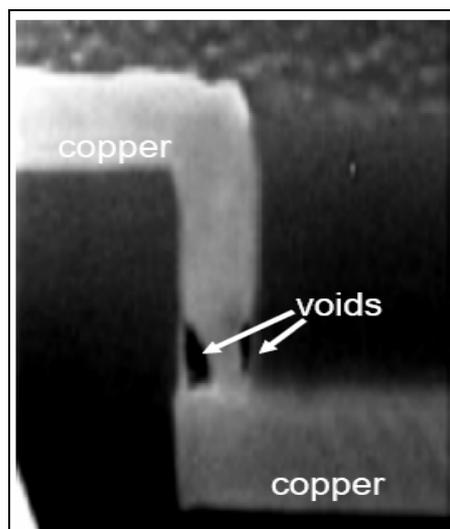


Figure 1 : Image d'une ligne de cuivre verticale détériorée par électromigration du cuivre dans la silice [Steinhögl 02].

L'objectif du projet « Nanoréseaux » est donc d'étudier la faisabilité du remplacement du cuivre par des NTC en tant qu'interconnexions. Pour ce faire la première étape à franchir est l'intégration 1D de NTC dans des vias traversants verticaux (fig. 2). Pour cette intégration 1D la voie la plus prometteuse est la synthèse de NTC directement en fond de vias puisque cela évite la nano-manipulation des NTC qui est très délicate et non adaptée à la réalisation de nanocircuits. Pour cette synthèse deux stratégies ont été étudiées, d'une part la synthèse d'un tapis de quelques dizaines de NTC mono-paroi par via a été étudiée au CEA/LITEN [Dijon10], et d'autre part la synthèse d'un ou quelques NTC multi-parois par via a été étudiée à l'IMN [Dubosc07(1)].

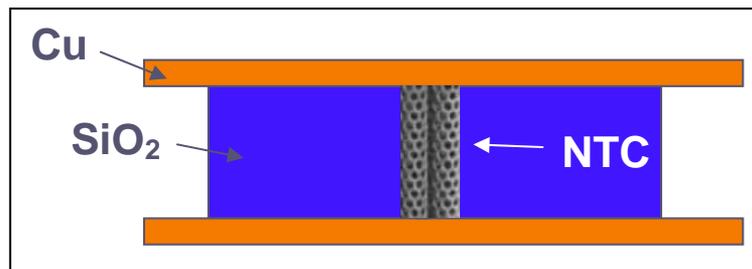


Figure 2 : Schéma de l'intégration 1D de NTC remplaçant une ligne de cuivre verticale.

A terme le but visé est la réalisation d'architectures 3D entièrement faites de NTC (fig. 3), mais les barrières technologiques à franchir sont grandes puisque pour cela il faudra maîtriser parfaitement l'unidirectionnalité des NTC en cours de croissance, les bifurcations entre les NTC et la bonne qualité des connexions avec le reste du circuit. L'utilisation de template d'alumine poreuse a été étudiée au LPICM et à l'IMN dans le but de maîtriser l'unidirectionnalité de la croissance des NTC, que ce soit pour les vias verticaux ou les lignes horizontales [Pribat09]. L'étude des bifurcations par greffage de nanoparticules de fer permettant un nouveau départ de croissance a été réalisée au CEA/LEM [Tukkanen09]. Des caractérisations électriques permettant de vérifier la qualité des NTC et des connexions ont été réalisées au GREMI et au CEA/LITEN. Dans le cadre de ma thèse de doctorat, je n'ai participé qu'à une petite partie de ce projet multidisciplinaire qu'est le projet « Nanoréseaux », je ne présenterai donc que la partie à laquelle j'ai participé et qui s'est déroulée à l'IMN.



Figure 3 : Illustration d'une architecture 3D réalisée en NTC.

IV.1.2. Stratégie utilisée pour l'intégration 1D de NTC multi-parois dans des vias ou des template.

L'étude menée à l'IMN sur l'intégration 1D de NTC dans des vias traversants verticaux a débuté lors de la thèse de Martin Dubosc [Dubosc06] [Dubosc07(1)], qui avait notamment travaillé sur des structures doubles damascènes avec catalyseur fournies par ST-Microelectronics (fig. 4) et avait montré la faisabilité de la synthèse à 520 °C de un ou plusieurs NTC au fond de chaque vias à partir de ce catalyseur (fig. 5) [Dubosc07(2)]. Mais la diminution de la température de synthèse sous le seuil des 450 °C reste primordiale, puisqu'au-delà de cette température l'activation de la diffusion de cuivre dans la silice est susceptible de détériorer la structure.

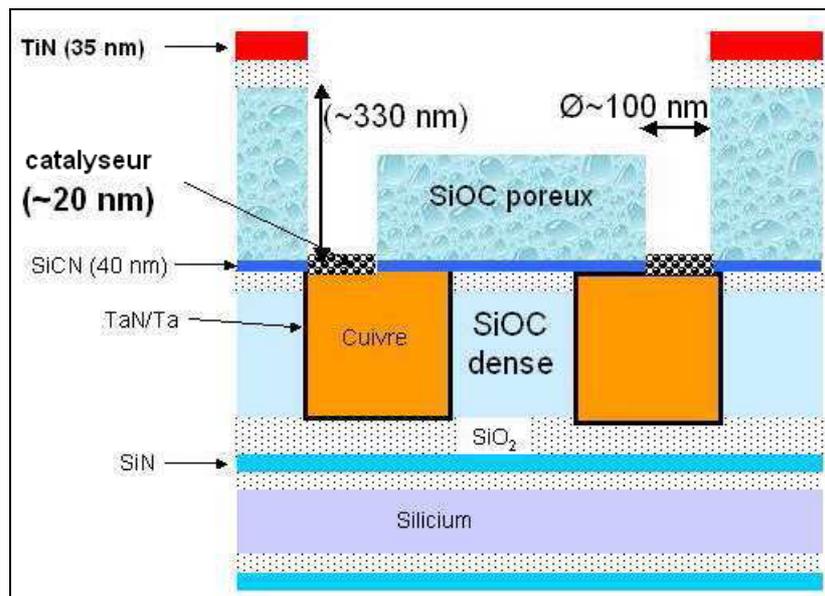


Figure 4 : Schéma d'une structure double damascène avec catalyseur déposé en fond de via par ST-microelectronics [Dubosc07(2)].

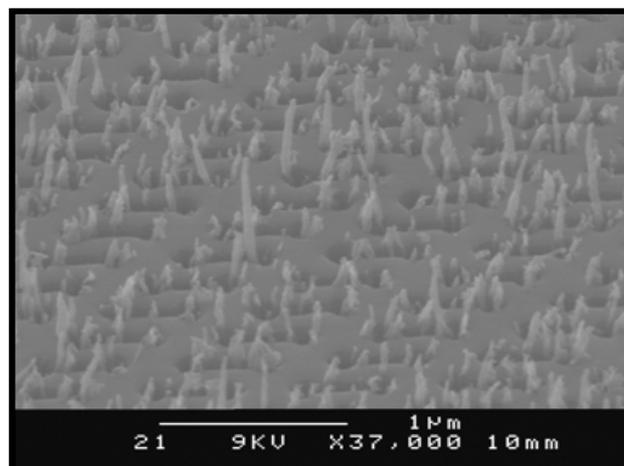


Figure 5 : Image MEB de NTC synthétisés en fond de vias d'une structure double damascène dans les conditions standard de synthèse de NTC à 520 °C [Dubosc07(2)].

Une autre approche, consistant à déposer nous-mêmes le catalyseur en fond de vias dans une structure simple damascène fournie par ST-Microelectronics (fig. 6), fut initiée lors de mon stage de master et du post-doc de Stéphane Casimirius coïncidant avec la fin de la thèse de Martin Dubosc. Pour cette approche le choix du catalyseur s'est porté vers le nickel, qui a

démontré ces bonnes propriétés de catalyse de NTC multi-parois [Gohier09]. Quant à la technique de dépôt, nous avons opté pour l'électrochimie qui, contrairement à la PVD, offre l'avantage de se faire sélectivement sur substrat conducteur [Dubosc07(1)], c'est-à-dire dans notre cas, sur le TiN en fond de vias. Ainsi la synthèse de NTC réalisée ensuite sur ce catalyseur devrait donc être aussi sélective et ne se faire qu'en fond de vias (fig. 7).

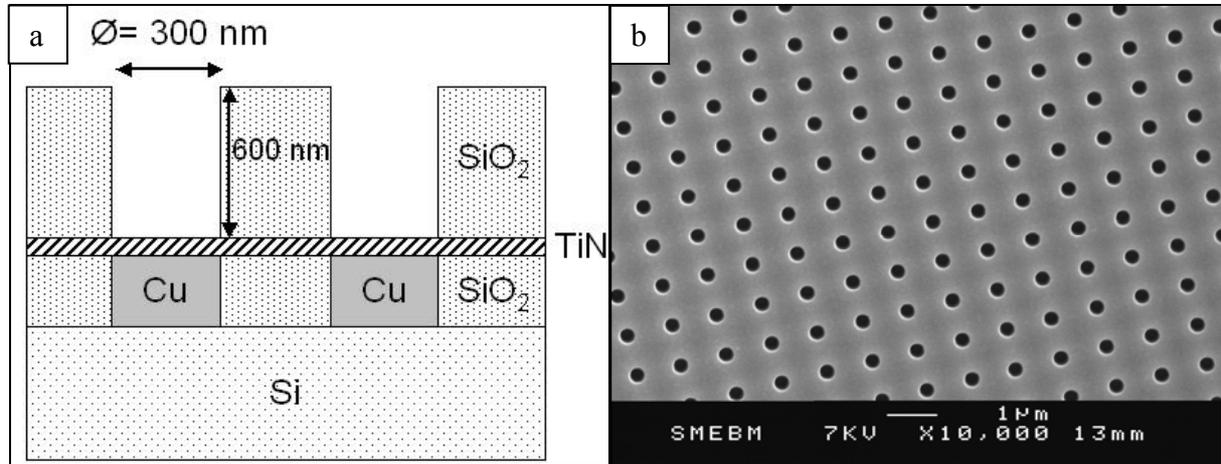


Figure 6 : Schéma en coupe (a) et image MEB vue de dessus (b) d'un réseau de vias traversants verticaux en structure simple damascène fournis par ST Microelectronics.

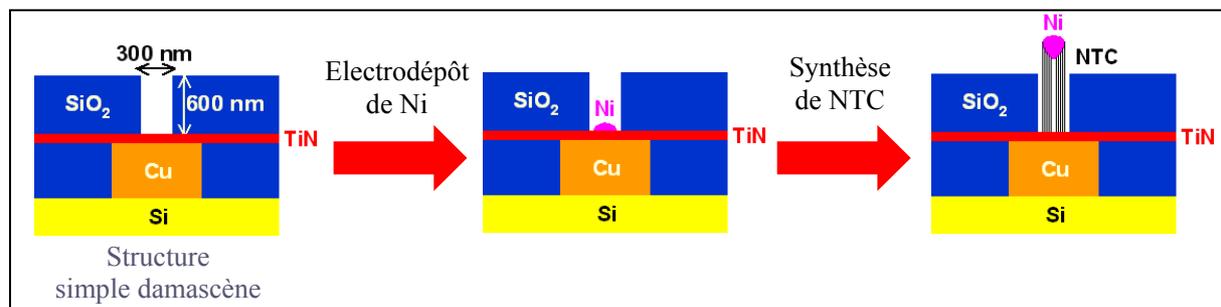


Figure 7 : Schéma en coupe des différentes étapes du procédé de synthèse de NTC en fond de vias d'une structure simple damascène.

En parallèle une autre étude fut menée sur l'utilisation de template d'alumine poreuse permettant de contrôler la taille et la densité des NTC et surtout d'assurer l'unidirectionnalité de leur croissance. Le procédé alors développé (fig. 8) consiste à réaliser l'oxydation anodique d'une couche mince d'aluminium [Gras06] déposée par PVD sur un substrat de cuivre sur silicium, puis à électrodéposer du nickel au fond des pores ainsi créés pour enfin synthétiser des NTC à partir de ce nickel. Bien-sûr l'utilisation de ces NTC en microélectronique nécessite une dernière étape d'élimination de l'alumine, qui peut se faire par dissolution sans détérioration des NTC [Yin04].

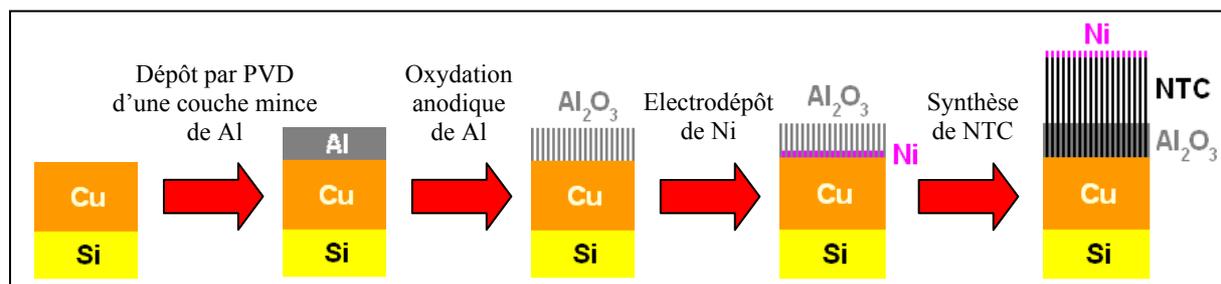


Figure 8 : Schéma en coupe des différentes étapes du procédé de synthèse de NTC en fond de pores d'un template d'alumine poreuse.

La figure 9 présente le résultat final obtenu à 600 °C en configuration grille [Minéa05] (cf. section II.1.3.1.c) et avec un plasma de C₂H₂ / H₂ [Gohier07(1)] [Gohier08] [Dubosc07(2)], c'est-à-dire un tapis de NTC de densité (~ 100 NTC/μm²) et de diamètre (~ 20 nm) rendus homogènes par les pores.

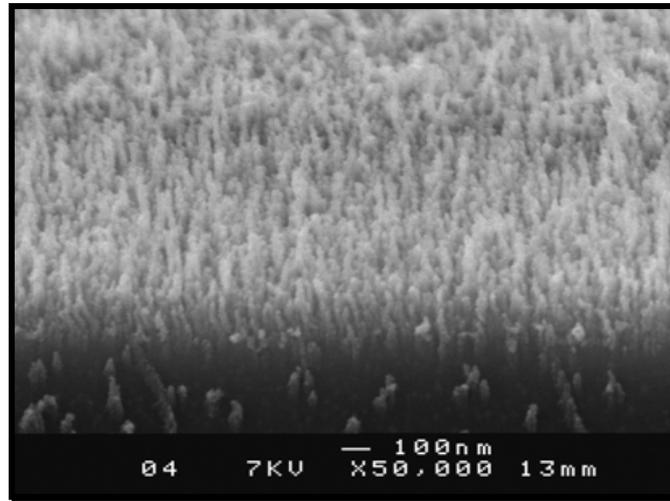


Figure 9 : Image MEB de NTC synthétisés, en configuration grille à 600 °C, dans des pores d'alumine [Dubosc07(2)].

IV.1.3. Résultats expérimentaux sur la synthèse de NTC multi-parois dans des vias.

Les conditions plasma ayant déjà été optimisées sur substrat plan (cf. section III.1.), l'étude présentée ici porte principalement sur la première étape du procédé, à savoir le dépôt de catalyseur en fond de via par voie électrochimique, et plus précisément sur le temps d'électrodépôt, les autres paramètres ayant déjà été optimisés [Dubosc07(1)] (cf. sections II.1.3.2.c et III.2.1.2.). Le nombre d'échantillons fournis étant restreint, il a été choisi d'observer directement le résultat final obtenu après électrodépôt et synthèse de NTC en ne faisant varier que les conditions de l'électrodépôt. Ainsi, dans cette partie, tous les dépôts par ECR-PECVD ont été réalisés dans les conditions standard de synthèse de NTC à 450 °C (cf. section III.1.4.). Seuls les temps d'électrodépôt du nickel et de synthèse des NTC varient. La figure 9 présente le résultat final obtenu après une heure de synthèse de NTC sur des nanoparticules de nickel préalablement électrodéposées en fond de via pendant 5, 10 et 20 s. Le résultat obtenu avec un électrodépôt de 20 s (fig. 9c) montre que le nickel déborde de tous les vias et n'a pas permis la synthèse de NTC en raison d'une taille de particule bien trop élevée pour permettre leur sursaturation en carbone et donc la nucléation d'un NTC. Il apparaît donc que le temps d'électrodépôt du nickel est trop long. Avec un électrodépôt de 10 s (fig. 9b), le nickel remplit complètement les vias même s'il n'en déborde pas. Néanmoins, la taille de ces nanoparticules reste toujours trop importante pour initier la synthèse de NTC. Avec un électrodépôt de 5s (fig. 9a), le nickel ne remplit plus que la moitié du via mais la nucléation de NTC n'est toujours pas possible. Il est donc nécessaire de diminuer encore plus le temps d'électrodépôt du nickel. Par contre on peut remarquer que dans tous les cas, les conditions plasma, même si elles ne permettent pas la synthèse de NTC sur catalyseur, aboutissent à la formation de nanoparois perpendiculaires à la surface de la silice dépourvue de catalyseur.

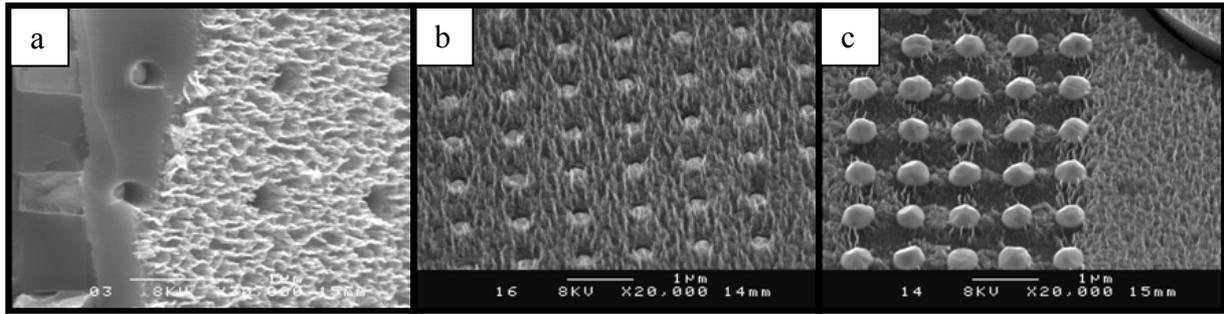


Figure 9 : Images MEB des vias après électrodépôt de nickel de 5 (a), 10 (b) et 20 s (c) et dépôt d'une heure par ECR-PECVD dans les conditions standard de synthèse de NTC à 450 °C.

Les figures 10 et 11 présentent les résultats finaux obtenus avec un temps d'électrodépôt du nickel allant de 0,8 à 2,6 s. Le résultat obtenu avec un temps d'électrodépôt de 2,6 s (fig. 10c et 11c) fait apparaître des NTC d'environ 120 à 150 nm de diamètre, ayant crû en mode "Tip growth", reconnaissables à la particule catalytique présente à leur sommet (fig. 10c). Leur longueur ne semble pas parfaitement homogène mais leur longueur moyenne semble être légèrement inférieure à la profondeur des vias (600 nm), puisque seuls quelques NTC dépassent de la surface (fig. 11c), alors que la plupart d'entre eux l'atteignent à peine. Ainsi la présence de NTC trop courts pour être vus au fond des 10 % de vias où rien n'apparaît, ne peut pas être exclue. Donc le taux de remplissage des vias par des NTC semble proche des 100 % et est en tout cas supérieur à 90 %. Il semble donc que, pour ce temps d'électrodépôt, la taille des nanoparticules de nickel (120 à 150 nm) soit adéquate à la catalyse de NTC. Par ailleurs, comme précédemment, la silice est recouverte de nanoperois perpendiculaires à sa surface. La synthèse de NTC se fait donc bien sélectivement en fond de vias, et ce grâce à la sélectivité du dépôt de nickel par voie électrochimique. Le résultat obtenu avec un temps d'électrodépôt de 1,4 s (fig. 10b et 11b) est assez similaire au précédent. Néanmoins le diamètre des NTC est légèrement inférieur (100 à 120 nm) en raison de la taille légèrement plus faible des nanoparticules de nickel induite par un temps d'électrodépôt plus court. Enfin il apparaît qu'avec un temps d'électrodépôt de 0,8 s (fig. 10a et 11a), aucun NTC n'a pu croître, seuls sont visibles les nanoperois présents sur la silice. Il semble donc que dans ce cas les nanoparticules de nickel soient trop petites pour la synthèse de NTC en fond de via dans ces conditions plasma.

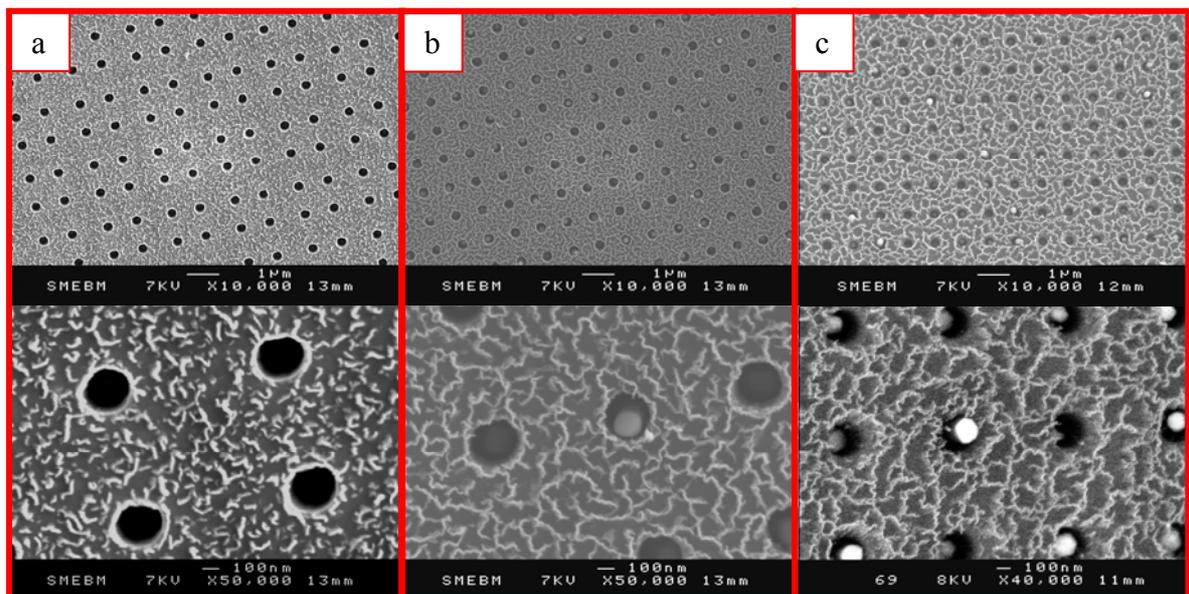


Figure 10 : Images MEB (vue de dessus) des vias après électrodépôt de nickel de 0,8 (a), 1,4 (b) et 2,6 s (c) et dépôt d'une heure par ECR-PECVD dans les conditions standard de synthèse de NTC à 450 °C.

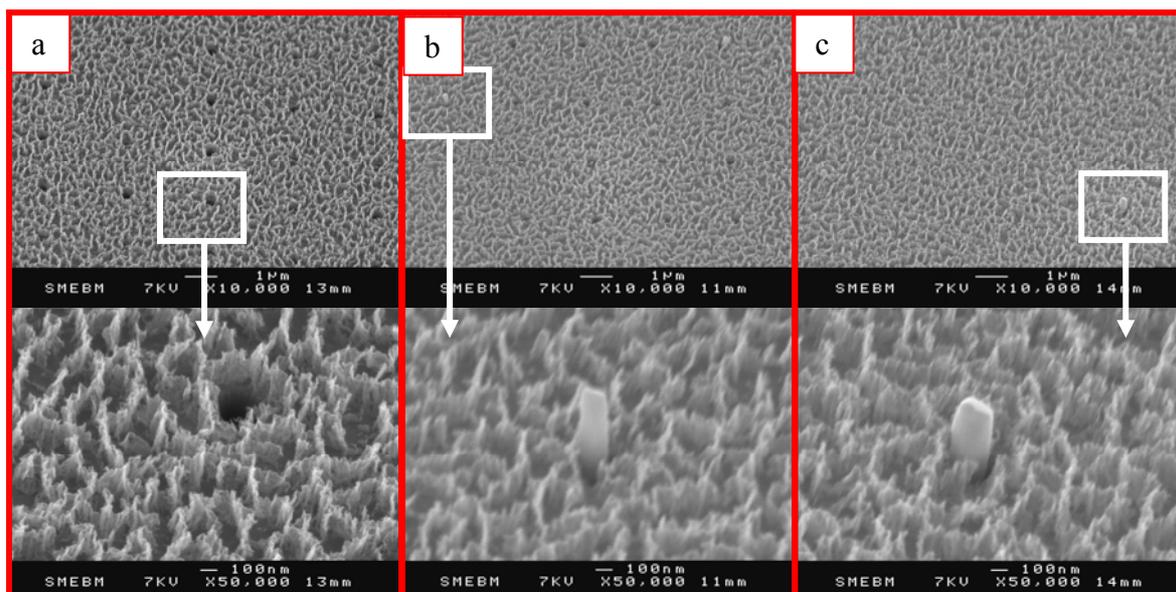


Figure 11 : Images MEB (vue à 45° de la surface) des vias après électrodépôt de nickel de 0,8 (a), 1,4 (b) et 2,6 s (c) et dépôt d'une heure par ECR-PECVD dans les conditions standard de synthèse de NTC à 450°C.

Nous avons alors effectué des observations MEB des nanoparticules de nickel avant la synthèse de NTC (fig. 12). Ces dernières indiquent qu'au bout de 0,8 s (fig. 12a), il y a plusieurs petites nanoparticules (< 60 nm) au fond des vias, qui finissent par se regrouper pour ne former plus qu'une seule nanoparticule plus grosse (> 100 nm) au bout de 1,4 s (fig. 12b).

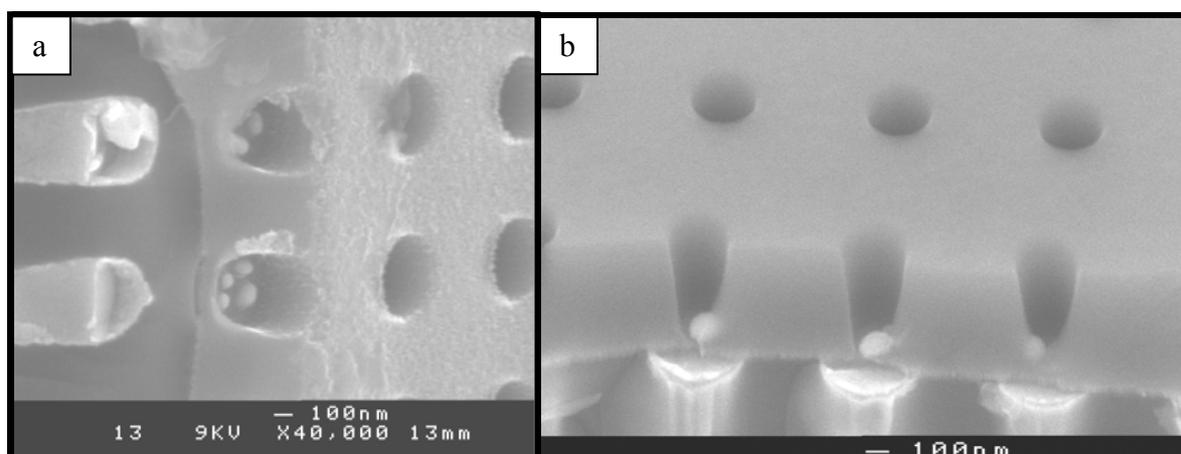


Figure 12 : Images MEB des nanoparticules électrodéposées pendant 0,8 (a) et 1,4 s (b) en fond de vias.

L'image MEB d'un NTC dépassant d'un via, prise en électrons rétrodiffusés (fig. 13a), met en évidence la nanoparticule de nickel présente au sommet du NTC observé, le mode de croissance est donc de type "Tip growth". Par ailleurs la forme allongée de cette nanoparticule semble confirmer qu'il s'agit bien d'un NTC et non d'une nanofibre de carbone.

Cette forme allongée de la nanoparticule de nickel est encore plus marquée sur l'image MEB de la tranche (fig. 13b), ce qui met clairement en évidence la présence d'un cœur creux caractéristique des NTC. Par ailleurs cette image permet d'évaluer la hauteur des nanoparois présents à la surface de la silice à un peu plus de 200 nm. La présence de ces nanoparois est bien-sûr parasite, d'une part pour l'intégration de ce procédé dans une chaîne de fabrication, puisqu'ils nécessiteraient une étape supplémentaire de suppression ; et d'autre part pour l'évaluation de la qualité des NTC qui, dans ce cas, ne peut pas se faire par Raman,

puisqu'il serait alors impossible de distinguer la contribution des NTC et des nanoparois dans la bande G (cf. section II.2.3.). Mais les résultats de Martin Dubosc (fig. 5) ont montré que la présence d'une couche mince de TiN à la surface de la silice empêchait la formation de ces nanoparois.

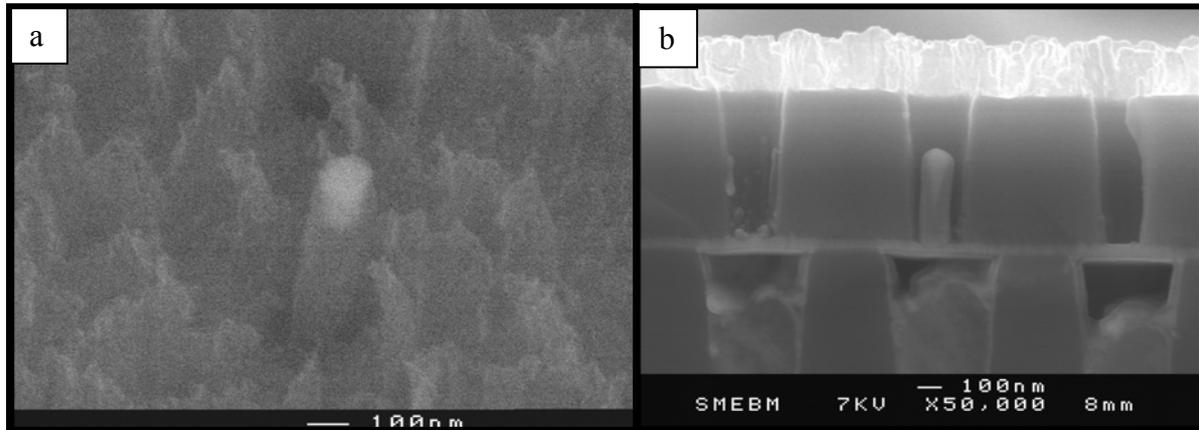


Figure 13 : Images MEB de NTC synthétisés pendant une heure à 450 °C à partir de nickel électrodéposé en fond de via pendant 1,4 s. Image en électrons rétrodiffusés (a) et vue de la tranche (b).

En résumé, les résultats précédents montrent que, pour un temps d'électrodépôt de nickel compris entre 1,4 et 2,6 s, les conditions plasma standard permettent, en une heure de dépôt, de synthétiser des NTC dans quasiment tous les vias avec un NTC par via. Mais il apparaît que la longueur des NTC ne soit pas suffisante pour connecter les lignes de cuivre inférieures et supérieures, puisque la plupart d'entre eux n'atteignent pas la surface de la silice.

Pour remédier à ce problème de longueur, une synthèse de NTC de deux heures a été réalisée à partir de nickel électrodéposé pendant 1,4 s (fig. 14). Dans ces conditions, on pourrait s'attendre à obtenir des NTC deux fois plus longs qu'au bout d'une heure de dépôt en considérant le temps de nucléation négligeable. Mais il apparaît très clairement qu'au contraire, le résultat alors obtenu soit similaire à celui obtenu en seulement une heure de synthèse. Il semblerait donc qu'il y ait un phénomène limitant le processus de synthèse de NTC, qui aboutit à une stagnation de la longueur des NTC entre 1 heure et 2 heures de dépôt. Or on constate que cette longueur semble être restreinte à la profondeur du via, puisque dans les deux cas seuls quelques NTC dépassent légèrement de la surface de la silice (fig. 11b et 14b). Ainsi le phénomène limitant la synthèse des NTC semble être lié au changement relativement brutal de l'environnement proche de la nanoparticule catalytique au moment où le sommet du NTC se rapproche de la surface de la silice, qui pourrait avoir une influence sur la suite de la synthèse. Néanmoins il semble que la formation des nanoparois soit aussi limitée par ce phénomène, puisque leur hauteur est aussi similaire à celle obtenue en une heure de dépôt, soit environ 200 nm (fig. 12c). Or il semble moins vraisemblable qu'un nanowall situé entre deux vias ressente le fait que les NTC des vias voisins s'approchent de la surface. Ainsi cette simple explication ne suffit pas, bien qu'il semble tout de même qu'il se passe quelque chose quand le sommet des NTC se rapproche de la surface de la silice.

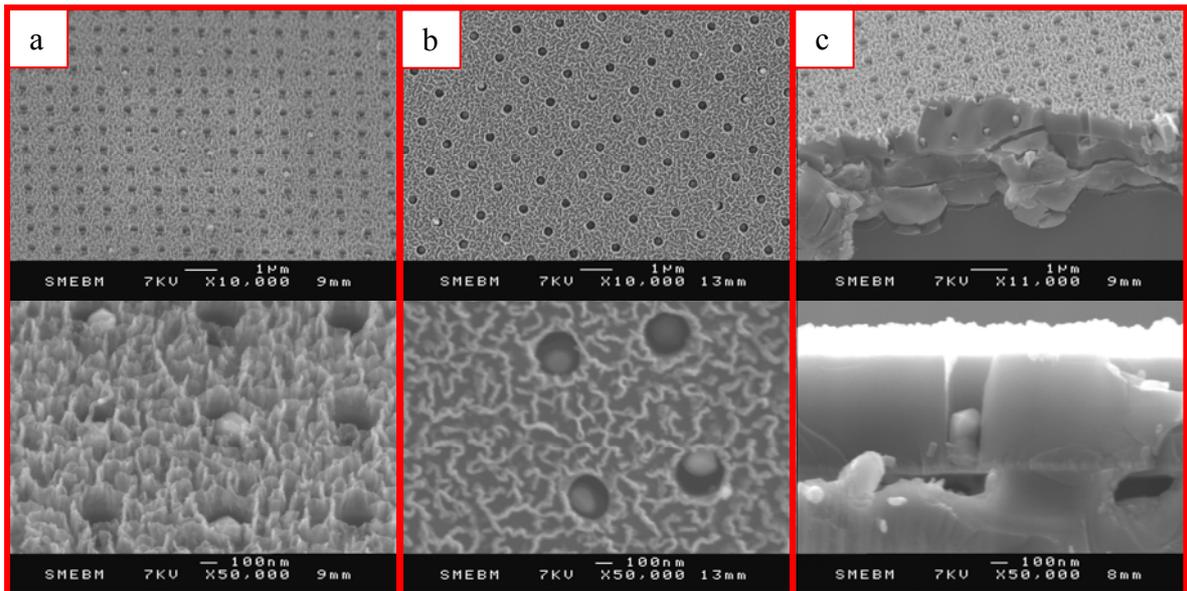


Figure 14 : Images MEB de NTC synthétisés en fond de vias, pendant 2 heures à 450 °C, à partir de nickel électrodéposé pendant 1,4 s. Vues à 45° (a), vues du dessus (b) et vues de la tranche (c).

Cette limitation de la synthèse des NTC pourrait aussi être liée à une température de synthèse insuffisante pour nos conditions plasma, puisque comme cela a été montré précédemment sur substrat plan, la diminution de la température est susceptible de réduire le rendement de la synthèse (cf. section III.1.2.5.). En effet par comparaison avec les résultats obtenus par M. Dubosc à 520 °C à partir du catalyseur fourni par ST-microelectronics (fig. 5), il apparaît qu'à 450 °C et à partir de nickel électrodéposé, le taux de remplissage des vias et la vitesse de croissance des NTC sont moins élevés. Ainsi afin de distinguer l'effet de la température et celui du catalyseur sur ce rendement, deux synthèses de NTC ont été réalisées, l'une à 520 °C à partir du nickel électrodéposé dans une structure simple damascène (fig. 15a), et l'autre à 450 °C à partir du catalyseur fourni par ST-microelectronics dans une structure double damascène (fig. 15b). Le résultat de la première synthèse (fig. 15a) fait apparaître un ou plusieurs longs NTC débouchant dans chaque via. La multiplication du nombre de NTC par via, par rapport à la synthèse à 450 °C (fig. 11b), peut s'expliquer par une restructuration de la nanoparticule de nickel présente dans chaque via en plusieurs nanoparticules plus petites sous l'effet de la température plus élevée. Quant au rendement, il apparaît que, pour le nickel électrodéposé, il soit bien meilleur à 520 °C qu'à 450 °C aussi bien en termes de taux de remplissage que de longueur des NTC. Le résultat de la deuxième synthèse (fig. 15b) fait apparaître plusieurs NTC par via dépassant à peine de la surface avec un taux de remplissage des vias de 100 %. Par comparaison avec le résultat obtenu à 520 °C à partir de ce même catalyseur (fig. 5), il apparaît une diminution du rendement à 450 °C vis-à-vis de la longueur des NTC ainsi qu'une diminution de la qualité des NTC qui semblent alors recouverts de carbone turbostratique.

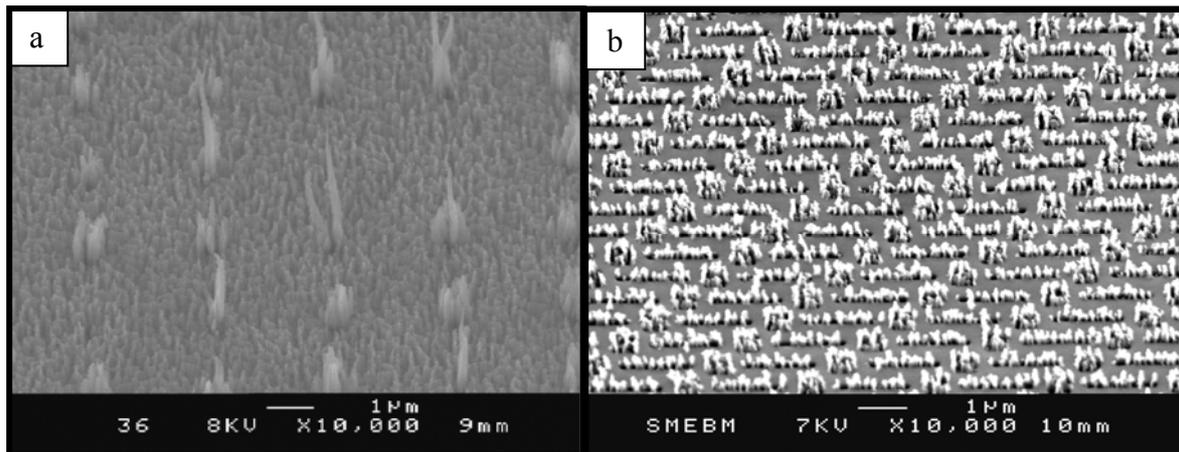


Figure 15 : Images MEB de NTC synthétisés pendant 1 heure en fond de vias, (a) à 520 °C à partir de nickel électrodéposé pendant 1,4 s dans une structure simple damascène et (b) à 450 °C à partir du catalyseur fourni par ST-microelectronics dans une structure double damascène.

Ainsi ces derniers résultats montrent qu'indépendamment du catalyseur, la diminution de la température de synthèse entraîne inévitablement une diminution du rendement. Or nous avons montré qu'à 450 °C, cette diminution du rendement ne peut pas être simplement compensée par une augmentation du temps de synthèse. Il semblerait donc que pour nos conditions plasma, une température de 450 °C reste insuffisante pour assurer un rendement adéquat. Ainsi le manque d'énergie thermique au niveau du catalyseur semble constituer le principal phénomène limitant la synthèse de NTC pour nos conditions plasma. Donc la diminution de la température de synthèse en deçà de 450 °C tout en gardant un rendement correct reste une difficulté à franchir. Il faut cependant noter que dans l'hypothèse où les NTC remplaceraient la totalité du cuivre, cette limite de 450 °C, correspondant à l'activation de la diffusion du cuivre dans le silicium, ne serait plus valide. Malgré tout ce travail a démontré la possibilité de synthétiser des NTC à 450 °C en fond de vias de 300 nm de diamètre, le rendement restant à améliorer. La prochaine étape sera de réaliser la synthèse de NTC dans des vias bien plus petit, puisque pour faire mieux que le cuivre, il faudrait des NTC de moins de 22 nm de diamètre (cf. section IV.1.1.). De par leur dimension les templates d'alumine poreuse semblent prometteurs pour avancer dans cette voie. Abordons donc à présent la synthèse de NTC dans des templates d'alumine poreuse.

IV.1.4. Résultats expérimentaux sur la synthèse de NTC multi-parois dans des templates d'alumine.

La figure 17 présente les pores utilisés pour la synthèse de NTC, obtenus après oxydation anodique d'une couche mince d'aluminium dans les conditions optimales déterminées lors du stage de master de Raphaël Gras [Gras06]. Leur diamètre apparaît relativement homogène, il est d'environ 20 nm. Le dépôt de nanoparticules de nickel en fond de pores a ensuite été réalisé par voie électrochimique (cf. section II.1.3.2.c et III.2.1.2.).

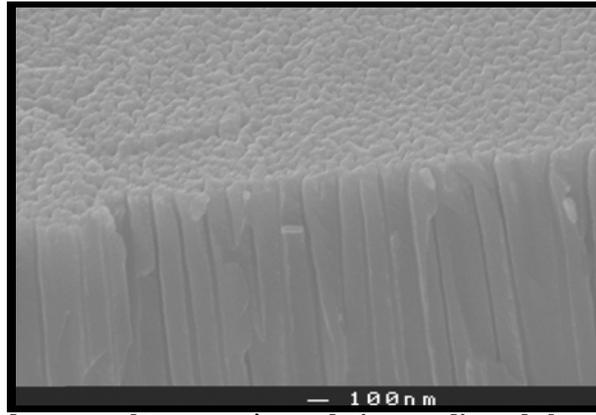


Figure 17 : Image MEB des pores obtenus après oxydation anodique de la couche mince d'aluminium.

Le résultat final obtenu après électrodépôt de nickel au fond des pores et synthèse de NTC dans les conditions standard à 450 °C est présenté à la figure 18. Sur les vues de la surface (fig. 18a), il apparaît un tapis de NTC qui semble inhomogène en densité et en taille à cause de la présence de zones où la densité et la longueur des NTC est plus importante. De plus on peut remarquer que le diamètre des NTC peut aller jusqu'à 100 nm alors que la taille des pores n'est que de 20 nm. Ainsi il semble que ces NTC n'aient pas commencé à croître à partir du fond des pores mais uniquement en surface, ce qui laisse supposer que le nickel ait été présent en surface, soit parce que ce dernier remplissait et dépassait initialement des pores, soit parce qu'il a diffusé en surface sous l'effet de la température lors de la synthèse de NTC. Les vues de la tranche (fig. 18b) ne permettent pas d'infirmer cette hypothèse puisqu'elles ne font pas apparaître les pores. Par comparaison au résultat obtenu par M. Dubosc dans la configuration grille à 600 °C dans une atmosphère de C₂H₂ / H₂ (fig. 9), configuration propice à la synthèse de NTC à peu de parois [Gohier07(1)] [Gohier08]. Il apparaît que nos conditions standard de synthèse de NTC à 450 °C en atmosphère C₂H₂ / NH₃ ne permettent pas la synthèse de NTC avec un diamètre de 20 nm. Par manque de temps et d'échantillons d'alumine, nous n'avons malheureusement pas réussi à adapter les conditions plasma et la température pour d'une part obtenir des NTC de diamètre inférieur à 20 nm et à les faire croître à l'intérieur de ces templates.

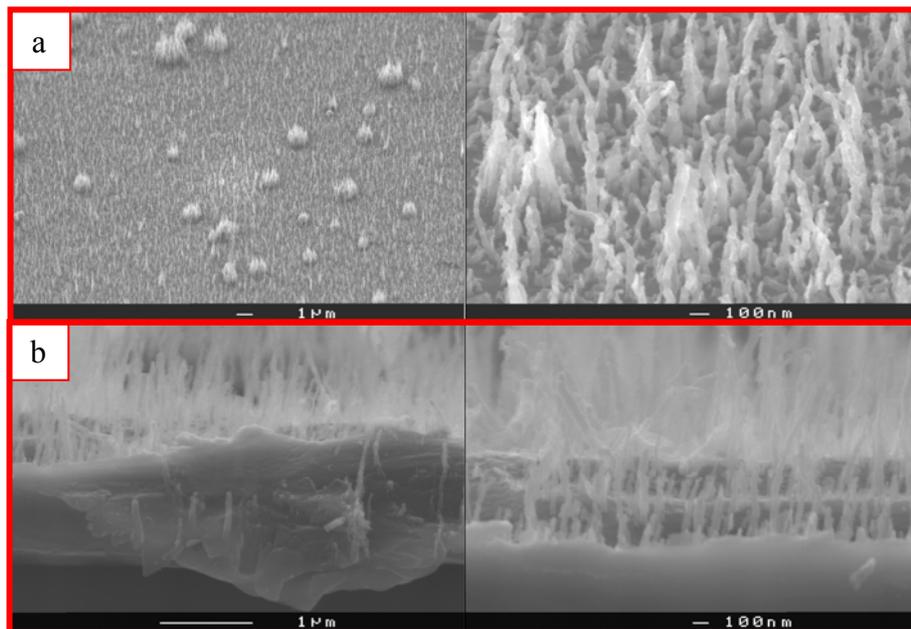


Figure 18 : Images MEB de NTC synthétisés pendant 1 heure à 450 °C à partir de nickel électrodéposé en fond de pores d'alumine. Vue de la surface (a), vue de la tranche (b).

IV.1.5. Conclusion sur l'utilisation de NTC comme interconnexions.

Cette étude sur la possibilité d'utiliser des NTC comme interconnexions constitue une petite contribution à l'ensemble des travaux qui seront nécessaires pour la réalisation d'architectures 3D entièrement constituées de NTC. Elle a tout de même permis de montrer la faisabilité de l'intégration 1D de NTC multi-parois dans des vias traversants verticaux de 300 nm de diamètre, et ce à une température non destructrice pour les composants à base de cuivre (450 °C). Néanmoins nous avons vu qu'une température de 520 °C permet d'obtenir un meilleur rendement et il a déjà été montré qu'une température plus élevée permet d'obtenir une meilleure graphitisation des NTC [Lee01] [Bae05] [Gohier07(2)]. Ainsi, bien que la diminution de la température de synthèse des NTC reste un challenge intéressant en règle générale, l'utilisation d'une température de synthèse supérieure à 450 °C ne peut être totalement exclue pour la réalisation d'architectures 3D en NTC. En effet cela permettrait d'optimiser leur qualité et, dans l'hypothèse d'un remplacement total du cuivre, la limite imposée par l'activation de sa diffusion (~ 450 °C) ne tient plus. Malgré tout pour atteindre l'objectif, de nombreuses barrières technologiques restent à franchir. Il faudra notamment diminuer les dimensions des vias et des NTC au-delà de la limite fixée par le cuivre (22 nm) et maîtriser parfaitement l'unidirectionnalité de la croissance des NTC. Pour cela l'approche template semble prometteuse. Mais malheureusement notre contribution à cette thématique est restée limitée, puisque notre principal résultat a montré l'inadéquation de nos conditions de synthèse en plasma de C_2H_2 / NH_3 pour la synthèse de NTC ayant les dimensions attendues. La possibilité de synthétiser des NTC dans des pores d'alumine a tout de même été montrée par le LPICM [Pribat09], bien que le rendement de leur procédé par CVD assistée par filament chaud reste à améliorer (fig. 19a). Par ailleurs la maîtrise des bifurcations entre NTC constituera une autre étape primordiale pour la réalisation d'architectures complexes. Dans le cadre de cette ANR, une étude sur le greffage de nanoparticules de fer permettant un nouveau départ de croissance a été menée au CEA/LEM [Tukkanen09], qui a montré la faisabilité d'un tel procédé mais, pour le moment, sans maîtriser l'unidirectionnalité de la croissance des NTC (fig. 19b). Le chemin restant à parcourir pour remplacer le cuivre par des NTC est donc encore long et passera aussi par une parfaite maîtrise de la qualité structurale des NTC, permettant d'exploiter au mieux leurs propriétés électroniques exceptionnelles. Mais les potentialités des NTC, tant en terme de miniaturisation qu'en terme de limitation de l'échauffement des composants par effet Joule, méritent largement l'intérêt qu'elles suscitent.

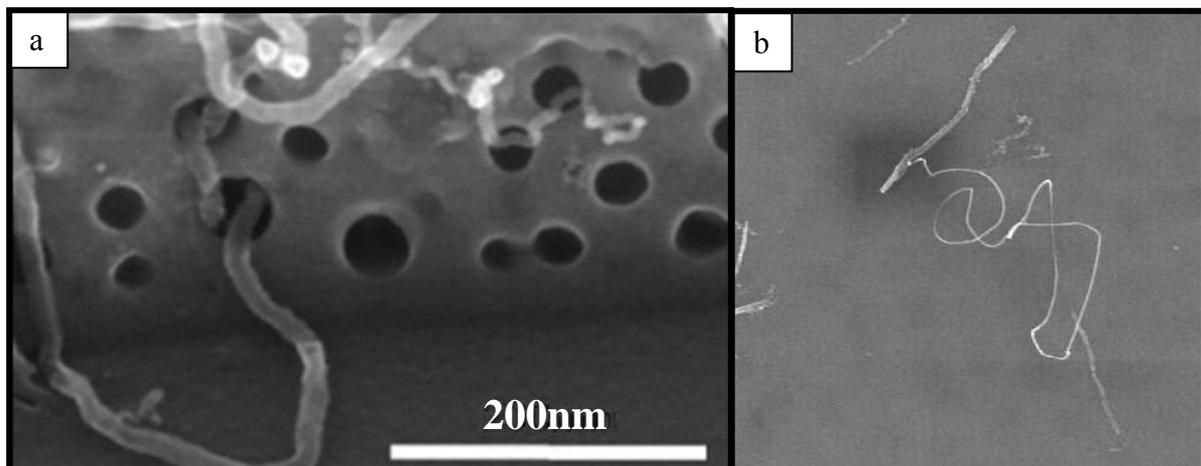


Figure 19 : Images MEB de NTC synthétisés par CVD (a) dans des pores d'alumine [Pribat09], (b) à partir d'une nanoparticule de fer greffée sur un NTC [Tukkanen09].

IV.2. Utilisation de tapis de NTC multi-parois orientés pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques.

Cette partie est consacrée aux travaux réalisés lors de cette thèse sur la synthèse de NTC multi-parois sur substrat conducteur pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet Région Pays de la Loire « Biocap'Loire », qui est présenté dans une première section. Puis nous verrons la stratégie utilisée et enfin les résultats obtenus.

IV.2.1. Problématique du projet Région « Biocap'Loire ».

La détection et le dosage d'entités chimiques en solution sont nécessaires dans de nombreux domaines tels que celui de l'agroalimentaire, du biomédical, et de l'environnement. Dans ce contexte, deux problèmes se posent. D'une part selon l'analyte, la détection et le dosage peuvent nécessiter des manipulations fastidieuses, et d'autre part il est nécessaire de disposer de méthodes d'analyse à la fois sensibles et sélectives. Ainsi, dans le cadre du projet « Biocap'Loire », un biocapteur électrochimique à base de NTC a été développé, en collaboration avec le laboratoire CEISAM de l'Université de Nantes et le laboratoire PCI de l'Université du Maine. Le principe de fonctionnement de ce biocapteur (fig. 20) consiste à collecter sur une électrode, par transfert direct d'électrons, le courant généré par la réaction de régénération électrochimique de la forme réduite d'une enzyme rédox (ex : HRP), spécifiquement choisie pour réagir de façon sélective avec l'analyte à doser (ex : H_2O_2). Ainsi ce type de biocapteur permettrait aussi le dosage de molécules spécifiques, puisque le courant ainsi collecté serait proportionnel à la quantité de cette molécule en solution. Il serait très simple d'utilisation, puisqu'une simple immersion dans la solution suffirait. L'adaptabilité du procédé de réalisation à différentes enzymes de détection permettrait quant à elle la réalisation de différents biocapteurs spécifiques à différentes molécules. Par ailleurs le transfert direct d'électrons entre l'enzyme de détection et l'électrode facilite la baisse du seuil de détection. En effet ce dernier maximise le courant collecté par rapport à un transfert indirect d'électrons faisant appel à un médiateur rédox, susceptible d'introduire une résistance au passage du courant et d'initier des réactions parasites susceptibles d'interférer sur la détection.

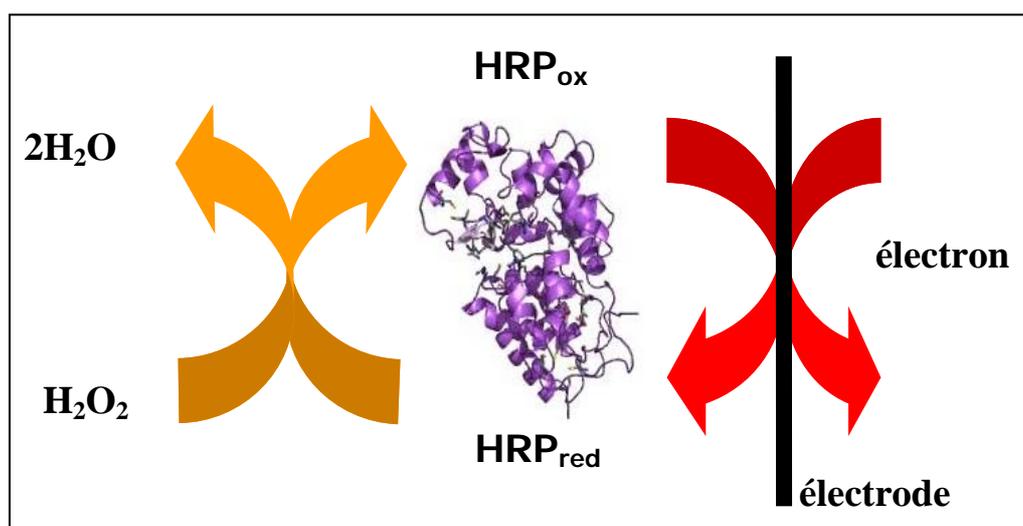


Figure 20 : Schéma du principe de fonctionnement d'un biocapteur électrochimique à transfert direct d'électrons (exemple de la détection de H_2O_2 par de l'HRP).

Ainsi, grâce à leurs propriétés électroniques exceptionnelles, les NTC sont de très bons candidats pour assurer ce transfert direct d'électrons, dans la perspective de diminuer encore le seuil de détection. De plus leur excellent facteur de forme (> 100) octroi une surface spécifique optimale à un tapis de NTC orientés de densité adéquate à l'insertion d'une enzyme, ce qui permettrait de maximiser l'interaction de l'électrode avec cette dernière. Le contrôle de l'orientation des NTC et de leur densité à la surface de l'électrode est donc primordial pour ce type d'application. La PECVD s'impose donc comme la technique de synthèse de NTC la mieux adaptée pour la réalisation de ce type d'électrode (cf. section I.3.2.2.a).

Néanmoins la principale difficulté qui se pose pour l'utilisation de NTC est l'optimisation du contact électronique entre les NTC et l'enzyme. En effet plusieurs voies ont été explorées au cours de ce projet et la première, qui est aussi la plus simple, fut la physisorption. Celle-ci consiste à déposer une solution contenant l'enzyme de détection sur la surface de l'électrode à base de NTC puis à laisser sécher une dizaine d'heures avant de rincer le tout. La figure 21 présente le résultat obtenu par Erwan Luais avec cette méthode dans le cas du dosage de H_2O_2 par de la HRP [Luais08(2)]. Il est apparu que cette méthode permet bien d'assurer un transfert électronique, puisqu'un courant est bien collecté par l'électrode. Il a aussi été démontré que ces mesures restaient inchangées après plusieurs utilisations d'une même électrode, ce qui indique une bonne immobilisation de la HRP par le tapis de NTC. Néanmoins afin de diminuer encore le seuil de détection, il restait à augmenter le courant collecté, c'est-à-dire améliorer le transfert électronique entre l'enzyme et les NTC.

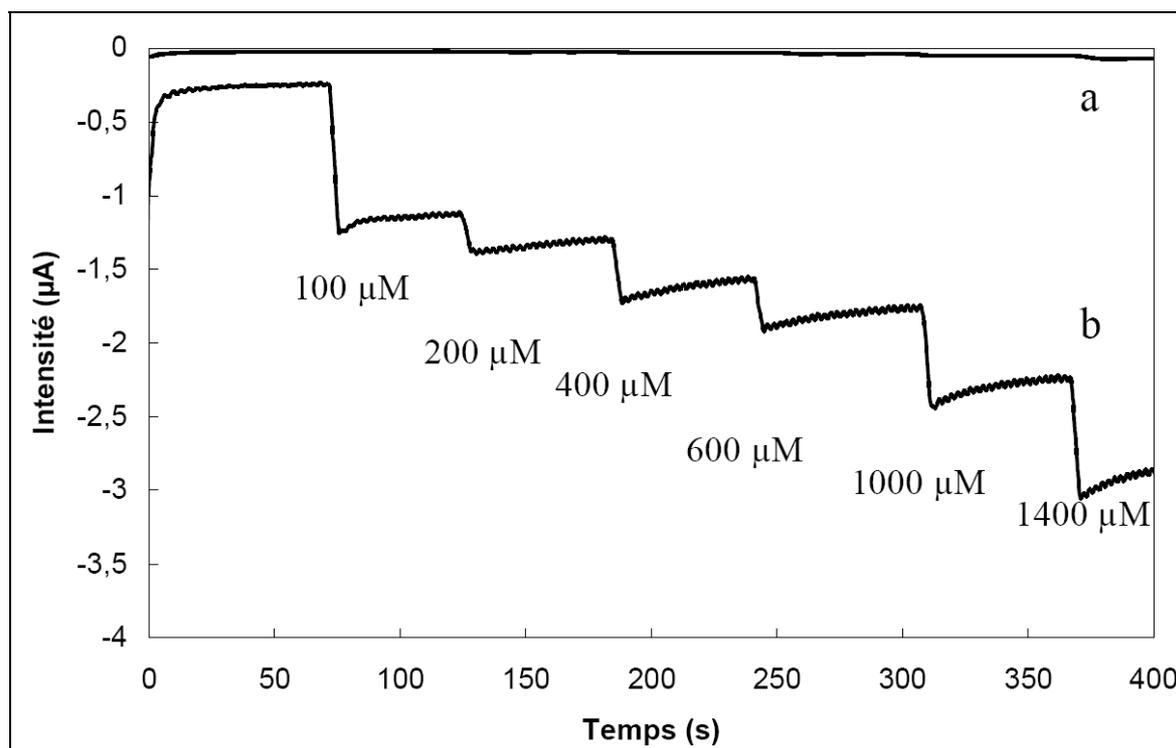


Figure 21 : Chronoampérogrammes réalisés sur des électrodes à base de NTC avant (a) et après (b) physisorption de HRP, pour le dosage du H_2O_2 dans une solution aqueuse de tampon phosphate (PBS) de pH 7 et KCl 0,1 M, sous agitation, $E = 0V$ vs ECS [Luais08(2)].

Pour cela une autre méthode fut utilisée, consistant à immobiliser de façon covalente l'enzyme sur les NTC. Cette méthode consiste à utiliser un "espaceur", contenant des fonctions susceptibles de réagir et de former des liaisons covalentes avec les NTC et d'autres

avec l'enzyme. La figure 22 présente le résultat obtenu dans le cas de la détection de H_2O_2 par une électrode de NTC préalablement modifiée par la HRP immobilisée de façon covalente aux NTC par de l'EDC [Luais10]. L'utilisation d'un espaceur apparaît augmenter de façon significative la vitesse de transfert électronique entre les NTC et la HRP, puisque le courant ainsi collecté (fig. 22b) est environ 4 fois supérieur à celui collecté avec de la HRP physisorbée (fig. 21) pour une même concentration de H_2O_2 . Par ailleurs il avait été démontré que l'oxydation électrochimique préalable de l'électrode, introduisant des fonctions oxygénées sur les NTC, permettait d'améliorer encore le transfert électronique [Luais10]. En effet, pour une même concentration de H_2O_2 , le courant collecté par les NTC préalablement oxydés (fig. 22c) est quasiment le double de celui collecté par les NTC non oxydés (fig. 22b).

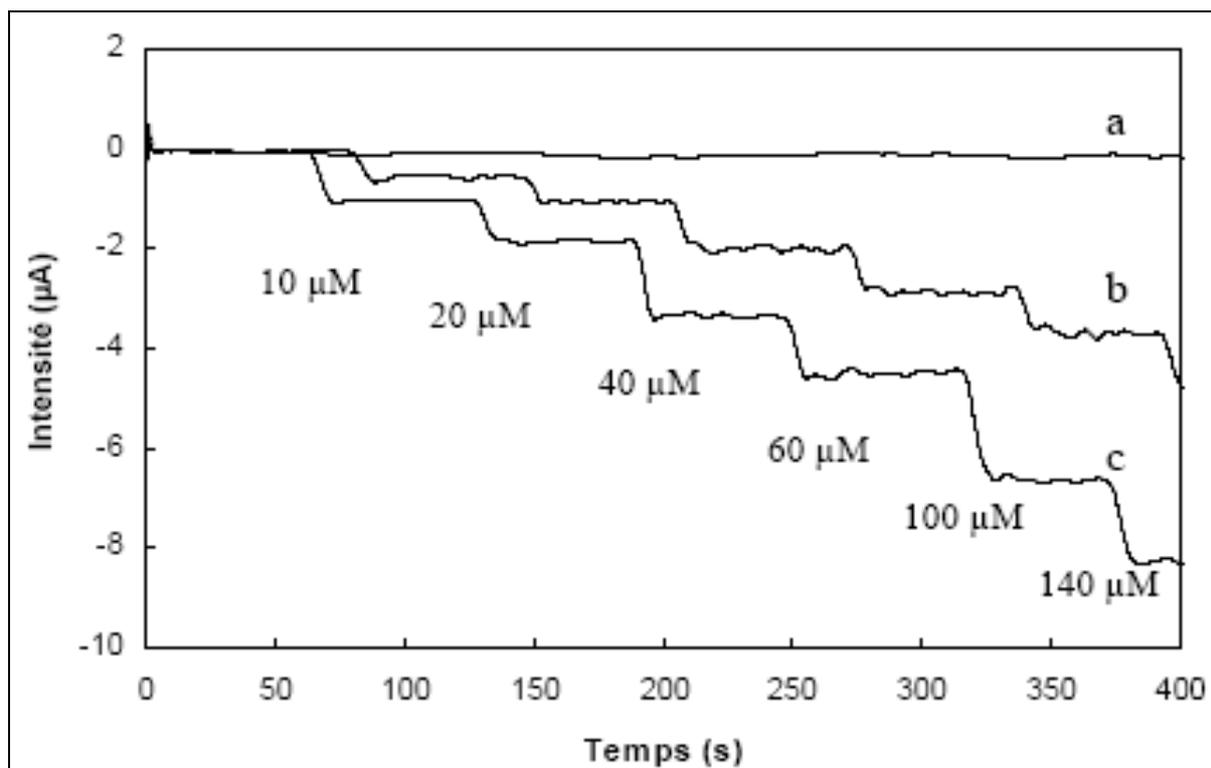


Figure 22 : Chronoampérommes réalisés sur des électrodes à base de NTC oxydés avant (a) et après (b et c) immobilisation covalente de HRP par de l'EDC, pour le dosage du H_2O_2 dans une solution aqueuse de tampon phosphate (PBS) de pH 7 et KCl 0,1 M, sous agitation, $E = 0V$ vs ECS. Les courbes b et c correspondent respectivement aux NTC non oxydés et oxydés électrochimiquement [Luais10].

Afin d'améliorer encore ce résultat, l'étude de la fonctionnalisation préalable des NTC semble donc prometteuse. Cette fonctionnalisation peut se faire de différentes manières, comme par exemple l'oxydation électrochimique qui, comme nous venons de le voir, permet le greffage de fonctions oxygénées. Les plasmas froids permettent quant à eux le greffage de diverses fonctions telles que des fonctions amines ou carboxyliques. Ils permettraient donc une meilleure adaptabilité du procédé à la détection de différentes molécules. C'est dans ce contexte que s'insère ma participation à ce projet. Ainsi le but des travaux présentés ici a été la réalisation d'une électrode à base de NTC fonctionnalisés par plasma froid sur lesquels il est possible de venir greffer différentes enzymes. L'exemple de la détection de H_2O_2 par de la HRP a été pris comme modèle et utilisé pour les acquisitions des chronoampérommes.

IV.2.2. Stratégie utilisée pour la réalisation d'un biocapteur à base de NTC fonctionnalisés.

Les différentes étapes du procédé développé pour la réalisation d'une électrode à base de NTC fonctionnalisés sont résumées dans la figure 23. Le substrat utilisé est du silicium fortement dopé pour permettre une bonne conduction et minimiser ainsi les chutes ohmiques. La première étape consiste à déposer sur le substrat une couche mince de carbone amorphe par Ionized Physical Vapor Deposition (IPVD). Cette couche mince sert de couche barrière à la diffusion du catalyseur dans le substrat lors de la synthèse de NTC et permet une bonne cohésion des NTC sur le substrat tant en termes de contact électrique qu'en termes de tenue mécanique [Luais08(1)]. Puis des nanoparticules catalytiques de nickel sont déposées sur le carbone amorphe par voie électrochimique. Ensuite des NTC sont synthétisés par ECR-PECVD à 500 °C à partir de ces nanoparticules (cf. section III.2.2.). Cette étape a été optimisée lors de mon travail de thèse. Et enfin les NTC sont fonctionnalisés par plasma froid avec des fonctions amines (NH_2) ou carboxyliques (COOH), facilitant l'immobilisation covalente des enzymes.

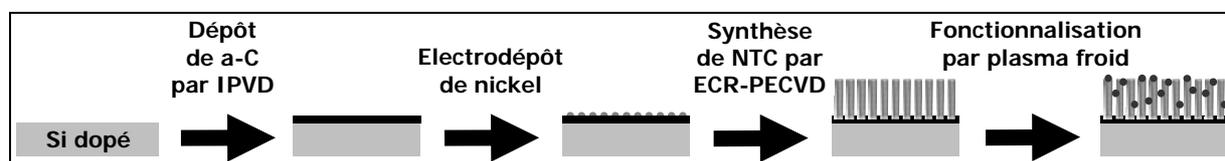


Figure 23 : Schéma des différentes étapes de réalisation d'une électrode à base de NTC fonctionnalisés.

IV.2.3. Résultats expérimentaux.

IV.2.3.1. Préparation de la couche barrière et du catalyseur.

Les étapes de dépôt de la couche barrière de carbone amorphe et d'électrodépôt du catalyseur ont été optimisées lors de la thèse d'Erwan Luais [Luais08(1)]. La figure 24 rappelle le résultat obtenu après ces deux étapes. C'est-à-dire des nanoparticules de nickel de diamètre moyen de 70 nm réparties de façon relativement homogène sur la surface du carbone amorphe avec une densité d'environ 40 nanoparticules par μm^2 .

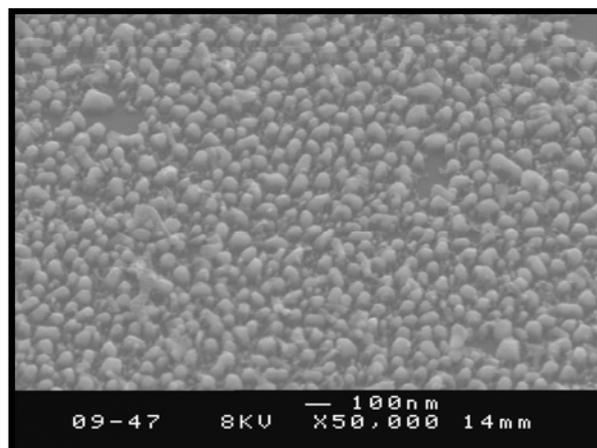


Figure 24 : Image MEB des nanoparticules de nickel, déposées par voie électrochimique sur une couche mince de carbone amorphe sur silicium, utilisées pour la synthèse de NTC [Luais08(1)].

IV.2.3.2. Synthèse de NTC.

La synthèse de NTC à partir du catalyseur présenté précédemment a été étudiée et présentée au chapitre III, où il était apparu que le temps optimal de synthèse est d'une heure (cf. section III.4.4.). La figure 25 rappelle la morphologie du tapis de NTC ainsi obtenu. C'est-à-dire un tapis relativement homogène de NTC de diamètre allant de 50 à 80 nm environ et de longueur allant de 3 à 4 μm environ. Leur densité, contrôlée par la densité des nanoparticules, est d'environ 40 NTC/μm². Celle-ci est suffisante pour octroyer une excellente surface spécifique à l'électrode, tout en laissant suffisamment d'espace entre les NTC pour faciliter l'insertion de l'enzyme au sein du tapis de NTC. L'observation au MET avait montré leur excellente graphitisation et avait mis en évidence la présence de défauts sur leur paroi externe (cf. section III.2.2.). Mais ces défauts étant localisés en bordure des NTC, ils ne devraient pas trop affecter leurs propriétés électroniques. Par contre, le bord d'un voile de graphène étant très réactif, ces défauts sont susceptibles de faciliter la fonctionnalisation des NTC en créant des sites d'affleurement des parois.

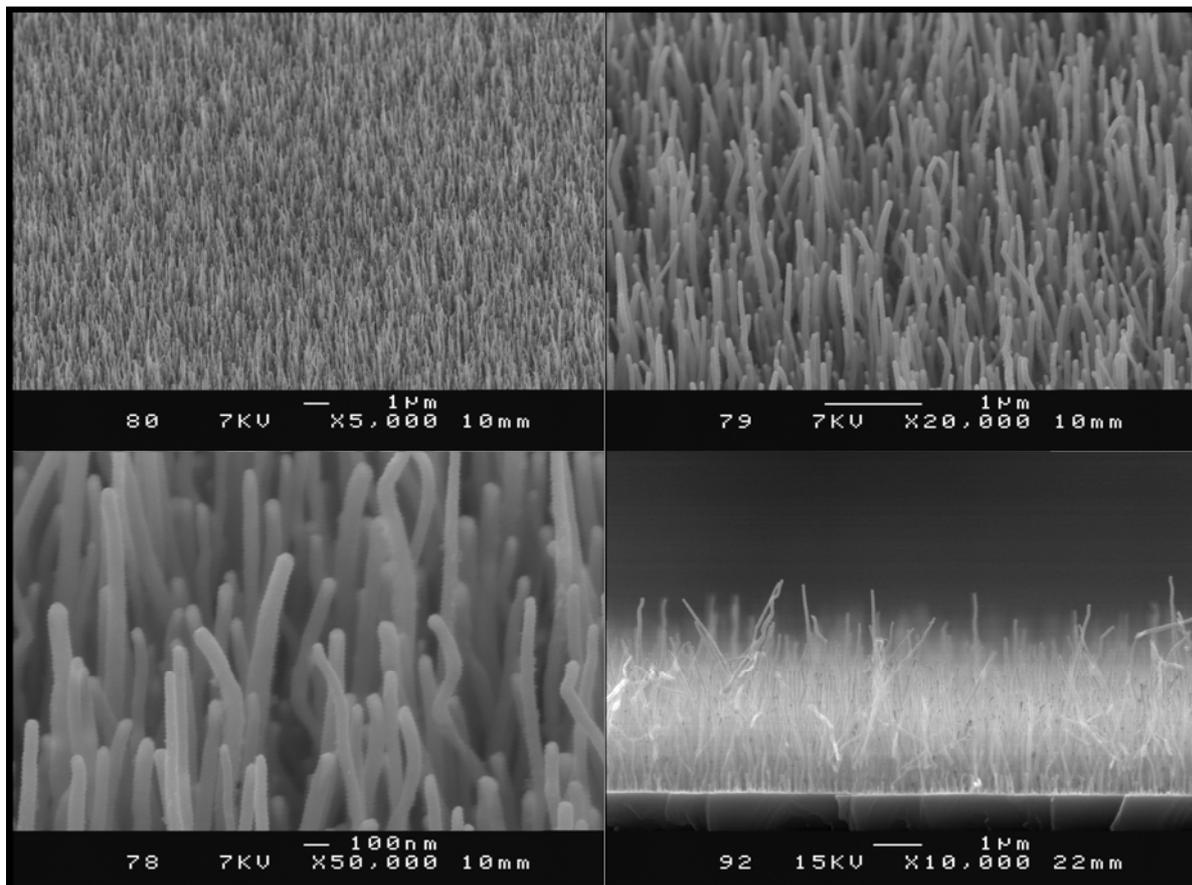


Figure 25 : Images MEB de NTC synthétisés à partir du catalyseur présenté à la figure 21.

La figure 26 présente les spectres d'impédance électrochimique réalisés sur une électrode de a-C sur Si avec et sans NTC. Il apparaît nettement que l'ajout de NTC réduit sensiblement la résistance de l'électrode, puisque celle-ci passe d'environ 1500 Ohms sans NTC à environ 100 Ohms avec NTC. Ces mesures d'impédance ont de plus permis d'évaluer la constante de vitesse du transfert électronique k_0 à environ $5.10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ pour l'électrode avec NTC [Luais08(2)].

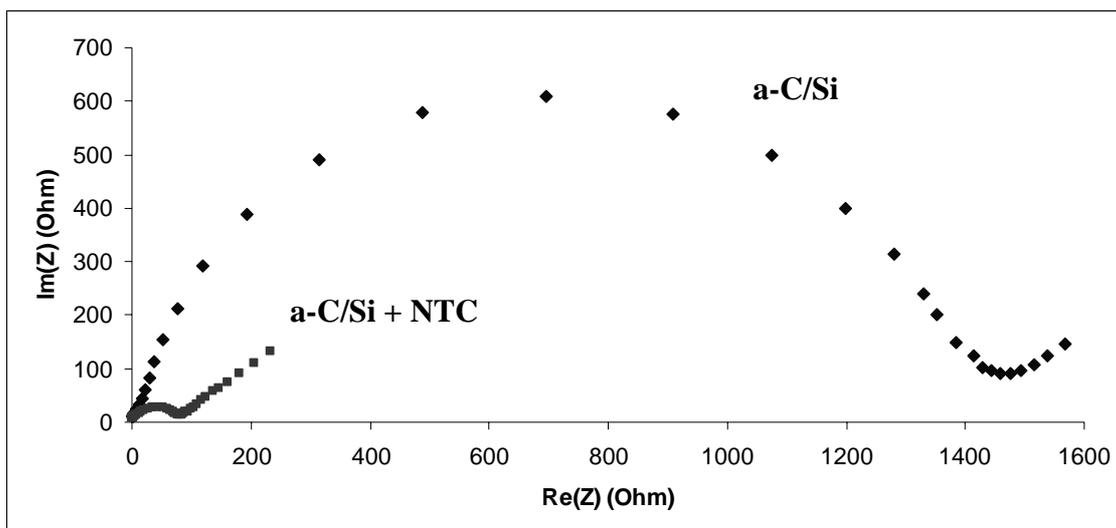


Figure 26 : Diagramme de Nyquist d'une électrode en a-C/Si avec et sans NTC.

IV.2.3.3. Fonctionnalisations des NTC.

La fonctionnalisation des NTC a été réalisée dans un réacteur plasma du PCI au Mans. Un plasma de N_2/H_2 a été utilisé pour la fonctionnalisation par des fonctions amines et un plasma de CO_2 a été utilisé pour les fonctions carboxyliques [Luais10].

La figure 27 présente les images MEB de NTC non fonctionnalisés, fonctionnalisés par des fonctions amines et fonctionnalisés par des fonctions carboxyliques après les mesures de voltamétrie cyclique nécessitant une immersion en solution aqueuse. Il apparaît que cette immersion entraîne un regroupement des NTC non fonctionnalisés (fig. 27a). Ceci est dû au caractère hydrophobe de l'extrémité des NTC qui tendent donc à se regrouper pour limiter le contact avec l'eau. Par contre il apparaît que cette tendance au regroupement soit moins marquée dans le cas de NTC fonctionnalisés par des fonctions carboxyliques et par des fonctions amines (fig. 25b et c). Ces observations mettent en évidence la présence de fonctions hydrophiles autour des NTC, telles que les fonctions amines et carboxyliques, qui contrecarrent plus ou moins le caractère hydrophobe des NTC. Par ailleurs il apparaît qu'en plus de favoriser la formation de liaisons covalentes entre les NTC et l'enzyme, le fait de fonctionnaliser les NTC permet d'augmenter la surface de contact avec l'enzyme en les maintenant éloignés les uns des autres.

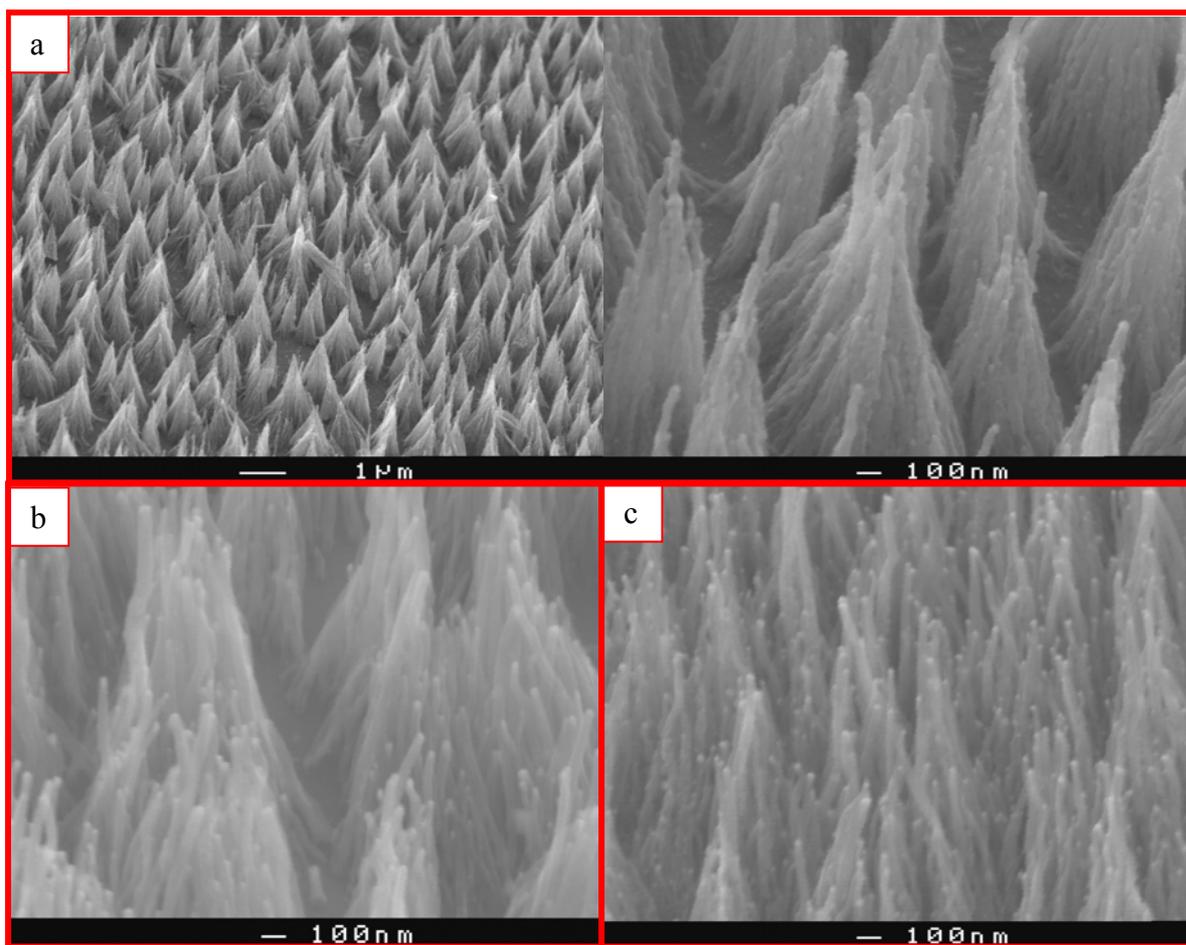


Figure 27 : Images MEB de NTC après immersion en solution aqueuse, avant (a) et après fonctionnalisation par des fonctions amines (b) et carboxyliques (c).

IV.2.3.3. Mesures électrochimiques.

Les propriétés électrochimiques des trois électrodes présentées précédemment ont été caractérisées par voltamétrie cyclique dans une solution de $[K_3[Fe(CN)_6]]$ [Luais10]. Cette méthode consiste à appliquer à l'électrode un potentiel cyclique et à mesurer le courant généré à la surface de l'électrode par les réactions électrochimiques. Ceci permet donc d'évaluer la réactivité électrochimique des différentes électrodes dans une solution de $[K_3[Fe(CN)_6]]$. La figure 28 présente les voltamogrammes ainsi obtenus. Tout d'abord il apparaît que dans les trois cas le système est quasi-réversible, puisque les courants d'oxydation et de réduction sont quasiment égaux. Ensuite il apparaît que, comme prévu, le courant collecté par les NTC fonctionnalisés (fig. 28b et 28c) soit supérieur à celui collecté par les NTC non fonctionnalisés (fig. 28a). La réactivité électrochimique des NTC est donc bien amplifiée par leur fonctionnalisation. Enfin il apparaît que les fonctions carboxyliques rendent les NTC plus réactifs que les fonctions amines, puisque le courant collecté par les NTC fonctionnalisés par des fonctions carboxyliques (fig. 28c) est lui-même supérieur à celui collecté par les NTC fonctionnalisés par des fonctions amines (fig. 28b).

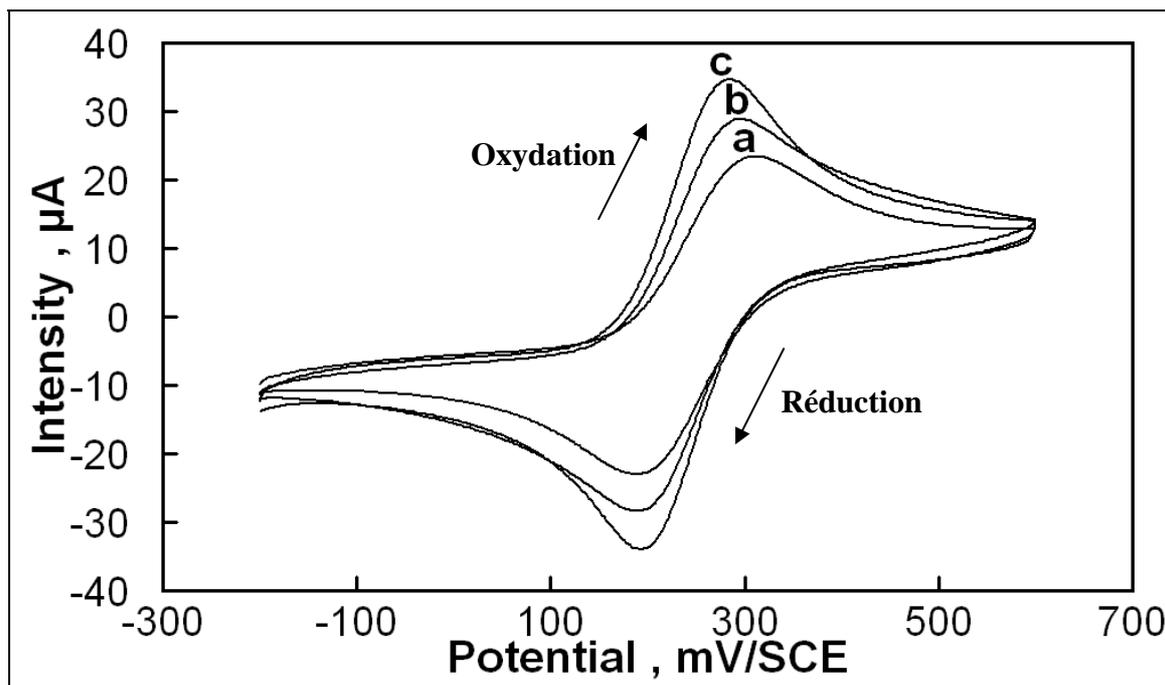


Figure 28 : Voltamogrammes réalisés, dans une solution de $[K_3[Fe(CN)_6]]$, sur les électrodes à base de NTC avant (a) et après fonctionnalisation par des fonctions amines (b) et carboxyliques (c) [Luais10].

IV.2.3.3. Mesures de courant collecté dans le cas de la détection de H_2O_2 par HRP.

La figure 29 présente les mesures de courant effectuées par ajout successif d' H_2O_2 dans une solution dans laquelle ont été plongées les différentes électrodes après immobilisation covalente de HRP [Luais10]. Tout d'abord on peut remarquer que les mesures effectuées sur une électrode en a-C sur Si sans NTC ont déjà permis de collecter un courant. Ceci démontre la bonne conductivité du substrat utilisé. Par ailleurs il apparaît que le simple fait d'ajouter des NTC permet de multiplier le courant collecté par un facteur 100. Ceci démontre l'intérêt des NTC tant en termes de conduction qu'en termes de réactivité. Quant aux NTC fonctionnalisés, comme prévu et comme nous l'avons vu par voltamétrie cyclique, le courant collecté par les NTC fonctionnalisés par des fonctions carboxyliques est supérieur à celui collecté par les NTC fonctionnalisés par des fonctions amines lui-même supérieur à celui collecté par les NTC non fonctionnalisés. L'intérêt des fonctions amines et plus encore celui des fonctions carboxyliques sur la réactivité des NTC et donc sur leur connexion électrique avec l'enzyme est donc confirmé. Par ailleurs on peut remarquer que le courant collecté par les NTC fonctionnalisés par des fonctions carboxyliques est comparable à celui obtenu par oxydation électrochimique des NTC (fig. 29). Ce qui est cohérent puisque cette oxydation fait aussi apparaître des fonctions carboxyliques à la surface des NTC. Il semble donc que pour les fonctions carboxyliques, le traitement par plasma froid de CO_2 et l'oxydation électrochimique des NTC ait le même impact sur la réactivité des NTC.

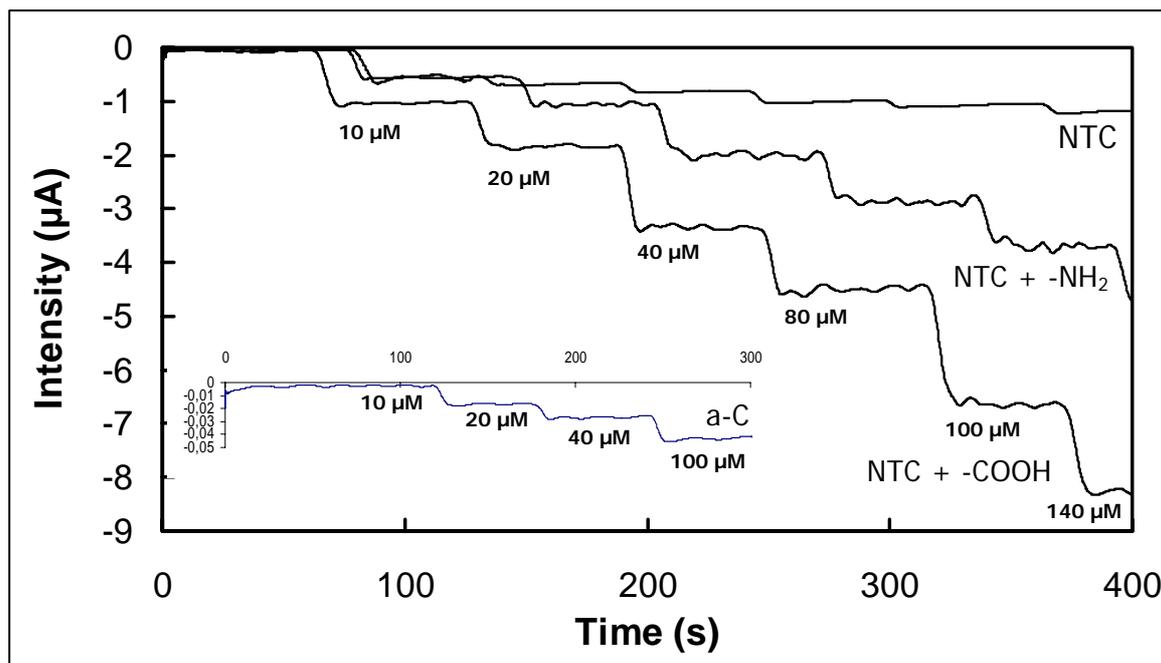


Figure 29 : Chronoampérométries réalisées avec les différentes électrodes, après immobilisation covalente de HRP, pour la détection de H_2O_2 ajouté successivement à la solution au cours du temps.

IV.2.4. Conclusion sur l'utilisation de NTC comme transducteur pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques.

Ce projet a donc permis de démontrer les potentialités de tapis de NTC multi-parois orientés, comme transducteur pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques, tant en termes de surface spécifique des électrodes qu'en termes de transfert électronique, permettant tous deux de diminuer le seuil de détection. Nous avons tout d'abord vu que l'utilisation d'une couche de carbone amorphe sur le silicium permettait d'obtenir une bonne tenue mécanique des NTC sur l'électrode, lui octroyant une bonne résistance à l'immersion et donc une bonne durée de vie. Ensuite des mesures d'impédance électrochimique ont permis de montrer l'apport des NTC sur le transfert électronique par rapport au carbone amorphe seul. De plus nous avons vu que les tapis de NTC orientés de densité contrôlée octroient une excellente surface spécifique à l'électrode. En effet dans le cas de la détection du H_2O_2 , une simple physisorption d'HRP a permis d'obtenir une bonne réactivité de l'électrode. Ce résultat a ensuite été amélioré en immobilisant de façon covalente l'HRP sur les NTC, les liaisons covalentes améliorant le transfert électronique entre l'enzyme et les NTC. Par ailleurs il a été démontré que des NTC électrochimiquement oxydés permettent d'améliorer encore ce transfert électronique, les fonctions oxygénées facilitant la formation de liaisons covalentes entre les NTC et l'HRP. Finalement nous avons montré que la fonctionnalisation par plasmas froids des NTC par des fonctions oxygénées ou azotées, permet aussi d'améliorer la réactivité électrochimique des électrodes et de maintenir les NTC éloignés même en immersion. L'intérêt majeur des plasmas froids pour la fonctionnalisation étant leur versatilité, qui permet une plus grande adaptabilité de notre procédé de fabrication des électrodes à la détection de différentes molécules.

IV.3. Utilisation de tapis de NTC multi-parois encapsulés par du nitrure d'aluminium pour la réalisation d'évacuateurs thermiques destinés à la microélectronique.

Cette partie est consacrée à l'encapsulation par du nitrure d'aluminium (AlN) de tapis de NTC multi-parois orientés. Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'ANR « Nanothermic », qui vise à optimiser le management thermique de dispositifs micro et optoélectroniques. Les partenaires de ce projet sont : le LGMPA (Polytech'Nantes), le GREMI (Polytech'Orléans), l'ESPCI à Paris et le PDI à Berlin en tant que partenaires académiques et ALCATEL-THALES-LUCENT (ATL) comme partenaire industriel. Dans le cadre de mon travail de thèse, ma contribution à cette ANR a porté sur la réalisation de couches minces nanocomposites à base d'AlN encapsulant des NTC. Le but étant d'améliorer la conductivité thermique par rapport à une couche mince d'AlN seul, déjà très bon conducteur thermique.

Dans un premier temps nous présenterons le contexte de cette étude ainsi que l'intérêt des NTC pour ce type d'application. Par la suite nous verrons les différentes stratégies utilisées pour le dépôt de nitrure d'aluminium sur différents tapis de nanotubes. Enfin seront présentées les différentes caractérisations MEB, MET et Raman effectuées sur les couches minces de nitrure d'aluminium encapsulant des nanotubes de carbone réalisées pour ce travail.

IV.3.1. Contexte et intérêt des NTC pour le management thermique.

La figure 30 présente la structure des transistors utilisés en microélectronique. La technologie actuelle utilise du BCB comme diélectrique. Mais l'inconvénient du BCB est sa faible conductivité thermique (5 W/K.m), qui limite l'évacuation thermique par le haut. Cette dernière se fait donc majoritairement par le substrat où les lignes de cuivre. Or la diminution de l'échauffement des composants par effet Joule constitue aujourd'hui l'un des enjeux majeurs de la microélectronique. Ainsi le remplacement du BCB par un autre matériau diélectrique bon conducteur thermique permettrait d'améliorer l'évacuation thermique des composants et donc de répondre à cette problématique. Ce constat constitue le point de départ de cette étude dont le but est donc de concevoir un nouveau matériau diélectrique ayant une bonne conductivité thermique, l'objectif fixé étant d'atteindre une conductivité thermique de 100 à 200 W/K.m, et ce dans la perspective de remplacer le BCB.

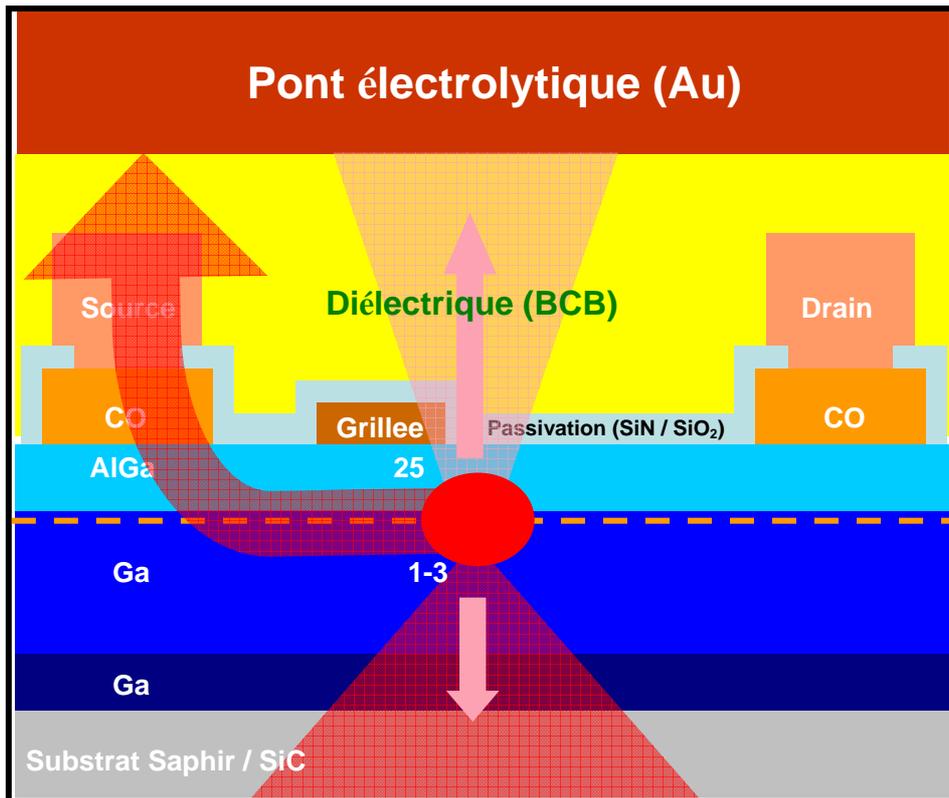


Figure 30 : Schéma de la structure des transistors utilisés actuellement en microélectronique. Les flèches rouges représentent l'évacuation thermique.

Parmi les matériaux diélectriques ayant une bonne conductivité thermique déjà connus, les meilleurs candidats sont le diamant ($\sigma_{\text{massif}} = 1000$ à 2000 W/K.m), le nitrure de bore cubique ($\sigma_{\text{massif}} = 900$ à 1300 W/K.m) ou hexagonal ($\sigma_{\text{massif}} = 600$ W/K.m) et le nitrure d'aluminium ($\sigma_{\text{massif}} = 300$ W/K.m). Or le diamant et le nitrure de bore possèdent un inconvénient majeur puisqu'ils sont tous deux synthétisés à haute température, ce qui détériorerait le composant en activant la diffusion du cuivre, qui risquerait d'engendrer des courts-circuits dans la structure. Ainsi le nitrure d'aluminium constitue le meilleur candidat pour cette application puisqu'il peut être synthétisé à température ambiante. Cependant il a été démontré que l'épaisseur du nitrure d'aluminium a une influence sur la conductivité thermique du système substrat + AlN, comme le montre le tableau 1 [Duquenne08(3)]. En fait cette diminution de la conductivité thermique est liée d'une part à l'amélioration de la qualité cristalline des films d'AlN avec leur épaisseur [Duquenne07] et d'autre part à la résistance thermique de l'interface substrat / AlN, qui devient de plus en plus prépondérante à mesure que l'épaisseur de la couche d'AlN diminue. Ainsi les difficultés rencontrées pour l'utilisation de l'AlN en remplacement du BCB sont liées à la variation de la cristallinité des films avec leur épaisseur ainsi qu'à la résistance thermique à l'interface substrat / AlN.

Epaisseur du film d'AlN (nm)	Conductivité thermique (W/K.m)
150	17 +/- 8
800	40 +/- 10
1700	100 +/- 15
3500	130 +/- 10

Tableau 1 : tableau récapitulatif de la conductivité thermique de couches minces de nitrure d'aluminium en fonction de leur épaisseur [Duquenne08(3)].

Ainsi afin de diminuer la résistance thermique à l'interface substrat / AlN, la solution proposée est l'insertion de NTC au niveau de cette interface. En effet ces derniers ayant une excellente conductivité thermique ($\sigma_{\text{NTC}} = 3000 \text{ W/K.m}$), ils pourraient jouer le rôle de pont thermique entre le substrat et la couche mince d'AlN et ainsi réduire fortement la résistance thermique de l'interface. Par ailleurs l'utilisation de NTC plus longs traversant la quasi totalité de la couche d'AlN pourrait en même temps participer à la conduction thermique au sein de cette couche et ainsi améliorer sa conductivité thermique intrinsèque. Dans ce cas la présence d'AlN sans nanotubes au-dessus de la couche mince d'AlN + NTC reste nécessaire pour garder le caractère diélectrique de la couche mince puisque les NTC sont aussi d'excellents conducteurs électriques.

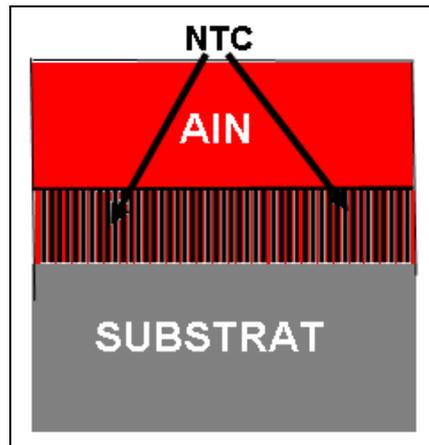


Figure 31 : Schéma de l'insertion de NTC à l'interface substrat / AlN.

Ainsi la solution choisie et étudiée ici pour le remplacement du BCB est la réalisation de couches minces de nitrure d'aluminium encapsulant et recouvrant un tapis de NTC.

IV.3.2. Stratégies utilisées pour l'encapsulation par du nitrure d'aluminium de tapis de NTC multi-parois orientés.

Les différentes étapes de notre procédé d'encapsulation de NTC par du nitrure d'aluminium sont explicitées sur la figure 32. Comme notre couche mince d'AlN encapsulant des NTC est destinée à la microélectronique, cette étude a été réalisée sur un substrat de silicium. Le choix de la couche barrière à la diffusion du catalyseur dans le silicium s'est porté sur une couche mince de nitrure de titane (TiN) d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur permettant, en plus de son rôle de couche barrière, d'assurer une certaine conductivité électrique nécessaire à l'électrodépôt de nanoparticules catalytiques. Le choix du catalyseur s'est orienté vers le nickel puisque ce dernier a démontré un meilleur pouvoir catalytique que le fer ou le cobalt pour la synthèse de NTC multi-parois [Gohier07(3)] [Gohier09]. Grâce à l'utilisation de la couche barrière de TiN, la préparation du catalyseur a pu être réalisée par deux méthodes différentes : d'une part par électrodépôt, assurant une relative homogénéité des nanoparticules en taille et en densité (cf. section III.2.1.2.), et d'autre part par dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'une couche mince de nickel, suivie d'un recuit à $600 \text{ }^\circ\text{C}$, activant la restructuration du film en nanoparticules. Cette dernière méthode offre une moins bonne homogénéité du catalyseur, due à la difficulté de restructuration du film à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (cf. section II.2.1.1.). Néanmoins, nous avons fait le choix de l'utiliser car à terme nous aurons besoin de déposer notre catalyseur sur un substrat isolant car l'application envisagée le nécessite. En effet le caractère isolant de la couche de passivation est primordial, les nanotubes de carbone étant d'excellents conducteurs

électriques, une encapsulation totale des NTC est indispensable pour assurer de bonnes qualités diélectriques de la matrice AlN + NTC. Cette méthode a aussi d'autres avantages comme d'être réalisée dans le même réacteur que la synthèse de nanotubes permettant ainsi d'éviter l'oxydation du catalyseur.

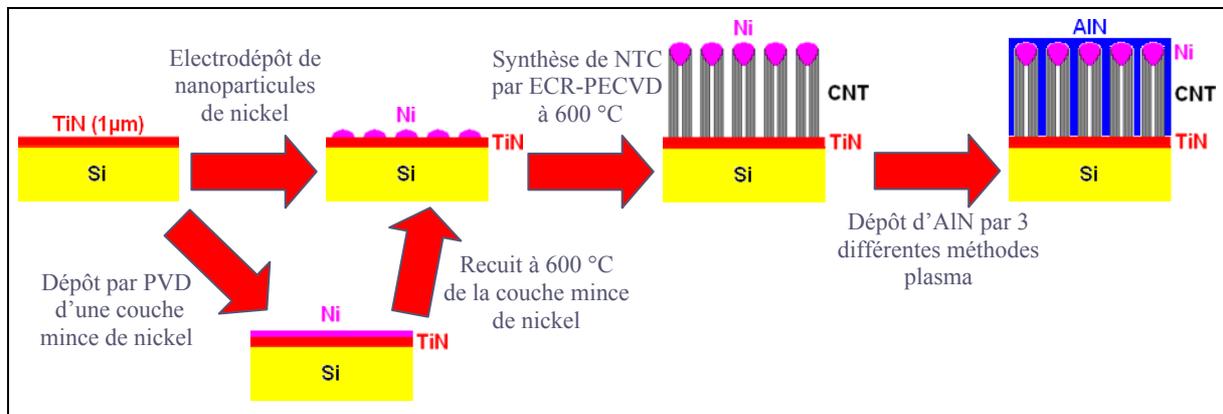


Figure 32 : Schéma des différentes étapes du procédé utilisé pour l'encapsulation de tapis de nanotubes de carbone par du nitrure d'aluminium.

La synthèse de NTC a été réalisée à 600 °C par ECR-PECVD à partir de ces deux types de catalyseur (cf. sections III.2.1. et III.4.). Afin d'étudier l'influence de la longueur des nanotubes sur leur encapsulation par du nitrure d'aluminium, deux temps de synthèse de nanotubes ont été utilisés (1 h et 2 h). Comme cela a été précédemment montré, au bout de 2 h de synthèse, les NTC sont recouverts de carbone turbostratique et l'influence du catalyseur est moins importante (cf. section III.4.).

Afin de privilégier la qualité des NTC et leur homogénéité, un temps de synthèse de nanotubes de 1 h ainsi que le catalyseur préparé par électrodépôt ont donc été choisis. Par ailleurs et afin de privilégier la facilité de mise en œuvre du dépôt de catalyseur sans sacrifier pour autant la qualité des NTC, le choix du catalyseur préparé par PVD a été fait avec un temps de synthèse de 2 h. Les morphologies des tapis de NTC ainsi synthétisés sont rappelées sur la figure 33 (cf. section III.2.1.2.). Il apparaît que les NTC synthétisés pendant 1 h à partir du catalyseur préparé par électrodépôt forment un tapis relativement homogène (fig. 33a). Leur diamètre va d'environ 50 à 80 nm et leur longueur va de 1 à 2 µm. Quant aux NTC synthétisés pendant 2 h à partir du catalyseur préparé par PVD, ils sont recouverts de carbone turbostratique (fig. 33b), augmentant artificiellement la densité et l'homogénéité du tapis. Leur diamètre au sommet est compris entre 10 et 50 nm et leur longueur entre 3 et 4 µm.

L'encapsulation de ces deux types de tapis de NTC a été étudiée avec trois méthodes plasma de dépôt de nitrure d'aluminium : d'une part par pulvérisation magnétron réactive, réalisée dans un réacteur de l'IMN par Akram Soussou [Soussou11] et qui a été utilisée avec deux modes de fonctionnement, le mode continu (DC) et le mode pulsé (HiPIMS) [Duquenne07] [Duquenne08(1)] [Duquenne08(2)] [Abdallah07] [Abdallah08], et d'autre part par Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MO-CVD) [Bouchkour11], réalisée au SPCTS à Limoges.

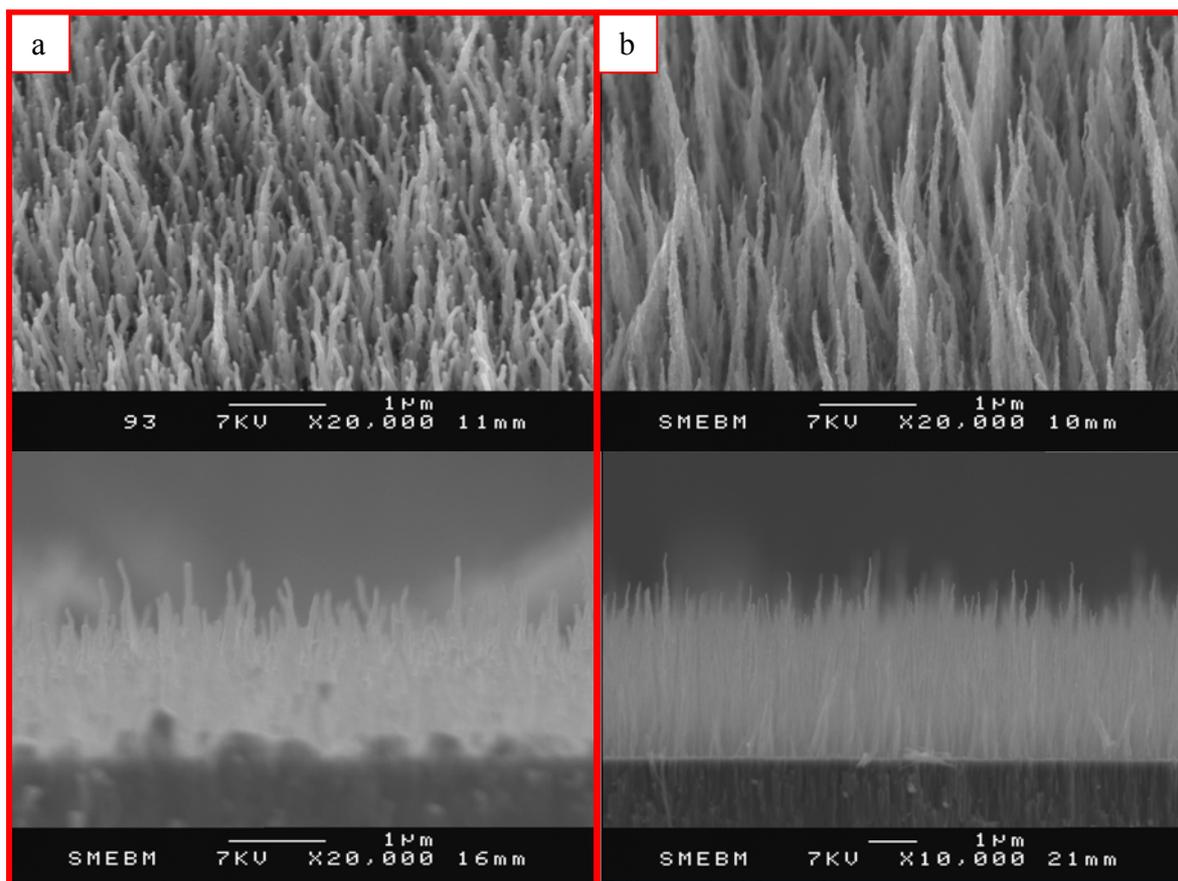


Figure 33 : Images MEB des NTC avant encapsulation par de l'AlN. (a) NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé. (b) NTC synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparée par PVD.

IV.3.3. Caractérisations des couches minces de nitrure d'aluminium encapsulant des tapis de NTC multi-parois orientés.

Les couches minces de nitrure d'aluminium encapsulant des NTC obtenues par les trois méthodes de dépôt de nitrure d'aluminium utilisées ont été caractérisées par MEB, MET, Raman et DRX. Ces différentes caractérisations sont présentées ici.

IV.3.3.1. Caractérisations des couches minces obtenues par pulvérisation magnétron réactive en mode continu (DC).

a) Caractérisation MEB des couches minces obtenues par pulvérisation magnétron DC.

La figure 34 présente les images MEB des couches minces d'AlN déposées par pulvérisation magnétron DC, avec différents temps de dépôt, sur des tapis de NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé. Après 1 minute de dépôt d'AlN (fig. 34a), on voit apparaître des structures verticales et distinctes de nitrure d'aluminium ayant un diamètre et une longueur relativement homogènes respectivement d'environ 150 à 200 nm et 1 μm , malgré la présence de quelques structures allant jusqu'à 2 μm de longueur. Cette morphologie semble indiquer que le dépôt de nitrure d'aluminium se fait sans détruire les NTC mais bien en les encapsulant. Autrement dit ces derniers semblent résistants aux conditions de dépôt de nitrure d'aluminium, puisqu'ils semblent être présents au sein de ces structures. La présence de NTC dans ces structures sera confirmée par Raman et le nombre de NTC par structure sera déterminé par l'étude MET, ces deux études seront présentées par la suite.

Après 7 minutes de dépôt d'AlN (fig. 34b), l'espace entre ces structures s'est rempli et on obtient une couche mince à structure colonnaire relativement compacte, malgré la présence de porosités entre les différentes structures d'autant plus importante à mesure qu'on se rapproche de l'interface avec le substrat. Ces porosités sont dues à la difficulté d'accès des précurseurs gazeux à la base des NTC liée à l'effet d'ombrage qu'exerce le sommet des nanotubes sur leur base. Pour des applications thermiques, ces porosités pourraient constituer un problème en formant des barrières thermiques. Néanmoins, ces barrières étant verticales, elles ne s'opposent pas directement au débit thermique, vertical lui aussi, mais se contentent de diminuer l'espace disponible à son passage. Ainsi si l'apport des nanotubes sur la conductivité thermique s'avère être à la hauteur de nos espérances, chaque colonne constituerait un excellent canal thermique, permettant d'améliorer la conductivité thermique globale de la matrice AlN + NTC par rapport à une couche mince compacte de nitrure d'aluminium. Malgré tout des mesures thermiques sont nécessaires pour évaluer l'influence de ces porosités et la nécessité de les supprimer. On constate aussi une certaine rugosité de la surface due à la non homogénéité de la taille des NTC. Cette rugosité est même fortement amplifiée par la présence de quelques structures plus longues allant jusqu'à 2,5 μm alors que la matrice AlN + NTC a une épaisseur moyenne d'environ 1,5 μm . Par ailleurs la bonne cristallisation du nitrure d'aluminium en phase hexagonale semble être indiquée par la présence d'hexagones plus ou moins bien formés au sommet des structures. On remarque notamment un hexagone très bien formé au centre de la photo de la surface de la figure 34b. La phase et la qualité cristalline du nitrure d'aluminium seront vérifiées par les études MET et DRX.

Après 15 minutes de dépôt d'AlN (fig. 34c), on retrouve un résultat similaire à celui obtenu après 7 minutes mais bien-sûr avec une épaisseur moyenne de la couche mince plus importante d'environ 3 μm . On constate aussi une légère augmentation de la rugosité de surface. Il est évident que la rugosité des structures obtenues nous oblige à envisager des solutions particulières pour la réalisation des capteurs thermiques permettant d'estimer les propriétés thermiques des matrices AlN + NTC. Il est envisagé dans le cadre du projet « Nanothermic », soit de lisser la surface par érosion ionique, soit d'utiliser des capteurs enterrés que nous présenterons dans les perspectives de ce travail.

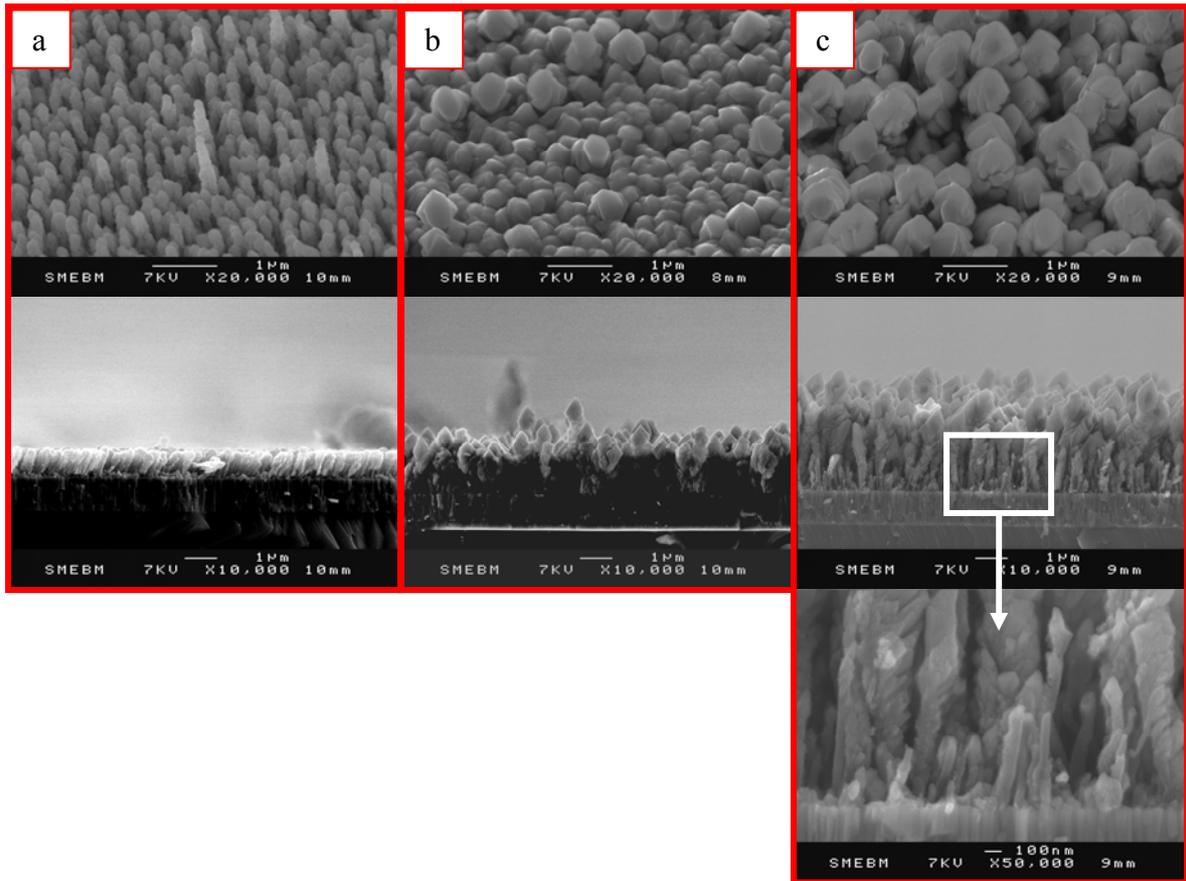


Figure 34 : Images MEB des structures obtenues après 1 min (a), 7 min (b), et 15 min (c) de dépôt d'AlN par pulvérisation magnétron DC sur des NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé.

La figure 35 présente les images MEB des couches minces de nitrure d'aluminium obtenues dans les mêmes conditions, mais cette fois sur des tapis de NTC synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD. Après 1 minute de dépôt d'AlN (fig. 35a), on retrouve comme précédemment des structures distinctes et verticales de nitrure d'aluminium, morphologie semblant indiquer la présence de NTC au sein de ces structures et par conséquent leur résistance aux conditions de dépôt de nitrure d'aluminium. Comme les NTC utilisés ici sont plus longs que précédemment, il est normal d'obtenir une longueur moyenne de ces structures plus longues et d'environ $1,5 \mu\text{m}$. Quant au diamètre de ces structures, il semble à peu près équivalent à ce qui a été obtenu précédemment, (150 à 200 nm).

Après 7 minutes de dépôt d'AlN (fig. 35b), l'espace entre ces structures s'est rempli pour former une couche mince à structure colonnaire relativement compacte d'environ $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur. On peut constater une certaine rugosité de la surface amplifiée par la présence de structures plus grandes dépassant de la surface.

Après 15 minutes de dépôt d'AlN (fig. 35c), cette couche s'est épaissie jusqu'à environ $4 \mu\text{m}$ et sa surface s'est homogénéisée jusqu'à devenir peu rugueuse. Il apparaît tout de même la présence de porosité entre les colonnes principalement localisée à l'interface avec le substrat. Comme précédemment ces porosités sont dues à l'effet de masquage qu'exerce le sommet des nanotubes sur leur base, rendant l'accès des particules pulvérisées difficile à la base de ces nanotubes. Cet effet est bien-sûr amplifié par la longueur des nanotubes, ce qui explique l'augmentation de la porosité à l'interface dans ce cas. Mais comme cela a été vu précédemment, les nanotubes utilisés ici sont recouverts de carbone turbostratique augmentant

artificiellement la densité du tapis de nanotubes, ce qui explique l'obtention d'une couche globalement plus compacte que précédemment.

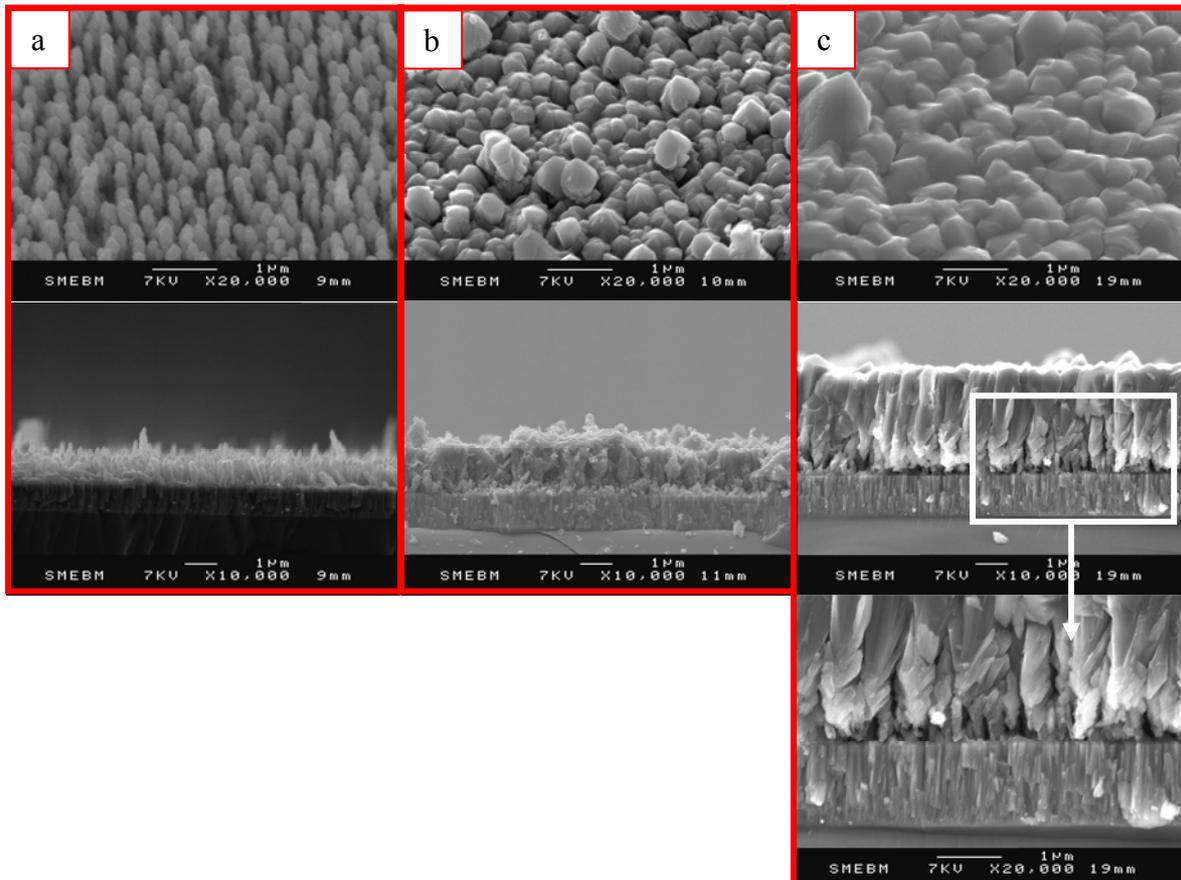


Figure 35 : Images MEB des structures obtenues après 1 min (a), 7 min (b), et 15 min (c) de dépôt d'AlN par pulvérisation magnétron sur des NTC synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD.

b) Caractérisation MET des structures obtenues par pulvérisation magnétron DC.

La figure 36 présente les images MET et le cliché de diffraction électronique réalisés sur les structures obtenues après 1 minute de dépôt d'AlN par pulvérisation magnétron DC sur des NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé. La figure 36a fait apparaître une certaine irrégularité de la surface des structures obtenues ainsi qu'un recouvrement des nanotubes sur toute leur longueur. Sur la figure 36b on peut distinguer une tâche sombre en haut à gauche de l'image ayant la même forme que les nanoparticules de nickel trouvées au sommet des nanotubes (cf. section III.2.1.2.). Ainsi comme cette différence de contraste ne semble pas être due à une simple différence d'épaisseur, on peut en conclure que cette tâche sombre correspond bien à une nanoparticule de nickel positionnée au sommet d'un nanotube. Ceci confirme la présence de NTC au sein de ces structures et semble aussi indiquer la présence d'un seul nanotube, tout du moins, au sommet de ces structures, la présence de nanotubes plus petits dans leur base n'étant pas totalement exclue. Sur ce même cliché on peut aussi distinguer différentes cristallites dont les orientations semblent converger vers la nanoparticule de nickel. Ceci semble donc indiquer que ces cristallites ont crû à partir de cette nanoparticule. On peut aussi remarquer que les cristallites dont la base se situe sous la nanoparticule de nickel, c'est-à-dire les cristallites ayant crû sur la paroi externe du nanotube, forment un angle d'environ 45° par rapport à l'axe du nanotube. Enfin le cliché de diffraction électronique réalisé sur cette structure (fig. 36c) fait apparaître une multitude de tâches liée à la multitude de cristallites à travers lesquelles ce cliché a été réalisé. Mais on peut constater

que ces tâches sont réparties sur différents cercles dont le rayon correspond à une distance inter plan dans l'espace réciproque et donc à une famille de plans, la position de chaque tâche sur un même cercle étant liée à l'orientation de la cristallite contenant les plans d'atome responsables de cette tâche. Ainsi la mesure des rayons des différents cercles apparaissant sur ce cliché de diffraction et leur comparaison aux distances inter plan connues de la phase hexagonale du nitrure d'aluminium a permis de confirmer la cristallisation du nitrure d'aluminium dans sa phase hexagonale avec une orientation [002]. Cette bonne qualité cristalline du film d'AlN, notamment sur le sommet de la particule catalytique, peut s'expliquer par le fait que le nickel et l'AlN ont des paramètres de maille très proches. Il est donc possible que l'on soit en présence d'une épitaxie locale de l'AlN sur la surface de la particule de nickel. Cette dernière étant très bien cristallisée, suite au recuit à 600 °C qu'elle a subit préalablement au dépôt de nanotubes.

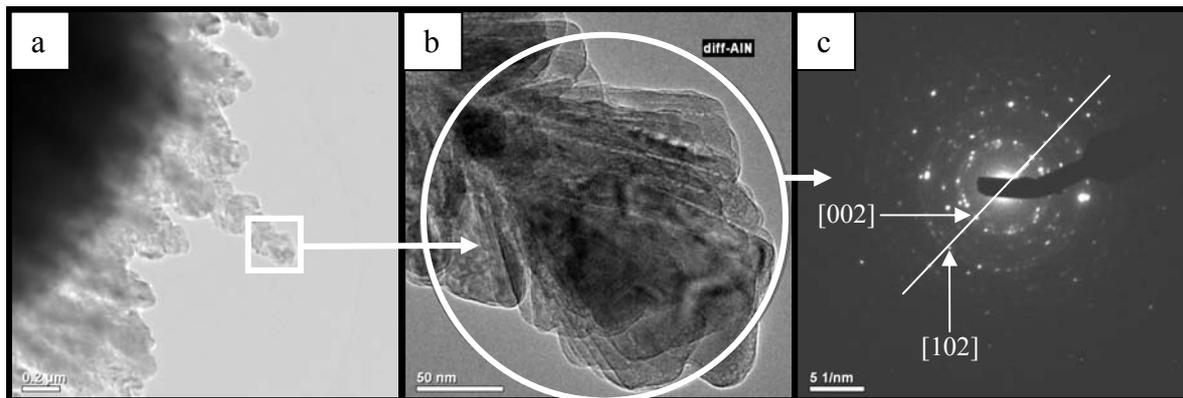


Figure 36 : Images MET (a et b) et cliché de diffraction électronique (c) des structures obtenues après 1 min de dépôt d'AlN par pulvérisation magnétron DC sur des NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé.

La figure 37 présente les images MET et le cliché de diffraction électronique réalisés sur les structures obtenues dans les mêmes conditions, mais cette fois sur un tapis de NTC synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD. On retrouve un résultat similaire au précédent (fig. 37b) avec, au sommet des structures, des cristallites dont l'orientation semble converger en un point, et sous ce point des cristallites orientées à environ 45° de l'axe de la structure. Ainsi, bien que la présence d'une nanoparticule de nickel ne soit pas confirmée par une tâche sombre, il semblerait tout de même qu'elle soit située au point de convergence des cristallites. En effet il n'est pas étonnant que la nanoparticule ne soit pas visible sur ce cliché puisque comme cela a été montré, au bout de 2 h de synthèse de nanotubes, les nanoparticules de nickel trouvées à leur sommet sont plus petites qu'au bout d'1 h (cf. section III.2.1.). En utilisant la même méthode que précédemment, le cliché de diffraction électronique réalisé sur cette structure a confirmé la cristallisation du nitrure d'aluminium dans sa phase hexagonale avec une orientation [002].

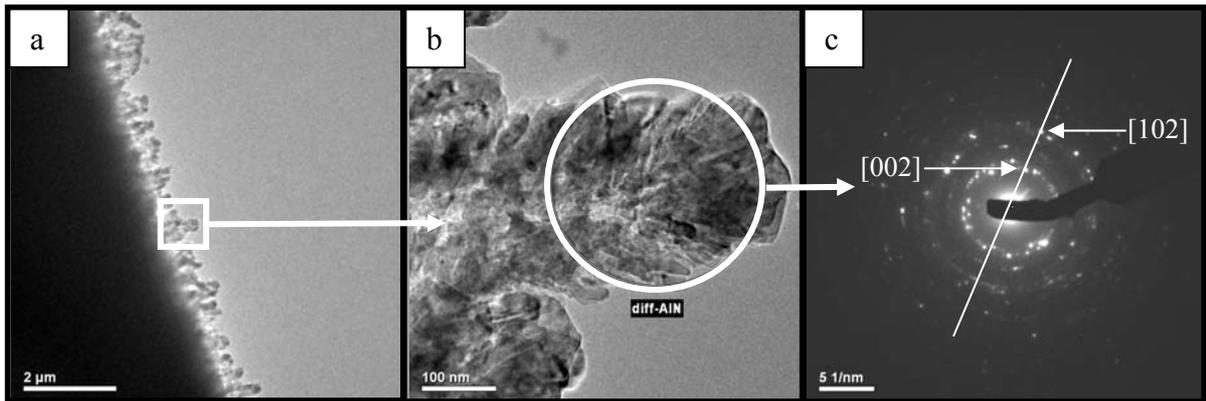


Figure 37 : Images MET (a et b) et cliché de diffraction électronique (c) des structures obtenues après 1 min 30 de dépôt d'AlN par pulvérisation magnétron DC sur des NTC synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD.

c) Caractérisation Raman des couches minces obtenues par pulvérisation magnétron DC.

La figure 38 présente les réponses Raman des couches minces obtenues par pulvérisation magnétron DC en fonction du temps de dépôt de nitrure d'aluminium. Ces spectres font bien apparaître les 2 pics caractéristiques d'un matériau carboné (cf. section II.2.3.). D'une part on voit apparaître la bande G (vers 1600 cm^{-1}), provenant des liaisons aromatiques du carbone graphitisé (hybridation sp^2). Dans notre cas, la présence de cette bande G met en évidence la présence de NTC au sein des couches minces. Ces derniers ont donc bien été encapsulés par le nitrure d'aluminium. D'autre part il y a la bande D (vers 1300 cm^{-1}), provenant du carbone désordonné présent à la fois dans les défauts structurels des NTC et dans la phase amorphe, mise en évidence à la base du tapis de NTC (cf. section III.1.3.). Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, cette phase amorphe participe grandement à la formation de cette bande D et le rapport de l'intensité de la bande D sur celle de la bande G, obtenu sur les tapis de NTC avant le dépôt d'AlN ($I_D/I_G \sim 1$), correspond tout de même à une bonne qualité structurale des NTC, démontrée par l'analyse MET (cf. section III.2.1.). Cette analyse MET avait aussi permis de montrer que l'augmentation de ce rapport à environ 1,1, dans le cas d'une synthèse de 2 h sur catalyseur préparé par PVD, est due à des défauts situés principalement à la périphérie des NTC (cf. section III.4.2.).

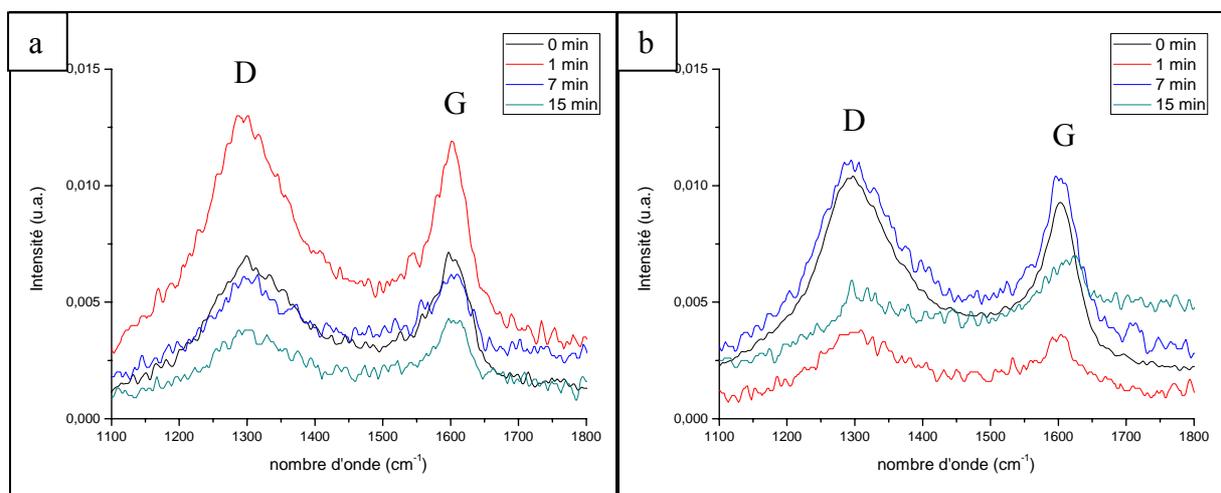


Figure 38 : Spectres Raman réalisés sur des NTC synthétisés pendant (a) 1 h à partir de nickel électrodéposé et (b) 2 h à partir de nickel préparé par PVD, en fonction du temps d'encapsulation par de l'AlN par pulvérisation magnétron DC.

Ainsi ce qui va nous intéresser dans le cadre de cette étude, c'est l'évolution du rapport I_D/I_G au cours du dépôt de nitrure d'aluminium et par conséquent l'évolution de la qualité des NTC au cours de ce dépôt. Cette évolution est présentée sur la figure 39. Il apparaît une diminution globale du rapport I_D/I_G au cours du dépôt de nitrure d'aluminium, malgré une légère augmentation en début de dépôt dans le cas des nanotubes synthétisés pendant 1 h sur catalyseur électrodéposé (Ni eX). Il semble peu probable que le dépôt de nitrure d'aluminium réduise le nombre de défauts au sein des nanotubes. Donc cette diminution doit plutôt correspondre à une dégradation du carbone amorphe et / ou des voiles de carbone turbostratique plus ou moins bien graphitisés, qui se traduit par une diminution de la bande D. Ceci semble d'ailleurs être confirmé par la plus grande diminution observée dans le cas des nanotubes synthétisés pendant 2 h sur catalyseur préparé par PVD, puisque, comme nous l'avons vu précédemment, la présence de carbone turbostratique est plus importante autour de ces derniers (cf. section III.4.2.). Finalement cette étude Raman permet de confirmer que les nanotubes de carbone ne sont pas ou très peu dégradés par le dépôt de nitrure d'aluminium et donc qu'ils sont résistants aux conditions de dépôts utilisées pour la pulvérisation magnétron réactive.

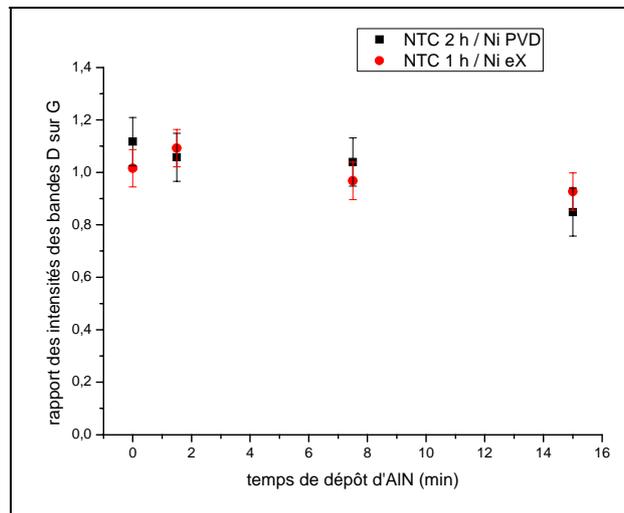


Figure 39 : Rapport des intensités des bandes D sur G mesurées sur les spectres Raman présentés sur la figure 38, en fonction du temps de dépôt d'AlN par pulvérisation magnétron DC.

IV.3.3.2. Caractérisations des couches minces obtenues par pulvérisation magnétron pulsée à haute puissance (HiPIMS).

a) Caractérisation MEB des couches minces obtenues par HiPIMS.

La figure 40 présente les images MEB des couches minces d'AlN déposées par HiPIMS, avec différents temps de dépôt, sur des NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé. Afin de comparer les résultats obtenus avec le mode pulsé à ceux obtenus en mode continu, les trois temps de dépôt utilisés dans chaque cas correspondent respectivement à la même épaisseur de nitrure d'aluminium obtenue sur substrat plan. On peut alors remarquer que ces temps de dépôt sont plus longs pour le mode pulsé que pour le mode continu. Ce qui s'explique par l'arrêt de la pulvérisation de l'aluminium entre les pulses, qui diminue la vitesse de dépôt par rapport au mode continu [Lundin09]. Le résultat obtenu est similaire à celui obtenu en mode continu. En effet après 7 minutes de dépôt de nitrure d'aluminium par HiPIMS (fig. 40a), on retrouve des structures verticales et distinctes

d'environ 150 à 200 nm de diamètre et environ 1 μm de longueur. Puis après 22 minutes de dépôt (fig. 40b), on observe comme précédemment une couche mince à structure colonnaire relativement compacte, malgré la présence de porosité entre les colonnes. Sa surface est relativement homogène, bien que légèrement rugueuse et son épaisseur est d'environ 1,5 μm . Après 46 minutes de dépôt (fig. 40c), la similitude avec le mode continu persiste, puisque l'on retrouve le même type de couche mince avec une surface plus rugueuse qu'au bout de 22 minutes de dépôt et une épaisseur moyenne d'environ 3 μm . On peut cependant remarquer, en comparant les zooms effectués sur la tranche (fig. 34c et 40c), que les porosités présentes entre les colonnes sont légèrement moins importantes avec l'HiPIMS. Cette légère différence est due à la plus grande directionnalité du dépôt fait par HiPIMS par rapport à celui fait en mode continu. En effet plus le dépôt est directionnel, plus l'effet de masquage du sommet des nanotubes sur leur base est pondéré, et donc plus l'accès des précurseurs gazeux à la base des nanotubes est facilité. Ceci permet d'ailleurs à de l'AlN bien cristallisé de croître entre les structures directement sur le substrat, comme on peut le voir au bout de la flèche rouge sur la figure 40c. Ce qui devrait permettre de limiter la résistance thermique à l'interface substrat/AlN.

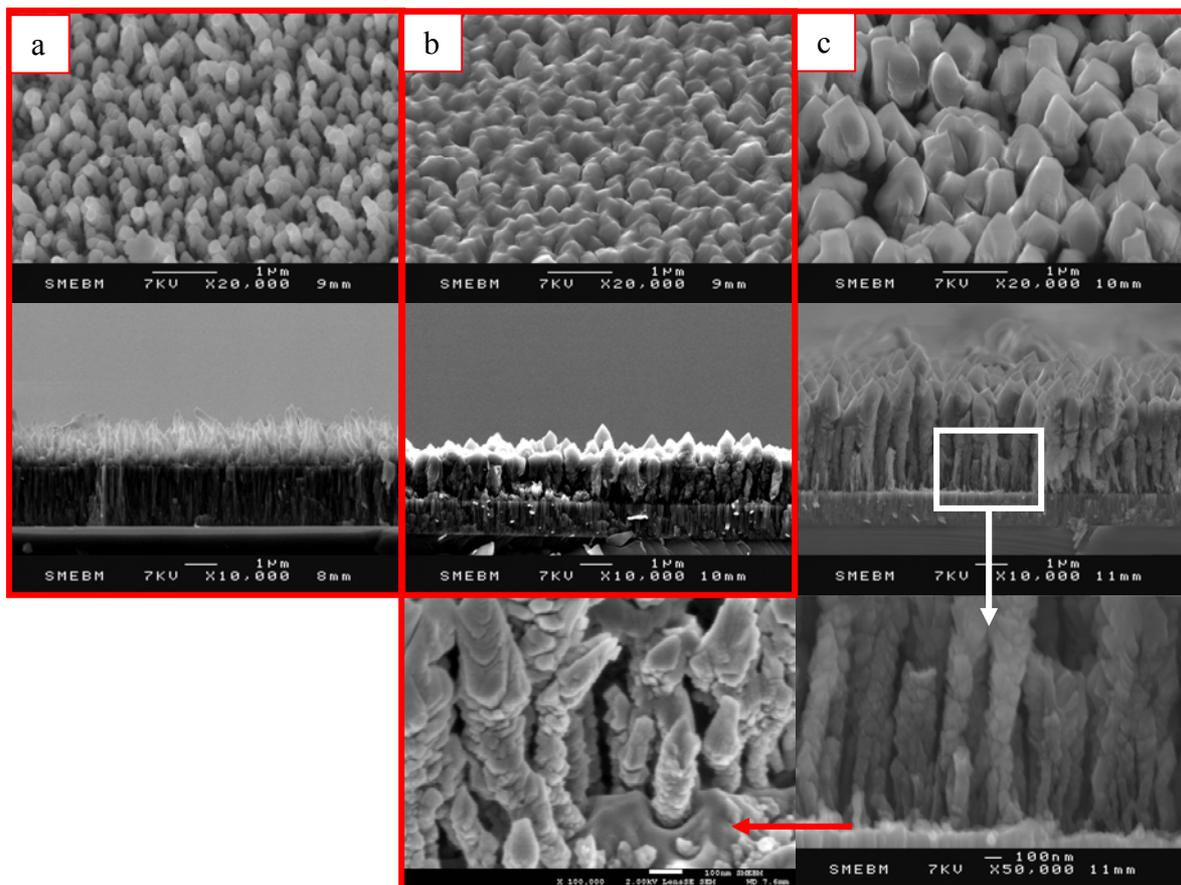


Figure 40 : Images MEB des structures obtenues après 7 min (a), 22 min (b), et 46 min (c) de dépôt d'AlN par HiPIMS sur des NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé.

La figure 41 présente les images MEB des couches minces d'AlN obtenues dans les mêmes conditions, mais cette fois sur des NTC synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD. Contrairement au mode continu, on remarque que le résultat obtenu est similaire à celui obtenu sur un tapis de NTC plus courts (fig.40). Ainsi, il apparaît qu'avec l'HiPIMS la longueur des nanotubes utilisés a moins d'influence sur le résultat final qu'en mode continu. Ce phénomène s'explique aussi par la plus grande directionnalité de l'HiPIMS. De plus, comme cette directionnalité limite l'effet de masquage du sommet des nanotubes sur leur

base, celui-ci sera d'autant moins amplifié par l'augmentation de la longueur des nanotubes. Néanmoins il apparaît tout de même que, comme pour le mode continu, les porosités entre les colonnes obtenues dans ce cas (fig. 41c) sont moins importantes et plus localisées à l'interface avec le substrat que les porosités obtenues avec des NTC plus courts (fig. 40c). Comme dans le cas précédent, ceci s'explique par l'augmentation artificielle de la densité due aux voiles de carbone turbostratique recouvrant les nanotubes synthétisés pendant 2 h. Enfin on peut conclure que grâce à la directionnalité de l'HiPIMS, toutes les structures obtenues sont plus compactes que les structures équivalentes obtenues en mode continu, et ce quels que soient le temps de dépôt des NTC ou l'épaisseur des films d'AlN.

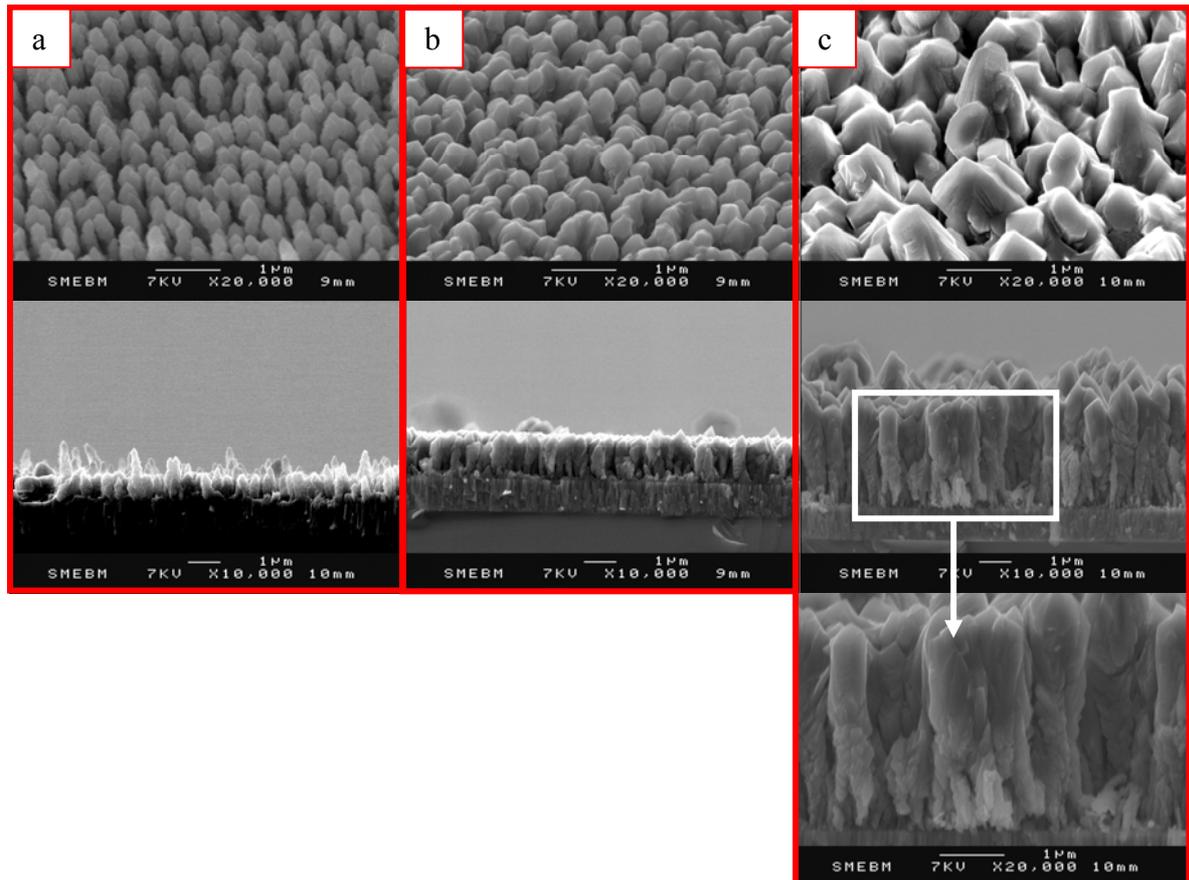


Figure 41 : Images MEB des structures obtenues après 7 min (a), 22 min (b), et 46 min (c) de dépôt d'AlN par HiPIMS sur des NTC synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD.

b) Caractérisation MET des structures obtenues par HiPIMS.

La figure 42 présente les images MET et le cliché de nano-diffraction électronique réalisés sur les structures obtenues après 7 minutes de dépôt d'AlN par HiPIMS sur des NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé. La figure 42a fait apparaître plusieurs structures aux contours relativement réguliers et au sommet desquelles on peut distinguer des tâches noires. Le zoom sur une de ces structures (fig. 42b) montre que ces tâches ont la forme des nanoparticules de nickel présentes au sommet des NTC (cf. section III.2.1.). Ceci indique donc la présence d'un nanotube à l'intérieur de chaque structure. Il apparaît aussi sur cette image que les cristallites de nitrure d'aluminium, ayant crû autour du nanotube, sont plus petites que celles obtenues en mode continu (cf. fig. 36b), ce qui se traduit par une meilleure régularité du contour des structures. Ceci est dû au mode pulsé qui favorise la nucléation de nouvelles cristallites par rapport à la croissance des cristallites précédemment formées. Ces cristallites semblent bien cristallisées, ce qui est confirmé par le cliché de nano-diffraction

électronique réalisé sur cette structure (fig. 42c). Ce dernier fait apparaître une superposition des contributions de quelques cristallites et a permis l'identification de la phase hexagonale du nitrure d'aluminium avec une orientation $[002]$.

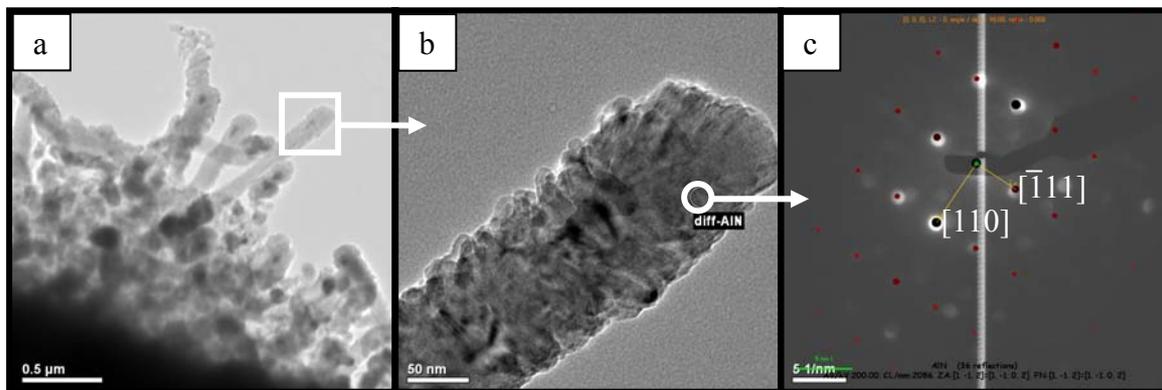


Figure 42 : Images MET (a et b) et cliché de nano-diffraction électronique (c) réalisés sur les structures obtenues après 7 min de dépôt d'AlN par HiPIMS sur des NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé.

La figure 43 présente les images MET et le cliché de nano-diffraction électronique réalisés sur les structures obtenues après 1 minute de dépôt d'AlN par HiPIMS sur des NTC synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD. Comme dans le cas du mode continu, avec ce type de nanotubes, les nanoparticules de nickel ne sont pas visibles au sommet des structures (fig. 43a et b). Malgré tout comme précédemment, ceci ne prouve pas l'absence de nanotubes à l'intérieur des structures puisque dans ce cas les nanoparticules de nickel sont plus petites. Mais ici l'orientation des cristallites apparaît plus aléatoire et ne semble pas non plus prouver la présence d'un nanotube dans la structure observée (fig. 43b). Donc ici seule la forme de nanofil des structures observées semble indiquer la présence de nanotubes au sein de ces structures, qui sera ultérieurement confirmée par Raman. Ainsi l'orientation plus aléatoire des cristallites pourrait s'expliquer par la présence des voiles de carbone turbostratique autour des nanotubes pouvant influencer l'orientation des cristallites dont la croissance s'est réalisée sur ces derniers. Enfin le cliché de nano-diffraction électronique obtenu sur cette structure (fig. 43c) fait apparaître les contributions de plusieurs cristallites confirmant la cristallisation du nitrure d'aluminium dans sa phase hexagonale.

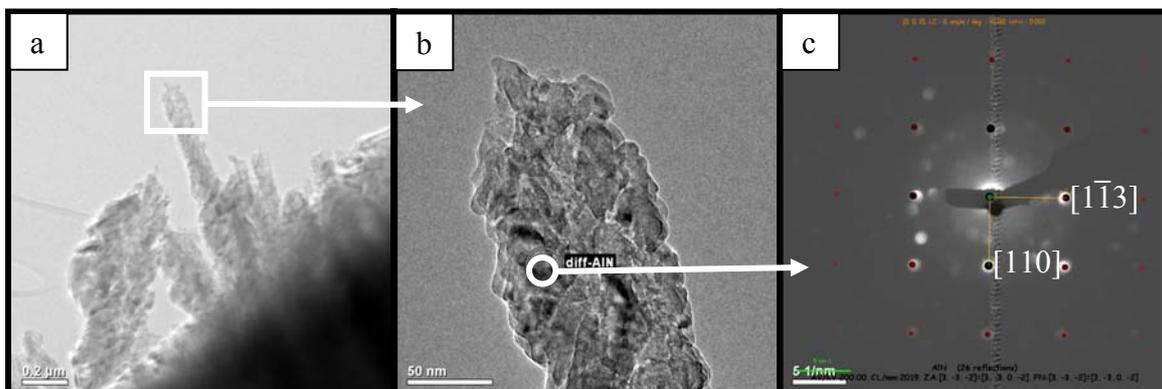


Figure 43 : Images MET (a et b) et cliché de nano-diffraction électronique (c) réalisés sur les structures obtenues après 7 min de dépôt d'AlN par HiPIMS sur des NTC synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD.

c) Caractérisation Raman des couches minces obtenues par HiPIMS.

La figure 44 présente les spectres Raman réalisés sur les couches minces obtenues par HiPIMS en fonction du temps de dépôt de nitrure d'aluminium. Comme précédemment la première information fournie par ces spectres est la présence des bandes G et D sur tous les spectres, la bande G indiquant la présence de nanotubes de carbone au sein des couches minces de nitrure d'aluminium.

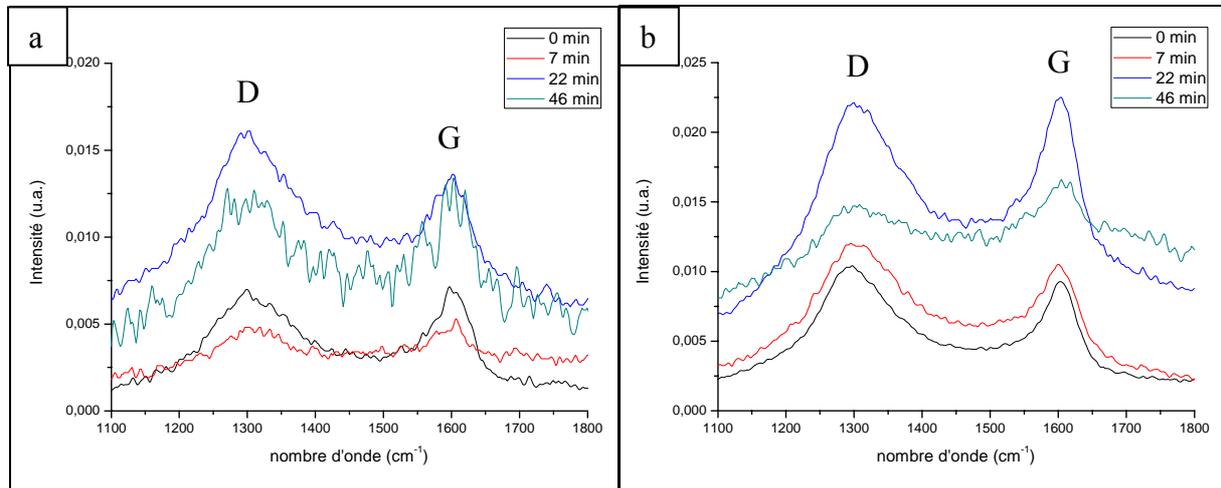


Figure 44 : Réponses Raman de NTC synthétisés pendant (a) 1 h à partir de nickel électrodéposé et (b) 2 h à partir de nickel préparé par PVD, en fonction du temps d'encapsulation par de l'AlN par HiPIMS.

L'évolution du rapport des intensités des bandes D sur celles des bandes G (fig. 45) fait apparaître, dans le cas du catalyseur préparé par PVD, correspondant à des nanotubes plus longs, une diminution de ce rapport. Comme cela avait été expliqué précédemment, cette diminution serait due à une dégradation des voiles de carbone turbostratique initialement présents autour des nanotubes. En ce qui concerne le catalyseur électrodéposé, correspondant à des nanotubes plus courts non recouverts de carbone turbostratique, on constate que ce rapport semble rester relativement constant, dans la marge d'erreur de ces mesures. Il apparaît donc que le carbone turbostratique est gravé par les ions du dépôt alors que les nanotubes ne paraissent pas affectés par ces derniers. Ces résultats semblent donc confirmer la résistance des nanotubes de carbone aux conditions de dépôt du nitrure d'aluminium par HiPIMS.

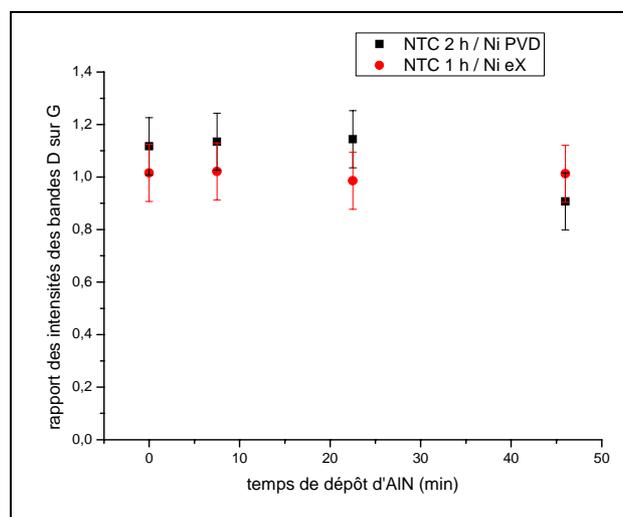


Figure 45 : Rapport des intensités des bandes D sur G mesurées sur les spectres Raman présentés sur la figure 44, en fonction du temps de dépôt d'AlN par HiPIMS.

IV.3.3.3. Caractérisations des couches minces obtenues par Metal Organic-CVD (MO-CVD).

a) Caractérisation MEB des couches minces obtenues par MO-CVD.

La figure 46 présente les images MEB des couches minces d'AlN encapsulant des NTC. Ces derniers ont été synthétisés pendant 1 h à partir de nanoparticules de nickel électrodéposées. L'AlN a été déposé par MO-CVD à 600 °C [Bouchkour11] et nous avons fait varier le temps de dépôt et par conséquent l'épaisseur de la couche d'encapsulation.

Après 4 minutes de dépôt d'AlN (fig. 46a), on voit apparaître des structures cylindriques verticalement orientées d'environ 400 à 600 nm de diamètre, dont les plus longues vont jusqu'à 2 µm. Elles sont séparées par un espace d'environ 10 nm, et les plus courtes semblent déjà regroupées pour former des zones plus homogènes mais moins épaisses (environ 1 µm). Cette morphologie semble d'une part indiquer la présence de nanotubes de carbone au sein de ces structures. Et d'autre part, compte tenu des dimensions de ces structures, il semblerait que, contrairement à ce qui avait été observé avec la pulvérisation magnétron, chaque structure abrite plusieurs nanotubes. La longueur de ces structures devrait donc être déterminée par la longueur du plus long nanotube qu'elles renferment. Il apparaît aussi que les contours de ces structures sont plus facettés, ce qui semble indiquer une meilleure cristallisation. Cette qualité cristalline était prévisible puisque le dépôt de nitrure d'aluminium par MO-CVD est réalisé à 600 °C alors que la pulvérisation magnétron s'effectue à température ambiante ou au moins inférieure à 250 °C.

Après 7 minutes de dépôt d'AlN (fig. 46b), l'espace entre ces structures s'est comblé pour former une couche mince relativement compacte d'environ 1 µm d'épaisseur de laquelle émergent des structures plus longues allant jusqu'à environ 2 µm.

Après 14 minutes de dépôt (fig. 46c), on obtient une couche mince de 2,5 µm d'épaisseur moyenne, dont aucune structure ne semble plus émerger. Mais la surface n'est pas pour autant lisse puisque différentes structures en chou-fleur, correspondant au sommet de chaque structure initialement formée, apparaissent encore.

Enfin après 42 minutes de dépôt (fig. 46d), on obtient une couche mince d'environ 4,5 µm avec une surface plus homogène, puisqu'aucune structure plus grosse que les cristallites n'est visible, mais rendue tout de même relativement rugueuse par ces dernières. Il apparaît surtout une très nette diminution des porosités observées par rapport au résultat obtenu avec la pulvérisation magnétron, puisqu'on obtient une couche compacte.

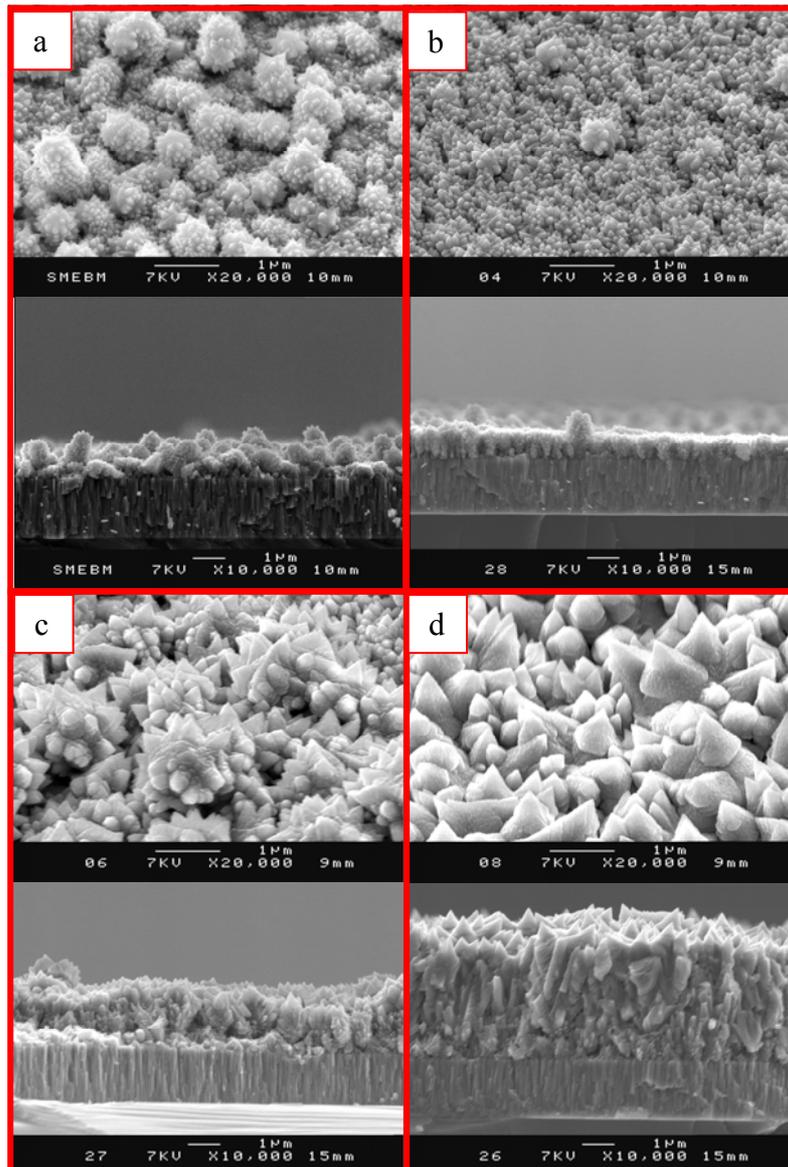


Figure 46 : Images MEB des structures obtenues après 4 min (a), 7 min (b), 14 min (c), et 42 min (d) de dépôt d'AlN par MO-CVD sur des NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé.

La figure 47 présente les images MEB des couches minces de nitrure d'aluminium encapsulant des NTC. Ces derniers ont été synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD. L'encapsulation s'est faite par MO-CVD et nous avons fait varier le temps de dépôt et par conséquent l'épaisseur de la couche d'encapsulation. Après 7 minutes de dépôt (fig. 47a), on retrouve des structures cylindriques, orientées verticalement et facettées. Leurs dimensions vont de 1,5 à 3 μm de longueur et de 400 à 600 nm de diamètre à leur sommet, semblant indiquer la présence d'un fagot de plusieurs nanotubes à l'intérieur. Mais cette fois toutes ces structures sont bien distinctes et il apparait une nette différence entre leur diamètre au sommet et leur diamètre à la base, allant d'environ 150 à 300 nm. Cette différence de diamètre est due au même phénomène qui conduit à la formation de porosité, c'est-à-dire l'effet de masquage qu'exerce le sommet des nanotubes, puis des structures de nitrure d'aluminium encapsulant des nanotubes, sur leur base. Celui-ci étant amplifié dans ce cas par l'augmentation de la longueur des nanotubes. En effet cet effet va rendre plus difficile l'accès des précurseurs gazeux à la base des nanotubes, puis des structures, qu'à leur sommet. Ainsi la vitesse de dépôt sera plus élevée au sommet qu'à la base des structures.

Ensuite après 14 minutes de dépôt (fig. 47b), on observe toujours le même type de structures bien distinctes mais bien-sûr plus grandes, allant d'environ 2 à 4 μm de longueur, et plus épaisses, allant d'environ 600 nm à 1 μm de diamètre au sommet. Il apparaît aussi que la différence de diamètre entre le sommet et la base des structures s'est amplifiée, puisqu'à leur base le diamètre est resté aux alentours de 200 à 300 nm. Ceci est dû à une amplification auto-entretenue de l'effet de masquage du sommet sur la base au cours du dépôt de nitrure d'aluminium. En effet la différence de vitesse de dépôt entre le sommet et la base, générée par cet effet, entraîne une augmentation du diamètre du sommet plus rapide qu'à la base, qui amplifie d'autant plus l'effet de masquage.

Enfin après 42 minutes de dépôt (fig. 47c), l'espace entre les structures s'est comblé au voisinage de la surface en laissant des porosités entre les structures d'autant plus importantes qu'on se rapproche du substrat. Il apparaît aussi que, comme précédemment, la surface tend à s'homogénéiser, bien qu'elle soit rendue rugueuse par les différentes cristallites et surtout par la présence de structures comprenant plusieurs cristallites encore visibles à la surface.

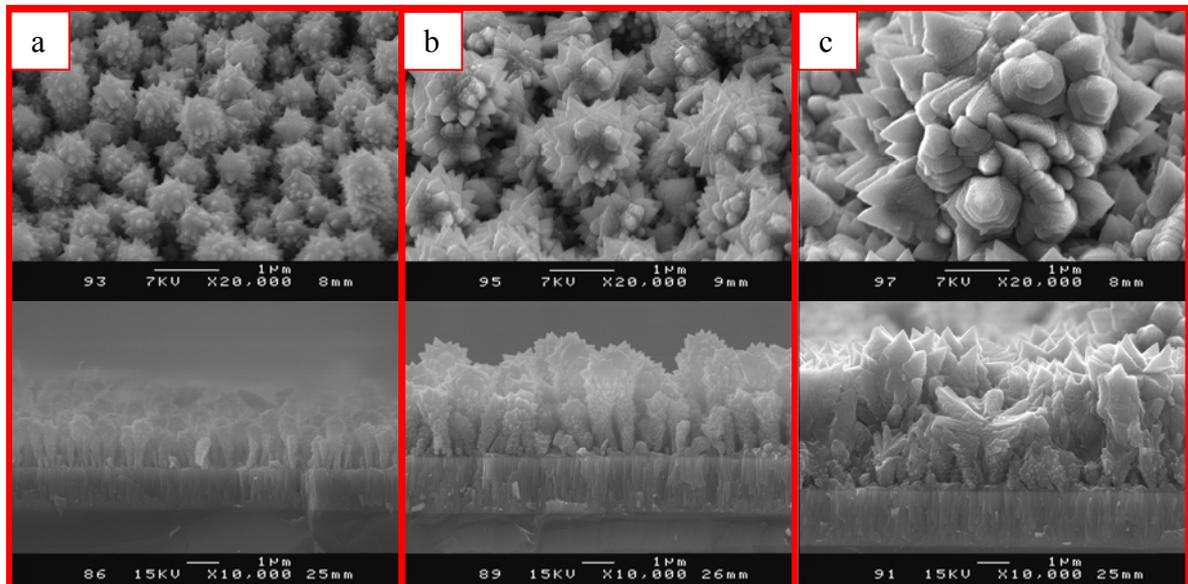


Figure 47 : Images MEB des structures obtenues après 7 min (a), 14 min (b), et 42 min (c) de dépôt d'AlN par MO-CVD sur des NTC, synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD.

Finalement il apparaît donc globalement que la morphologie des couches minces obtenues par MO-CVD soit plus fortement dépendante de la longueur des NTC, que celle des couches minces obtenues par pulvérisation magnétron. Ceci s'explique par un dépôt non directionnel dans le cas de la MO-CVD, qui augmente l'effet de masquage par rapport à la pulvérisation magnétron, plus directionnelle, ou à l'HiPIMS, encore plus directionnel.

b) Caractérisation MET des structures obtenues par MO-CVD.

La figure 48 présente les images MET et le cliché de nano-diffraction électronique réalisés sur les structures obtenues après 7 minutes de dépôt d'AlN par MO-CVD sur des NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé. La figure 48a fait apparaître deux structures en chou-fleur de nitrure d'aluminium composées de cristallites de forme pyramidale dont les facettes forment des angles de 30° (fig. 48b). La forme bien définie de ces cristallites semble indiquer leur excellente cristallisation et l'angle de 30° à leur sommet semble indiquer une cristallisation selon la phase hexagonale du nitrure d'aluminium. Ceci a d'ailleurs été confirmé par le cliché de nano-diffraction électronique réalisé sur une de ces cristallites selon

l'axe de zone (1 0 0) (fig. 48c), qui fait apparaître des tâches très bien définie et correspondant parfaitement à l'espace réciproque des familles de plan du nitrure d'aluminium hexagonal. La meilleure cristallisation observée avec la MO-CVD par rapport à la pulvérisation magnétron est principalement liée à la température à laquelle s'effectue le dépôt par MO-CVD (600 °C) qui facilite la cristallisation alors que le dépôt par pulvérisation magnétron s'effectue sans chauffage.

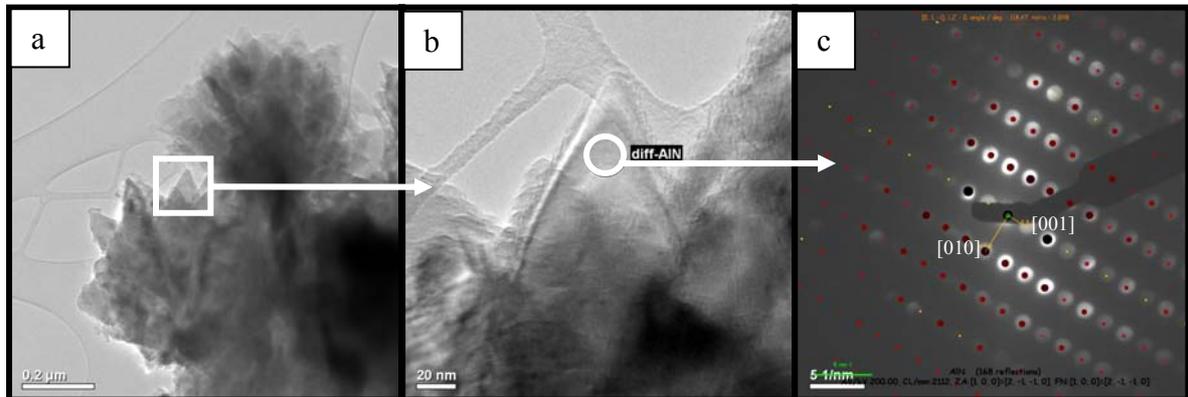


Figure 48 : Images MET (a et b) et cliché de nano-diffraction électronique (c) réalisés sur les structures obtenues après 7 min de dépôt d'AlN par MO-CVD sur des NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé.

La figure 49 présente les images MET et le cliché de nano-diffraction électronique réalisés sur les structures obtenues après 7 minutes de dépôt de nitrure d'aluminium par MO-CVD sur un tapis de nanotubes synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD. La figure 49a fait apparaître des structures en chou-fleur cylindriques dont les cristallites forment des angles de 30° (fig. 49b), indiquant, comme précédemment, une excellente cristallisation du nitrure d'aluminium selon sa phase hexagonale. Ceci a aussi été confirmé par le cliché de nano-diffraction électronique réalisé sur une de ces cristallites selon l'axe de zone (1 0 0) (Fig. 49c), qui fait apparaître des tâches bien définies et facilement identifiables comme correspondant à la phase hexagonale du nitrure d'aluminium.

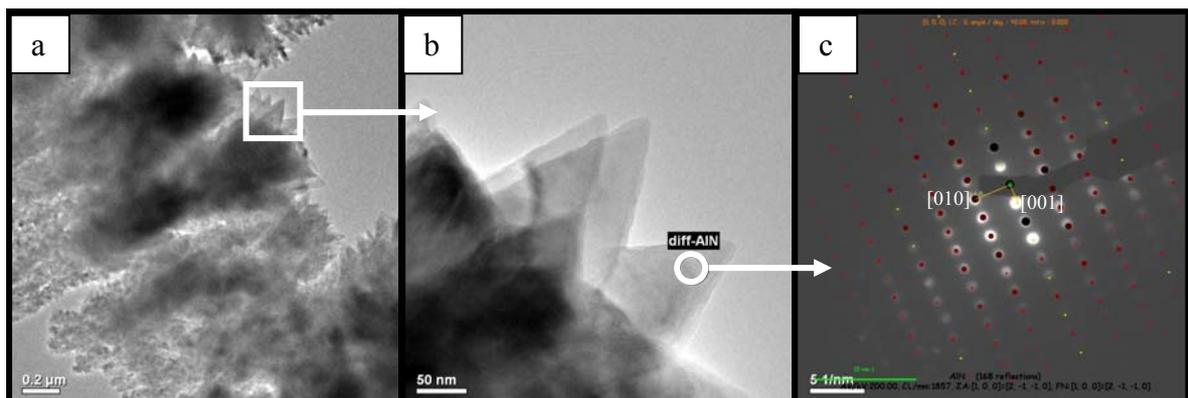


Figure 49 : Images MET (a et b) et cliché de nano-diffraction électronique (c) réalisés sur les structures obtenues après 7 min de dépôt d'AlN par MO-CVD sur des NTC synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD.

Ainsi il apparait finalement que, bien que la longueur des NTC influe sur la morphologie globale des couches minces (porosités, rugosité), la qualité et la phase de cristallisation du nitrure d'aluminium restent inchangées.

c) Caractérisation Raman des couches minces obtenues par MO-PECVD.

La figure 50 présente les spectres Raman réalisés sur les couches minces obtenues par MO-CVD en fonction du temps de dépôt de nitrure d'aluminium. Comme précédemment la première information fournie par ces spectres est la présence des bandes G et D sur tous les spectres, la bande G indiquant la présence de NTC au sein des couches minces de nitrure d'aluminium.

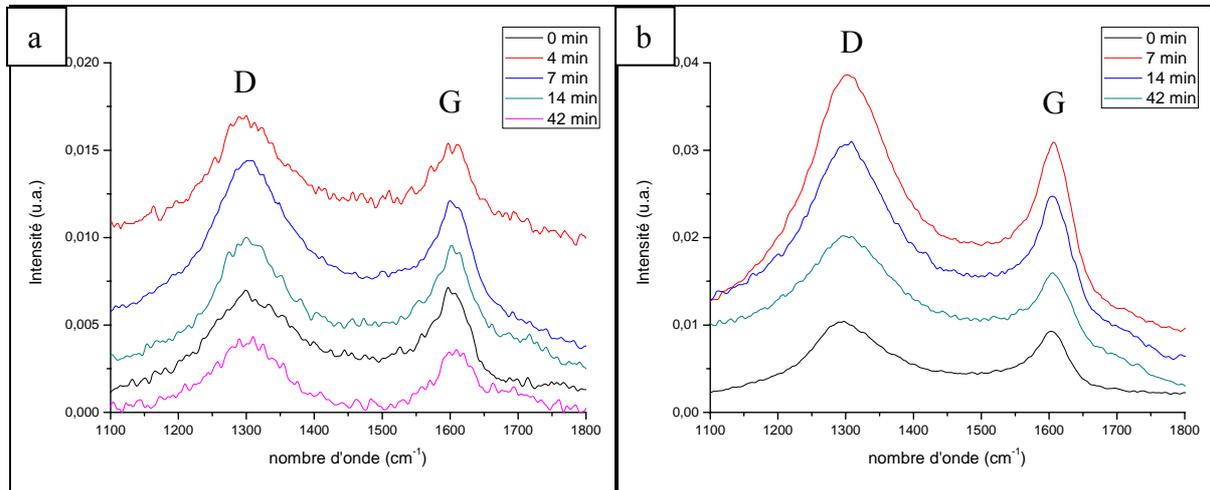


Figure 50 : Réponses Raman de NTC synthétisés pendant (a) 1 h à partir de nickel électrodéposé et (b) 2 h à partir de nickel préparé par PVD, en fonction du temps d'encapsulation par de l'AlN par MO-CVD.

L'évolution du rapport des intensités des bandes D sur celles des bandes G (fig. 51) fait apparaître, pour les deux types de tapis de NTC utilisés, une légère augmentation de ce rapport en début de dépôt. Puis ce rapport semble rester relativement constant en prenant en compte la marge d'erreur. Il semble donc que les conditions de dépôt utilisées en MO-CVD soit légèrement agressives pour les NTC, qui semblent légèrement détériorés en début de dépôt. Mais une fois les premières couches de nitrure d'aluminium déposées autour des NTC, celles-ci sont susceptibles de protéger les NTC du bombardement ionique et de la gravure chimique, ce qui explique que ce rapport reste ensuite constant. Globalement il apparaît donc que les conditions de dépôt utilisées en MO-CVD, bien que légèrement agressives pour les NTC, permettent tout de même leur bonne encapsulation sans trop les détériorer.

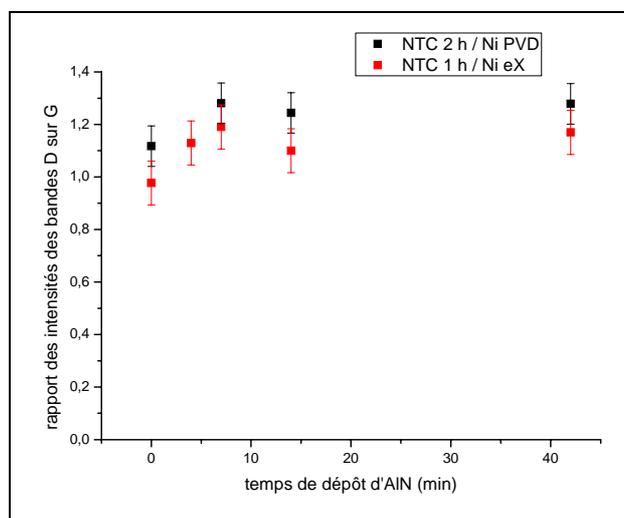


Figure 51 : Rapport des intensités des bandes D sur G mesurées sur les spectres Raman présentés sur la figure 50, en fonction du temps de dépôt d'AlN.

IV.3.3.4. Caractérisation par DRX des couches minces obtenues.

La figure 52a présente les spectres DRX réalisés sur les couches minces obtenues après 7, 14 et 42 min de dépôt de nitrure d'aluminium par MO-CVD sur des NTC synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD. La première information que nous apportent ces spectres est la prépondérance du pic situé à 36° , indiquant une orientation préférentielle du nitrure d'aluminium selon la direction [002], qui confirme la phase hexagonale du nitrure d'aluminium sur l'ensemble de l'échantillon. Ensuite il apparaît aussi plusieurs autres pics correspondant au nitrure d'aluminium ([100], ([101] et [102]), indiquant une orientation variable des cristallites. Ceci avait d'ailleurs été observé par les images MET (cf. fig. 49), qui mettent en évidence une orientation des cristallites par rapport au contour des nanotubes, qui implique une orientation variable par rapport à la surface du substrat. Enfin on peut constater une forte diminution du pic correspondant à l'orientation [200] du silicium au cours du dépôt, masquant la contribution du substrat, mais pas suffisamment pour occulter les contributions du TiN.

La figure 52b présente les spectres DRX réalisés sur les couches minces les plus épaisses obtenues avec les trois techniques de dépôt de nitrure d'aluminium utilisées sur des NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé. Comme précédemment la première information à tirer de ces spectres est l'orientation préférentielle du nitrure d'aluminium selon la direction [002] sur l'ensemble de l'échantillon pour les trois techniques utilisées. On voit donc que les trois méthodes de dépôt permettent d'obtenir des films bien cristallisés, que ce soit la MO-CVD à 600°C ou les méthodes de pulvérisation magnétron continue et pulsée sans chauffage du substrat ($T < 250^\circ\text{C}$).

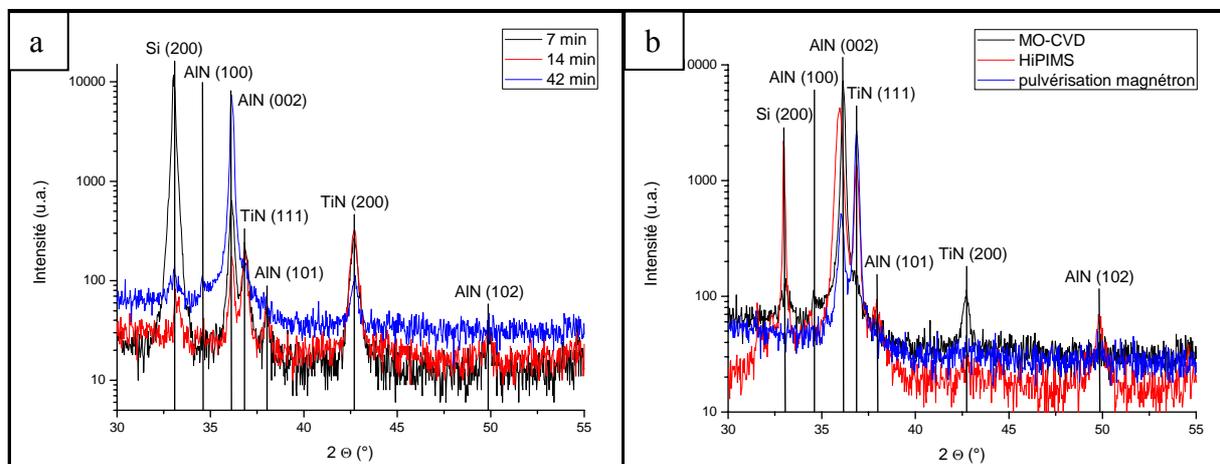


Figure 52 : Spectres DRX réalisés sur les couches minces obtenues (a) après 7, 14 et 42 min de dépôt d'AlN par MO-CVD sur des NTC synthétisés pendant 2 h à partir de nickel préparé par PVD. (b) après un dépôt d'AlN de 42 min par MO-CVD, 46 min par HiPIMS et 14 min par pulvérisation magnétron réactive sur des NTC synthétisés pendant 1 h à partir de nickel électrodéposé.

IV.3.4. Conclusion sur l'utilisation de couches minces d'AlN encapsulant des NTC pour la réalisation d'évacuateurs thermiques.

Cette étude a donc permis de montrer la faisabilité de l'encapsulation de tapis de NTC multi-parois orientés, de différentes longueurs, par de l'AlN déposé par trois méthodes plasma. Nous avons tout d'abord vu que la pulvérisation magnétron continue permet d'obtenir des couches minces à structure colonnaire bien cristallisées, relativement compactes mais avec des porosités entre les colonnes principalement situées à l'interface avec le substrat. Ces dernières étant d'autant plus importantes que les NTC sont longs, en raison de l'effet de masquage du sommet des NTC sur leur base. Il est par ailleurs apparu que les films synthétisés par pulvérisation magnétron pulsée, sont plus compacts et apparaissent avoir une bonne liaison avec le substrat. Ceci est dû à la bonne directionnalité du dépôt pulsé, qui limite l'effet de masquage en facilitant l'accès des précurseurs gazeux à la base du tapis de NTC. Ce qui limite aussi l'influence de la longueur des NTC, comme nous l'avons constaté. Enfin la MO-CVD a montré une plus grande dépendance à la longueur des NTC, induisant de grandes porosités, en raison d'un dépôt non directionnel, qui augmente l'effet de masquage. Malgré tout cette technique offre l'avantage d'une meilleure cristallinité de l'AlN, puisqu'elle s'opère à 600 °C, susceptible d'améliorer ses propriétés thermiques. Ainsi il reste nécessaire de caractériser les propriétés thermiques des matériaux obtenus par toutes ces méthodes afin d'une part, d'étudier la relation entre leur structure et leur propriétés thermiques et d'autre part, choisir le meilleur matériau, qui pourra être appliqué pour le management thermique des transistors de puissance ou des lasers à cascade quantique.

IV.4. Conclusion du chapitre.

Ce chapitre a permis de mieux apprécier les immenses potentialités des nanotubes de carbone liées à leurs propriétés électriques, biochimiques et thermiques exceptionnelles. Ces potentialités ont été testées dans le cas de NTC multi-parois obtenus par ECR-PECVD. Ce chapitre a décrit le contexte et les collaborations grâce auxquelles ces essais ont été possibles ainsi que les résultats obtenus pour les trois applications visées lors de ce travail de thèse.

Tout d'abord nous avons vu que les NTC sont pressentis pour remplacer le cuivre dans les futures générations de composants pour la microélectronique, qui devrait alors s'appeler la nanoélectronique. En effet au-delà du nœud 22 nanomètres, qui devrait être atteint en 2016 [ITRS05], la densité de courant admissible du cuivre deviendra insuffisante et ce dernier devra être remplacé. Ainsi grâce à leur plus grande densité de courant admissible et leur excellent facteur de forme, les NTC sont très prometteurs pour cette problématique. En outre leur propriété de transport balistique du courant permettrait de limiter l'échauffement des composants par effet Joule et d'augmenter la fréquence de travail. Notre contribution à cette thématique, effectuée dans le cadre de l'ANR « Nanoréseaux » et portant sur l'intégration 1D de NTC, a permis de montrer la possibilité de synthétiser des NTC multi-parois à 450 °C dans des vias traversant verticaux de 300 nm de diamètre. Néanmoins nous avons vu que le chemin à parcourir pour la réalisation d'architectures 3D en NTC est encore long et nécessitera notamment la maîtrise parfaite de la structure et du diamètre des NTC, de l'unidirectionnalité de leur croissance horizontalement ou verticalement et des bifurcations entre NTC [Tukkanen09]. Nous avons d'ailleurs vu que l'approche template semble prometteuse pour assurer à la fois le contrôle du diamètre et de l'orientation des NTC [Pribat09], mais malheureusement notre contribution à cette approche a montré l'inadéquation de nos conditions plasma en mélange C_2H_2/NH_3 pour la synthèse de NTC de moins de 20 nm de diamètre.

Ensuite nous avons vu que les NTC semblent aussi très prometteurs pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques à transfert direct d'électrons. En effet leurs propriétés électroniques exceptionnelles, associées à un excellent facteur de forme octroyant une excellente surface spécifique à un tapis de NTC orientés, permettraient de maximiser le transfert électronique entre l'enzyme de détection et l'électrode. Cette thématique est à l'origine du projet Région Pays-de-la-Loire « Biocap-Loire », pour lequel a été entreprise la réalisation d'une électrode constituée d'un tapis de NTC multi-parois orientés sur un substrat de carbone amorphe sur silicium dopé. Les résultats de cette étude ont tout d'abord montré l'apport des NTC à l'augmentation de la conductivité et de la surface spécifique de l'électrode par rapport au carbone amorphe seul, respectivement par des mesures d'impédance et des mesures de courant collecté en fonction de la concentration de l'analyte (H_2O_2), après physisorption de l'enzyme de détection (HRP). Puis il a été montré que l'immobilisation covalente de l'enzyme de détection sur le tapis de NTC améliore la sensibilité de l'électrode en favorisant le transfert électronique. Dans ce cas il a été démontré que des NTC électrochimiquement oxydés permettent d'améliorer encore ce transfert électronique, les fonctions oxygénées facilitant la formation de liaisons covalentes entre l'enzyme et les NTC. Finalement il est apparu par voltamétrie cyclique, que la fonctionnalisation par plasmas froids des NTC par des fonctions oxygénées ou azotées, permet aussi d'améliorer la réactivité électrochimique des électrodes. L'intérêt majeur des plasmas froids pour la fonctionnalisation étant leur versatilité, qui permet une plus grande adaptabilité de notre procédé de fabrication des électrodes à la détection de différentes molécules.

Enfin nous avons vu que les propriétés thermiques exceptionnelles des NTC pourraient être exploitées pour la réalisation d'évacuateurs thermiques destinés à la microélectronique. En effet l'insertion de NTC orientés, jouant le rôle de nanocanaux thermiques, dans un matériau bon conducteur thermique tel que le nitrure d'aluminium, devrait permettre, d'une part d'améliorer la conductivité thermique intrinsèque de ce matériau et d'autre part de limiter la résistance thermique à l'interface avec le substrat. C'est pourquoi, dans le cadre de l'ANR « Nanothermic », l'encapsulation par du nitrure d'aluminium de tapis de NTC multi-parois orientés a été étudiée. Cette étude a été menée avec trois méthodes plasma de dépôt de nitrure d'aluminium et a montré la possibilité d'encapsulation de NTC de différentes longueurs. La pulvérisation magnétron continue a permis d'obtenir des couches minces d'AlN encapsulant des NTC, à structure colonnaire, bien cristallisées en phase hexagonale et relativement compactes malgré la présence de porosités entre les colonnes. Ces dernières sont principalement situées à l'interface avec le substrat et sont dues à l'effet de masquage du sommet des NTC sur leur base. C'est pourquoi nous avons observé une augmentation de ces porosités avec l'augmentation de la longueur des NTC. Il est par ailleurs apparu que les films synthétisés par pulvérisation magnétron pulsée, sont plus compacts et apparaissent avoir une bonne liaison avec le substrat. Ceci est dû à la bonne directionnalité du dépôt pulsé, qui limite l'effet de masquage en facilitant l'accès des précurseurs gazeux à la base du tapis de NTC. C'est pourquoi dans ce cas il est apparu une moins grande influence de la longueur des NTC. A contrario le dépôt non directionnel obtenu en MO-CVD explique la plus grande dépendance observée à la longueur des NTC, induisant de grandes porosités. Malgré tout cette technique offre l'avantage d'une meilleure cristallinité de l'AlN, puisqu'elle s'opère à 600 °C, susceptible d'améliorer ses propriétés thermiques. Ainsi il reste nécessaire de caractériser les propriétés thermiques des matériaux obtenus par toutes ces méthodes afin d'une part, d'étudier la relation entre leur structure et leurs propriétés thermiques et d'autre part, choisir le meilleur matériau, qui pourra être appliqué pour le management thermique des transistors de puissance ou des lasers à cascade quantique.

Chapitre V :

Synthèse et étude des mécanismes de croissance de nanotubes de nitrure de bore.

Ce chapitre est consacré à la synthèse de nanotubes de nitrure de bore. Dans une première partie sera présentée la recherche d'un point de fonctionnement du réacteur ECR-PECVD pour cette synthèse. Celle-ci a notamment nécessité une étude préliminaire de dépôts de couches minces de nitrure de bore. Puis l'étude de l'influence des différents paramètres a été réalisée avec une attention particulière portée à la polarisation du substrat. Cette recherche d'un point de fonctionnement pour la synthèse de NTBN fut menée sur le même type d'échantillons utilisés pour l'optimisation du procédé pour la synthèse de NTC (catalyseur Ni sur substrat de TiN/Cu/Si). Néanmoins il s'est vite avéré nécessaire d'optimiser aussi cet aspect catalyseur. Une deuxième partie présentera donc les premiers résultats obtenus sur un substrat de TiN/Si avec des nanoparticules catalytiques de fer ou de cobalt préparées par PVD.

V.1. Recherche d'un point de fonctionnement du réacteur pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore.

V.1.1. Stratégie utilisée pour l'optimisation des paramètres.

A l'instar de la stratégie utilisée pour la recherche du point de fonctionnement « carbone » (cf. section III.1.), l'optimisation des paramètres pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore a été réalisée en prédefinisant certains paramètres et en étudiant l'influence des autres paramètres sur la morphologie des dépôts réalisés. L'utilisation d'une cathode magnétron avec une cible de h-BN pour l'apport en bore et en azote (cf. section II.1.3.2.b) ajoute cependant deux paramètres à ceux déjà présentés pour la synthèse de nanotubes de carbone. D'une part il y a bien-sûr la puissance magnétron injectée dans celle-ci. D'autre part la position de l'échantillon sur le porte-substrat ainsi que sa distance par rapport à la cible doivent être pris en compte. La puissance magnétron est relativement limitée (< 100 W) afin d'éviter un échauffement trop important de la cible et par conséquent une détérioration des aimants permanents du magnétron. Cette dernière a été fixée à 90 W, suite à des essais préliminaires de mesure de la température de l'eau servant au refroidissement des aimants. La distance à la cible a quant à elle été prédefinie grâce à une étude préliminaire de dépôt de couches mince de nitrure de bore sans catalyseur, présentée dans la prochaine section. Comme nous le verrons cette étude a aussi permis de vérifier la stœchiométrie du dépôt en plasma Ar / NH₃ et de prédefiner le rapport des débits gazeux ($\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{Ar}} = 3$). Par ailleurs la proximité de la cible et de la source ECR (~ 15 cm) est susceptible d'induire des instabilités du plasma. Ainsi il a été choisi de fixer la puissance micro-onde de la source à une valeur proche de la puissance injectée dans la cathode magnétron ($P_{\mu} = 100$ W). Pour la pression de travail il est apparu lors des premiers essais de dépôt de couches minces qu'une pression de plus de 3 mTorr facilitait l'allumage et la stabilité de la cible magnétron. Ainsi afin de rester dans la gamme d'efficacité de l'ECR, la pression de travail a été fixée à 3 mTorr. Quant à la température, la synthèse de nanotubes de nitrure de bore ayant montré leur nécessité d'une plus grande température que celle de nanotubes de carbone (cf. sections I.3.2.1.b et I.3.2.2.b), l'utilisation de la température maximale pouvant être atteinte par notre système de chauffage s'impose ($T = 520$ °C à 600 °C selon le substrat) (cf. section II.1.3.1.c).

Enfin il reste la polarisation RF du substrat, contrôlant l'apport d'énergie au niveau du catalyseur par le bombardement ionique. Ainsi, par rapport au carbone, la polarisation RF doit à priori être augmentée, dans le cas du nitrure de bore, afin de compenser le plus grand besoin énergétique de la synthèse de nanotubes de nitrure de bore. De plus, des études sur le nitrure de bore hexagonal [Guiot00] [Mortet01] ont montré que le contrôle de l'énergie des ions permettait d'aligner les plans de BN turbostratique, ce que est susceptible de faciliter la croissance des NTBN (fig. 1). Néanmoins ces études ont aussi montré qu'à partir d'une certaine polarisation, on observait une transition entre la phase hexagonale et cubique. Il serait intéressant d'observer l'effet de cette transition, si elle a lieu, sur nos dépôts. Ce paramètre a donc été l'objet d'une attention particulière. L'étude de son influence sur la morphologie des dépôts réalisés et leur structure sera présentée dans la troisième section. La variation du temps de synthèse a quant à elle été utilisée pour étudier les mécanismes de dépôt et notamment mieux comprendre l'effet de la polarisation. Cette étude sera présentée dans une quatrième section.

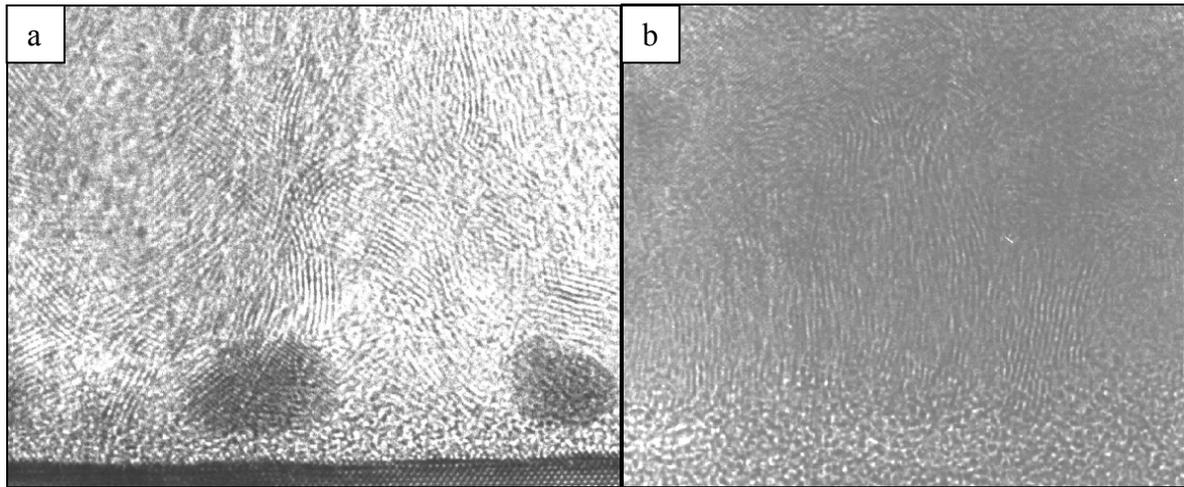


Figure 1 : Images MET d'un film de h-BN (a) réalisé sans polarisation et (b) la couche intermédiaire de h-BN d'un film de c-BN réalisé avec une forte polarisation ($V_b = -175V$).

Pour cette recherche d'un point de fonctionnement pour la synthèse de NTBN, le même type de wafer que dans le cas du carbone a été utilisé, c'est-à-dire un wafer de TiN/Cu/Si recouvert d'une couche mince de nickel de 10 nm d'épaisseur déposée par PVD et servant de catalyseur. La figure 2 rappelle la morphologie de ce catalyseur après un recuit de 20 minutes à la température de synthèse des nanotubes sur ce type de wafer (520 °C). Leur diamètre va de 20 à 100 nm et leur densité oscille autour de 50 nanoparticules / μm^2 selon la position sur le même wafer de 20 pouces (cf. section III.1.1.).

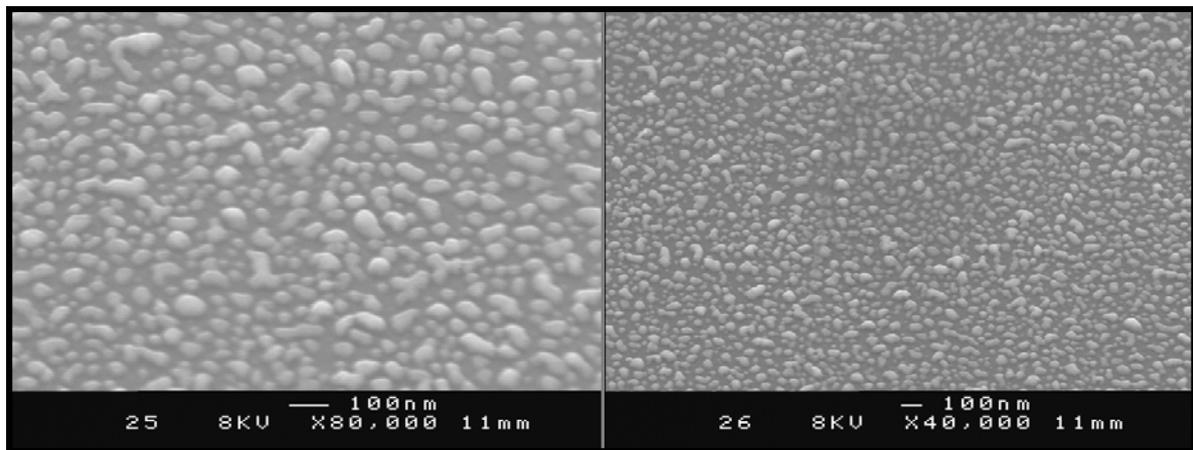


Figure 2 : Images MEB des nanoparticules catalytiques de nickel obtenues par un recuit de 20 minutes à 520 °C d'une couche mince de nickel de 10 nm d'épaisseur sur TiN/Cu/Si.

Le tableau 1 récapitule les paramètres prédéfinis et les gammes de variation de la polarisation et du temps de synthèse utilisés lors de la recherche d'un point de fonctionnement.

P_{mag} (W)	Position (cm)	Φ_{NH_3}/Φ_{Ar}	P_{μ} (W)	P (mTorr)	T (°C)	V_s (V)	t (min)
90	2 (cf. V.1.2.)	3 (cf. V.1.2.)	100	3	520	-30 à -150	15 à 120

Tableau 1 : Paramètres prédéfinis et gammes de variations utilisés pour la recherche d'un point de fonctionnement pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore.

Une fois la polarisation optimisée, l'influence de la puissance micro-onde et de la position du substrat ont été étudiés. Ces résultats seront présentés dans la dernière section de cette première partie, qui regroupe aussi des essais sur l'augmentation de la température du substrat en utilisant la configuration « grille » du réacteur plasma (cf. section II.1.3.1.).

V.1.2. Essais préliminaires de dépôts de couches minces de nitrure de bore.

Afin de vérifier d'une part, que les conditions plasma prédéfinies octroient un caractère suffisamment déposant à ce dernier et d'autre part, que la stœchiométrie du dépôt est assurée, des essais de dépôt de couches minces de nitrure de bore ont été réalisés sur silicium sans catalyseur. La figure 3 présente une photo d'un échantillon de silicium après un dépôt de nitrure de bore dans les conditions prédéfinies (cf. tableau 1) pendant une heure et avec une polarisation de -100 V. Cette photo met clairement en évidence la dépendance du dépôt à la distance à la cible. La graduation démarre au bord du porte-substrat et la cible est positionnée à environ 2 cm vers la gauche et 2 cm vers le haut de ce dernier et orientée à environ 20° par rapport à la surface du substrat. Ainsi l'axe de la cible coupe cette dernière à environ 2 cm du bord du porte-substrat, correspondant à la zone où la transition de couleur est la plus marquée. La mesure par profilométrie des épaisseurs des différentes couches minces déposées sur silicium lors de cette étude préliminaire, a d'ailleurs permis de montrer que cette épaisseur est maximale dans cette zone (fig. 4). En effet cette dernière passe de 20 nm aux extrémités de l'échantillon à 150 nm dans cette zone, qui a été choisie pour réaliser l'étude des autres paramètres.

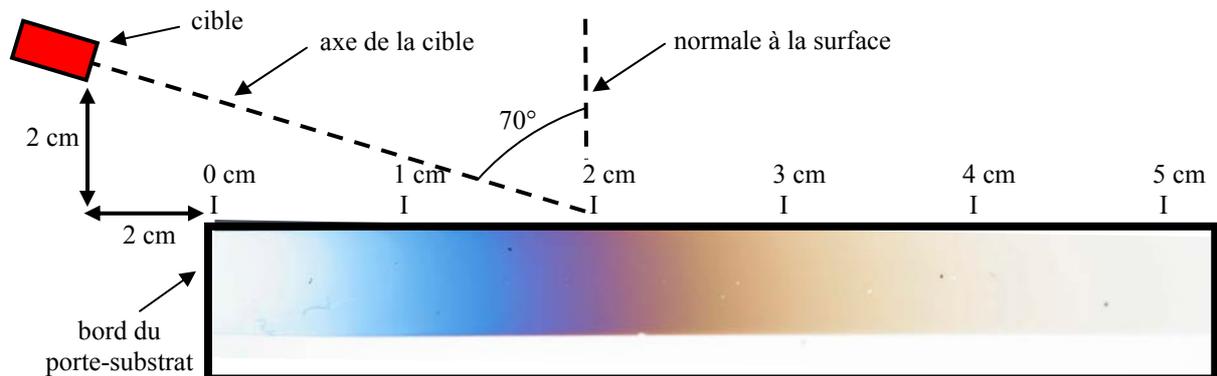


Figure 3 : Photo d'un échantillon de silicium après un dépôt de nitrure de bore dans les conditions prédéfinies (cf. tab. 1) pendant une heure et avec une polarisation de -100 V.

Les mesures d'épaisseur présentées à la figure 4 montrent aussi l'apport de l'ammoniac dans le dépôt, l'épaisseur obtenue étant plus importante en mélange Ar/NH₃ qu'avec de l'argon seul. Ce résultat pourrait paraître étonnant en regard du taux de pulvérisation de la cible par l'argon, plus lourd que l'azote et bien sûr l'hydrogène. Mais il est facilement explicable par la réactivité plus importante des plasmas d'ammoniac, ce qui a très certainement permis d'obtenir plus d'ions Ar⁺ voire Ar⁺⁺ que dans un plasma d'argon seul. En ce qui concerne la température, le coefficient de collage ne paraît pas diminuer significativement avec cette dernière [Djouadi93], puisque nous observons que le chauffage augmente même l'épaisseur du dépôt jusqu'à 150 nm vers 2 cm. Cette augmentation est liée à la réactivité du plasma Ar/NH₃ qui augmente avec la température, ce qui apparemment compense largement la diminution du coefficient de collage, généralement constatée à cette température [Fournier91].

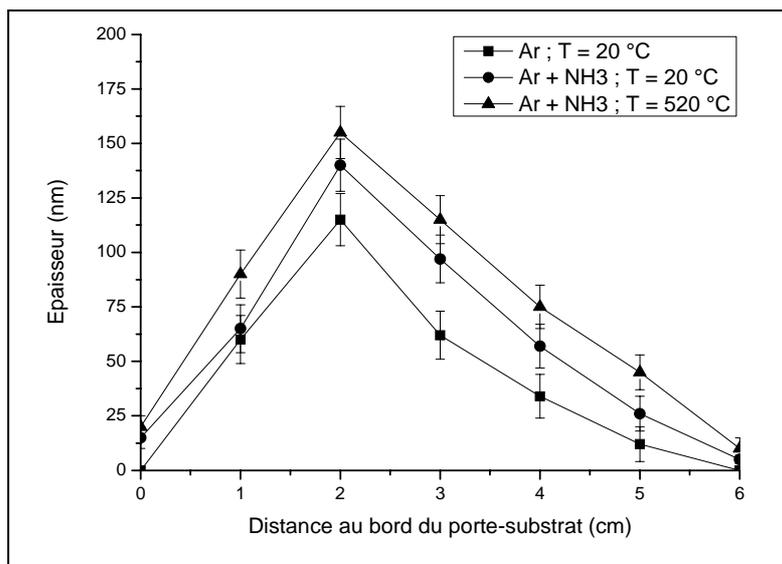


Figure 4 : Evolution de l'épaisseur de couches minces de nitrure de bore déposées sur silicium pendant 1 h avec ou sans chauffage à 520 °C et mélange Ar/NH₃ en rapport 1 : 3 en fonction de la distance au bord du porte-substrat.

L'analyse par XPS des couches minces de nitrure de bore déposées sur silicium a permis d'évaluer les proportions des principaux éléments présents au sein de ces dernières (tab. 2). Il est notamment apparu une forte incorporation de carbone provenant des parois du réacteur, inévitable dans un réacteur principalement destiné à la synthèse de nanotubes de carbone. D'autant plus que l'utilisation d'argon amplifie la repulvérisation du carbone présent sur les parois. Il est aussi apparu une incorporation d'oxygène très importante. Cette dernière provient d'une part, du vide résiduel de qualité médiocre lié à des microfuites au niveau de la cible magnétron ($P_{\text{résiduelle}} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-4} Torr) et d'autre part, de la contamination en oxygène des films suite à leur sortie du réacteur amplifiée par le caractère hydrophile du BN hexagonal. Néanmoins l'analyse des proportions entre le bore et l'azote fait quant à elle apparaître que l'utilisation d'ammoniac est bien nécessaire à l'obtention d'un dépôt stoechiométrique puisqu'en décharge d'argon, on constate un déficit en azote dans les films. De plus il apparaît d'une part, qu'un rapport de 1 : 1 semble suffisant pour compenser le plus faible coefficient de collage de l'azote par rapport au bore, puisqu'il permet d'assurer la stoechiométrie du dépôt et d'autre part, qu'au-delà de ce rapport la proportion d'ammoniac n'influe pas significativement sur cette stoechiométrie. Ceci s'explique par une repulvérisation de l'azote excédentaire. Le choix du rapport de débits entre l'argon et l'ammoniac ne semble donc pas être aussi primordial que le rapport de débits dans le cas du carbone. Néanmoins, en raison de sa plus grande masse, l'argon est susceptible d'être plus agressif envers les nanotubes que l'ammoniac. Ainsi afin de limiter le risque de détérioration des nanotubes par l'argon, un rapport de débits de 1 : 3 entre l'argon et l'ammoniac a été choisi.

XPS	B (%)	N (%)	C (%)	O (%)
Ar	24,8	18,4	31,3	25,5
Ar / NH ₃ (1 : 1)	21,7	22,6	32,1	23,6
Ar / NH ₃ (1 : 2)	23,6	23,2	27,1	26,1
Ar / NH ₃ (1 : 3)	21,8	22,2	31,6	24,4

Tableau 2 : Proportions des principaux éléments détectés par XPS au sein des couches minces de nitrure de bore déposées sur silicium dans les conditions prédéfinies pendant 1 h à $V_s = -100$ V avec différents mélanges Ar/NH₃.

V.1.3. Etude de l'influence de la polarisation RF du substrat.

L'étude de l'influence de la polarisation RF du substrat sur la morphologie de dépôts de nitrure de bore sur Ni/TiN/Cu/Si a été réalisée par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (FTIR), MEB et MET. Ces différentes caractérisations sont présentées ici.

V.1.3.1. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge (FTIR).

La figure 5 présente les spectres FTIR obtenus sur les dépôts réalisés dans les conditions prédéfinies, pendant 1 h et avec différentes polarisations. Ces spectres font tous apparaître les deux pics caractéristiques du nitrure de bore hexagonal (transitions A_{2u} vers 800 cm^{-1} et E_{1u} vers 1380 cm^{-1}) (cf. section II.2.6.). Le rapport entre les aires respectives de ces pics nous informe sur l'orientation globale des plans de h-BN, plus celui-ci est grand plus les plans sont orientés [Djouadi98]. Ainsi, dans notre cas, l'évolution de ce rapport en fonction de la polarisation (fig. 5b) indique que l'augmentation de la polarisation induit une meilleure orientation des plans. Cet effet s'explique d'une part, par l'augmentation du champ régnant dans la gaine et d'autre part, par l'augmentation de la vitesse de dépôt, qui a été mise en évidence par les analyses MEB et MET et sera expliquée par la suite. On observe cependant une stagnation de ce rapport à -150 V , qui semble être due à l'apparition d'une couche de nitrure de bore cubique, mise en évidence par l'apparition d'un petit pic entre 1000 et 1100 cm^{-1} (cf. section II.2.6.). Il apparaît donc que la polarisation permet d'orienter les plans (002) du h-BN perpendiculairement au substrat et à -150 V de synthétiser la phase cubique du nitrure de bore. Néanmoins, il est évident à l'observation du spectre FTIR correspondant, que nous sommes en présence d'un mélange de phases h-BN et c-BN. En effet il est bien connu dans la littérature [Djouadi98] [Ben el Mekki99(1)], que lors de la synthèse de la phase c-BN, nous avons un empilement similaire à celui observée sur la figure 1b, avec du BN amorphe, du h-BN de plus en plus orienté et enfin du c-BN. L'épaisseur des couches a-BN et h-BN variant de 5 à 20 nm en fonction de la méthode et des conditions de dépôt [Ben el Mekki99(2)].

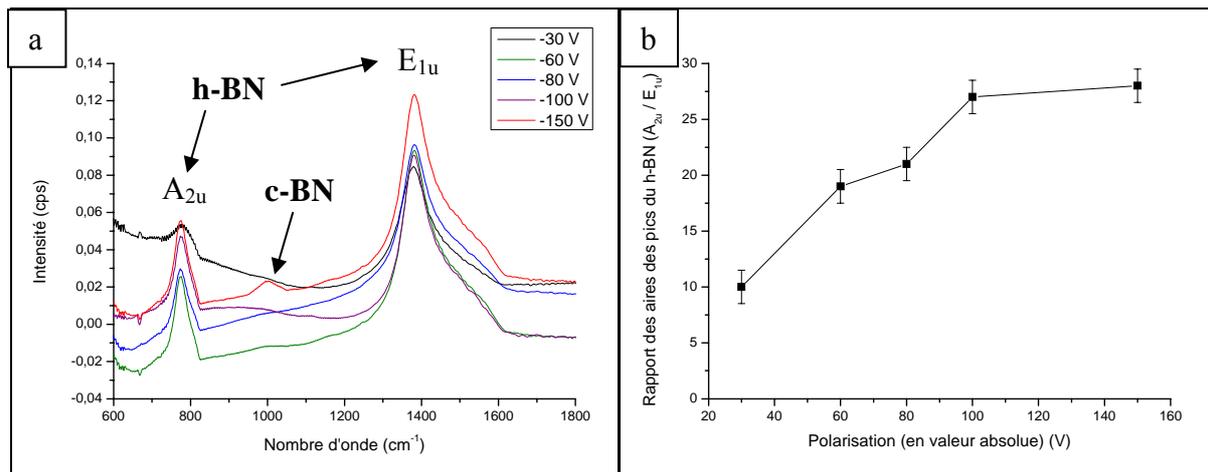


Figure 5 : Spectres FTIR obtenus sur les dépôts de nitrure de bore sur Ni/TiN/Cu/Si (a) et rapport des aires des pics associés au h-BN en fonction de la polarisation RF du substrat (b).

V.1.3.2. Analyse MEB.

La figure 6 présente les images MEB des dépôts obtenus au bout d'une heure dans les conditions prédéfinies avec différentes valeurs de polarisation RF du substrat. A une polarisation de -30 V (fig. 6a), on voit apparaître des structures allant jusqu'à 200 nm de diamètre, semblant correspondre à des nanoparticules recouvertes de nitrure de bore. Avec une polarisation de -60 V (fig. 6b), l'épaisseur du dépôt semble avoir augmenté car les nanoparticules sont totalement recouvertes, même si elles restent visibles. Néanmoins un zoom fait apparaître de plus petites rugosités (< 10 nm) ou bien un certain nombre de protubérances générant un fort facteur d'aspect. Ces dernières sont susceptibles de correspondre au départ de croissance de nanotubes. L'analyse MET a effectivement mis en évidence la présence de quelques nanotubes très courts et plus ou moins bien formés mais comme nous le verrons, le rendement reste faible car chaque protubérance ne correspond pas forcément à un nanotube. La morphologie des dépôts obtenus avec une polarisation de -80 V (fig. 6c) et -100 V (fig. 6d) reste similaire à celle obtenue à -60 V avec cependant une tendance à l'homogénéisation de la surface quand la polarisation augmente. Cette homogénéisation peut s'expliquer par un effet de recouvrement plus important des films de BN avec la tension de polarisation. Enfin à -150 V (fig. 6e), l'homogénéisation de la surface est encore plus nette et on n'observe aucune protubérance susceptible de correspondre à un nanotube.

Il apparaît donc globalement que l'augmentation de la polarisation semble améliorer le recouvrement des particules catalytiques et même augmenter l'épaisseur du film et donc la vitesse de dépôt. Néanmoins cela paraît contradictoire avec le comportement généralement admis de l'augmentation de la gravure avec la polarisation et donc de la diminution de la vitesse et de l'épaisseur de dépôt. Une explication possible pour ce meilleur recouvrement est que le dépôt sans polarisation est plus sensible aux effets d'ombrages générés par les particules catalytiques. En effet lorsque la tension de polarisation augmente, l'effet des ions devient important et le dépôt devient plus directionnel et donc moins sensible à l'effet d'ombrage. De plus le bombardement ionique a tendance à aplanir les arêtes vives des particules catalytiques diminuant ainsi la rugosité. Ces deux effets combinés sont certainement responsables des morphologies obtenues avec la variation de la tension de polarisation, puisqu'avec cette dernière nous constatons un meilleur recouvrement des nanoparticules. Il est aussi important de se rappeler que la cathode magnétron présente un angle de 70° par rapport à la normale au substrat, ce qui a tendance à accentuer l'effet d'ombrage et à lui conférer une influence plus grande que pour une cible en incidence normale.

En ce qui concerne l'augmentation de la vitesse de dépôt avec la tension de polarisation, l'estimation de l'épaisseur du film et donc de la vitesse de dépôt grâce aux mesure MEB n'est pas très précise à cause de la présence des particules catalytiques et de la variation possible de la densité des films en fonction des conditions expérimentales. Il est donc nécessaire de confirmer cette augmentation qui rappelons le n'est pas usuelle avec la polarisation.

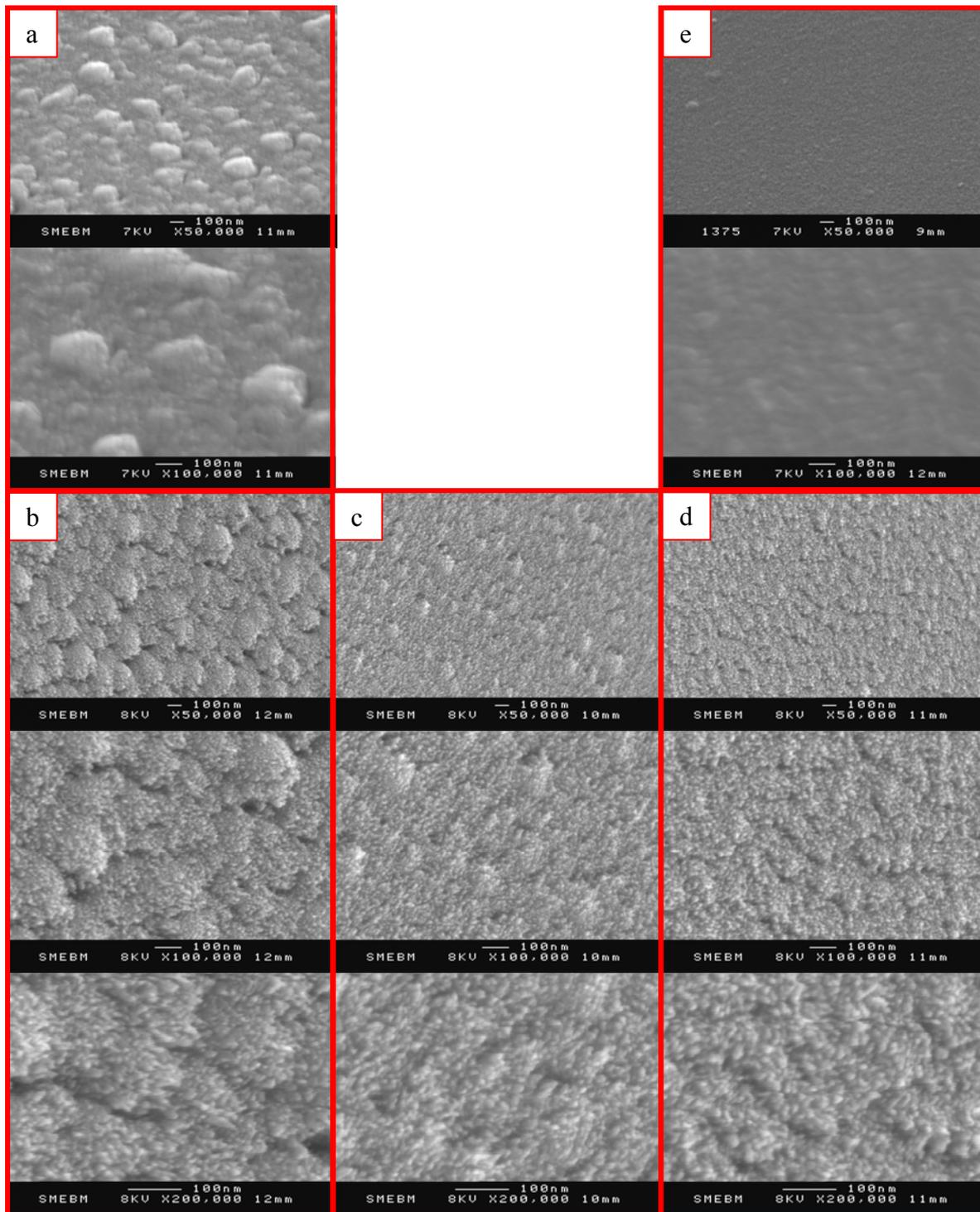


Figure 6 : Images MEB de dépôts de nitrure de bore sur Ni/TiN/Cu/Si réalisés dans les conditions prédéfinies pendant 1 h avec $V_s =$ (a) -30 V, (b) -60 V, (c) -80 V, (d) -100 V et (e) -150 V.

Nous avons donc opté pour l'analyse FTIR des films de nitrure de bore obtenus. En effet, des travaux anciens de l'IEF à Paris XI [Djouadi93] avaient montré que pour les films de BN, l'absorbance des films (intégrale du pic IR E_{1u} à 1380 cm^{-1}) était proportionnelle à la masse de BN déposé et à leur épaisseur. Nous avons donc tracé l'aire du pic E_{1u} en fonction de la tension de polarisation (fig. 7). Cette courbe met en évidence une augmentation globale de l'aire du pic E_{1u} avec la polarisation, en faisant abstraction du point à -60 V, dont la validité sera discutée avec les résultats obtenus après 2 h de dépôt (cf. section V.1.4.3.). Ainsi

l'augmentation de l'épaisseur avec la polarisation du substrat semble confirmée. De plus ces analyses FTIR nous ont permis d'observer que les films de nitrure de bore synthétisés sans polarisation du substrat étaient généralement sous stœchiométriques en azote et que lorsque le substrat était polarisé les films devenaient stœchiométriques (analyses XPS) voire surstœchiométriques. Ceci dénote une incorporation d'azote plus importante avec la polarisation, qui peut s'expliquer par des effets d'implantation. De plus la polarisation du substrat permet d'atténuer les effets de la température sur le coefficient de collage des particules incidentes. Ce coefficient peut diminuer de 1 à 0,7 lorsque la température passe de l'ambiante à 600 °C. Par contre la polarisation du substrat permet de fournir aux particules incidentes plus d'énergie et d'augmenter ainsi le coefficient de collage [Fournier91]. Par ailleurs l'incorporation d'azote dans les films de bore induit un facteur de gonflement qui peut multiplier l'épaisseur de la couche par un facteur 1,4 à 1,5 [Burat91]. La conjonction de l'augmentation du coefficient de collage du bore et de l'azote ainsi que du facteur de gonflement peut expliquer l'augmentation constatée de l'épaisseur des couches de BN lorsque la polarisation du substrat augmente.

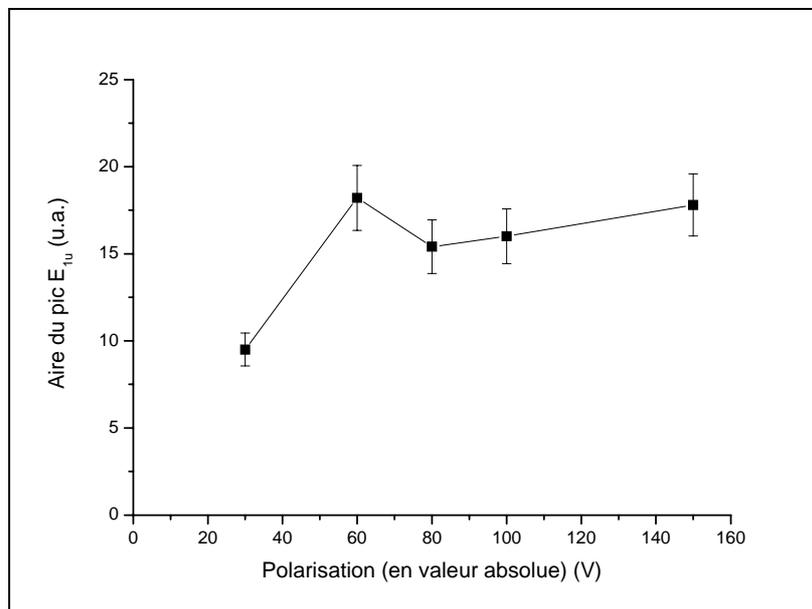


Figure 7 : Aire du pic E_{1u} des spectres FTIR obtenus sur les dépôts réalisés avec différentes polarisations (cf. fig. 5a).

En ce qui concerne la présence des nanotubes de BN, une polarisation de -30 V semble insuffisante pour apporter l'énergie nécessaire à la nucléation de nanotubes au niveau du catalyseur. Ce qui peut être corrélé avec le petit pic A_{2u} observé par FTIR dans ce cas (fig. 5a), qui semble indiquer que cette polarisation est insuffisante pour former des plans de h-BN bien orientés et donc, à fortiori, des nanotubes. Par contre une polarisation comprise entre -60 et -100 V semble propice à l'émergence de protubérances susceptibles de correspondre à des nanotubes. Enfin une polarisation de -150 V semble trop importante pour permettre l'émergence de nanotubes. L'existence d'une limite de tension de polarisation pour la synthèse de NTBN peut aussi être corrélée avec l'analyse FTIR. En effet cette dernière a montré qu'à -150 V, la phase cubique du nitrure de bore commence à apparaître et cette transition entre nitrure de bore hexagonal et cubique est a priori néfaste pour la synthèse de nanotubes constitués de plans de h-BN enroulés. Elle explique aussi la transition morphologique observée entre -100 et -150 V.

Néanmoins le diamètre des nanotubes présumés (< 10 nm), comparé au diamètre moyen des nanoparticules de nickel (~ 60 nm), pose la question du mécanisme de catalyse mis en jeu dans le cas du nitrure de bore, qui semble a priori différent de celui observé pour le carbone où chaque nanoparticule de nickel ne permet la nucléation que d'un seul NTC. En effet la synthèse en mode "Base growth" de plusieurs nanotubes de nitrure de bore par une seule nanoparticule de nickel de dimension micrométrique a déjà été reportée [Loh03]. Mais nous allons voir grâce à l'analyse MET que dans notre cas, le mode de croissance observé est de type "Tip growth" et que les nanotubes sont bien catalysés par des nanoparticules de même dimension.

V.1.3.3. Analyse MET.

La figure 8 présente les images MET et les spectres de dispersion d'énergie des rayons X (EDXS) réalisés sur le dépôt de nitrure de bore obtenu avec une polarisation de -60 V. Ces images font apparaître des nanoparticules de nickel d'une centaine de nanomètres de diamètre (fig. 8a), recouvertes d'une couche de nitrure de bore de 20 à 40 nm d'épaisseur, dans laquelle semblent s'être incorporées des nanoparticules de fer de quelques nanomètres de diamètre (fig. 8b). La présence de fer a en effet été mise en évidence par l'EDXS et ce, principalement dans la couche recouvrant le nickel (fig. 7c). Ce fer provient de la gravure des parois du réacteur et a déjà été observé lors de précédents travaux [Gohier07(3)]. Ce phénomène est en outre exacerbé par l'utilisation d'argon dans le cas du nitrure de bore. La taille de ces nanoparticules de fer explique les dimensions des rugosités observées au MEB et est susceptible de permettre la catalyse de nanotubes à quelques parois. Néanmoins aucun nanotube n'a pu être trouvé à cette tension. Malgré tout la grande similitude des morphologies observées au MEB entre les dépôts obtenus avec -60 et -80 V de polarisation suggère que si des nanotubes sont trouvés à -80 V, il est vraisemblable qu'au moins quelques nanotubes soient également présents à -60 V. Voyons donc maintenant les résultats obtenus à -80 V.

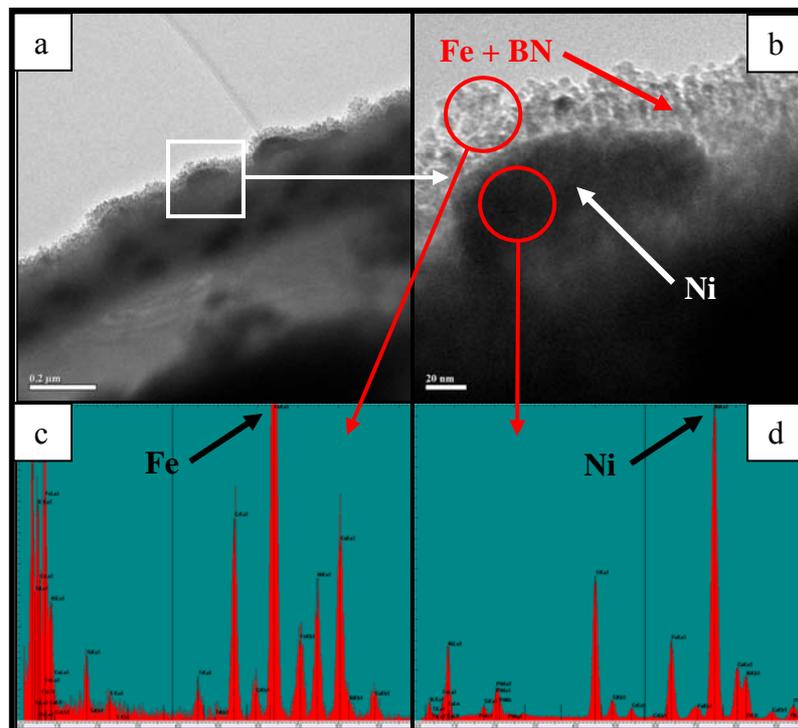


Figure 8 : Images MET (a et b) et spectres EDXS (c et d) du dépôt réalisé avec une polarisation de -60 V.

La figure 9 présente les images MET du dépôt réalisé avec une polarisation de -80 V. Comme précédemment ces images font apparaître une couche de BN + nanoparticules de fer recouvrant les nanoparticules de nickel avec une épaisseur cependant plus importante (environ 40 à 60 nm), confirmant l'hypothèse de l'augmentation de la vitesse de dépôt avec la polarisation. En outre il apparaît plusieurs excroissances, ressemblant à des nanotubes allant jusqu'à 30 nm de longueur, qui émergent de la surface de cette couche (fig. 9a et 9b). Malheureusement cette zone d'analyse est située sur la membrane en carbone amorphe, qui limite la résolution pouvant être obtenue. Le zoom sur une de ces excroissances a tout de même permis de montrer la présence d'une nanoparticule à son sommet (fig. 9c), ce qui accrédite l'hypothèse d'un nanotube ayant crû en mode "Tip growth". Malgré tout une autre zone d'analyse s'est quant à elle montrée plus intéressante et a permis d'obtenir une image bien résolue d'un nanotube à trois parois de 4 nm de diamètre et 10 nm de longueur (fig. 9e), derrière lequel un autre nanotube de même diamètre semble commencer à croître. Il apparaît une nanoparticule à leur sommet, indiquant un mode de croissance de type "Tip growth", mais des parois semblent commencer à croître par dessus cette nanoparticule, c'est-à-dire en mode "Base growth". Toutefois l'absence de catalyseur au dessus du nanotube pourrait aussi être dû à l'arrachage du sommet de la particule lors de l'opération de délaminage nécessaire à la préparation des grilles MET, ce qui expliquerait la non fermeture du sommet du nanotube.

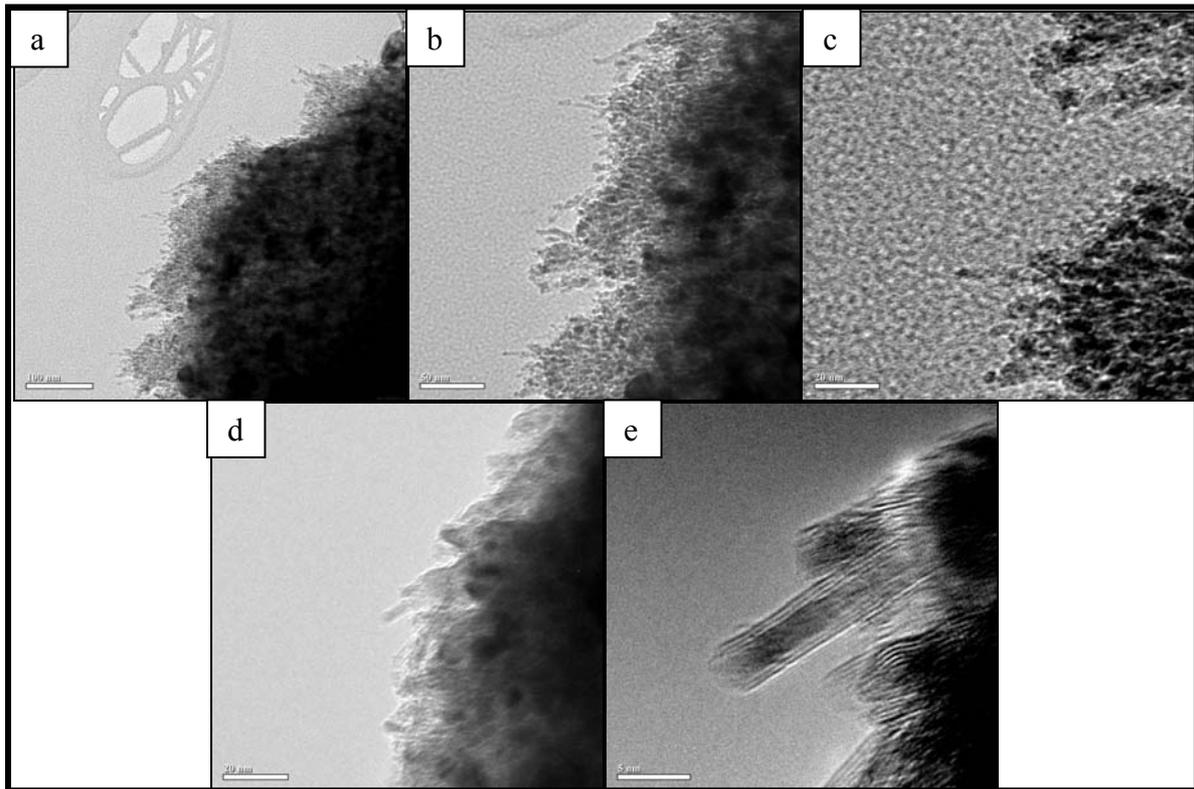


Figure 9 : Images MET du dépôt réalisé avec une polarisation de -80 V.

Par ailleurs, sachant que la concentration de carbone peut atteindre 30 % dans les films (cf. section V.1.2.), il est possible que ces nanotubes soient plutôt des nanotubes de carbone que de nitrure de bore. Ainsi, afin d'écarter cette hypothèse, des analyses par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) ont été effectuées (fig. 10). Ces dernières ont montré qu'il s'agit bien d'un nanotube de nitrure de bore contenant tout de même du carbone, provenant de la gravure des parois du réacteur.

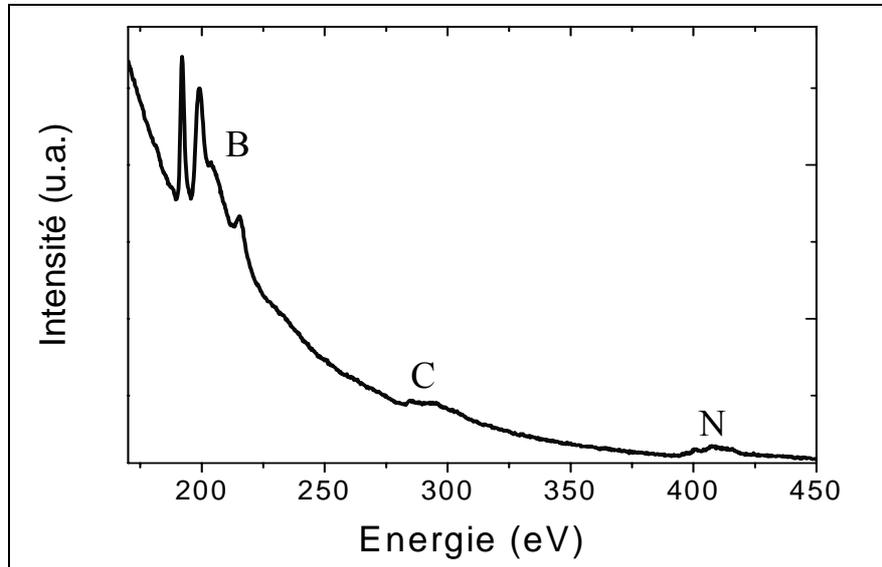


Figure 10 : Spectre de perte d'énergie des électrons (EELS) réalisé sur le nanotube présenté à la figure 9e.

La figure 11 présente les images MET du dépôt réalisé avec une polarisation de -100 V. La vue à faible grossissement (fig. 11a) fait apparaître une couche de BN + nanoparticules de fer, plus épaisse (60 à 80 nm) et légèrement plus régulière que précédemment, recouvrant les nanoparticules de nickel. L'hypothèse de l'augmentation de la vitesse de dépôt avec la polarisation semble donc de nouveau se vérifier. Les zooms sur cette zone font quant à eux apparaître plusieurs nanotubes à peu de parois de 4 à 5 nm de diamètre allant jusqu'à 20 nm de longueur (fig. 11c). Ces nanotubes sont plus ou moins bien formés et ont des nanoparticules de formes relativement variées à leur sommet. On observe notamment au sommet du nanotube le plus long une nanoparticule aplatie se prolongeant dans le cœur du nanotube (fig. 11c). Il apparaît néanmoins que les nanotubes obtenus restent peu nombreux et très courts.

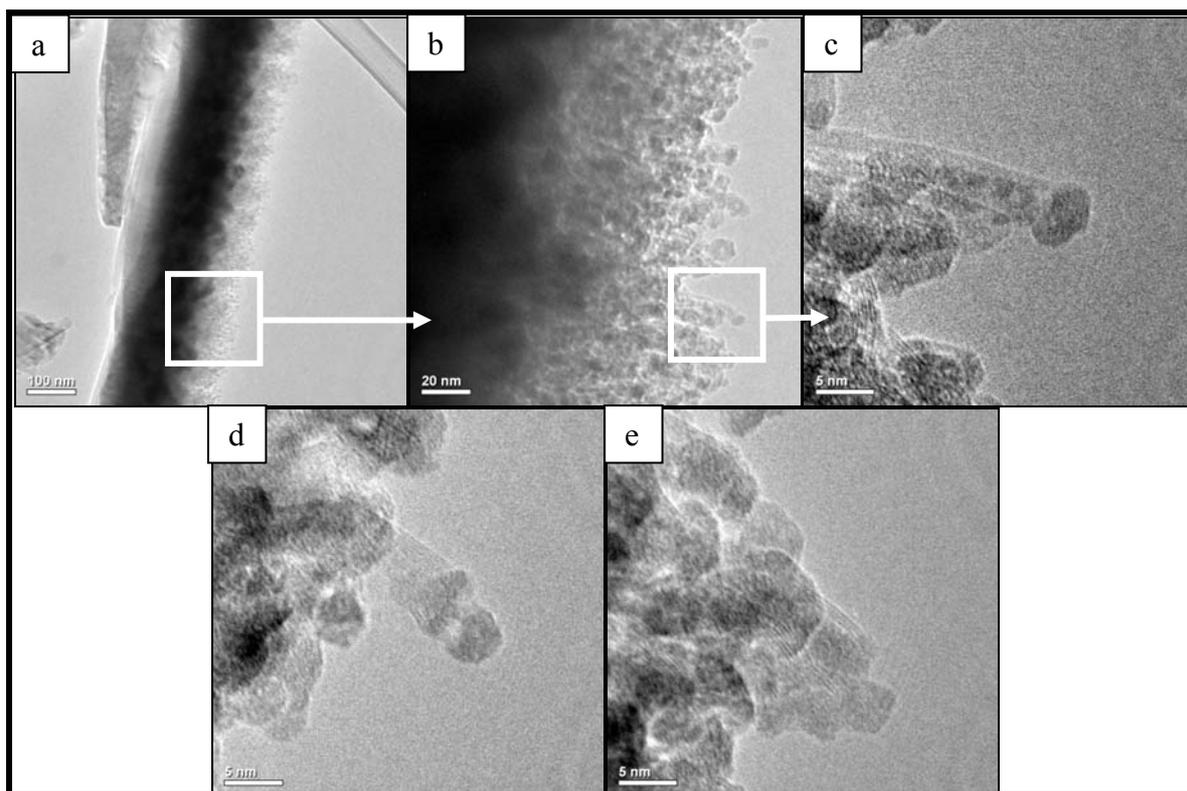


Figure 11 : Images MET du dépôt réalisé avec une polarisation de -100 V.

Il apparaît donc que notre stratégie initiale consistant à choisir des conditions de synthèse proches de la transition entre la phase hexagonale et cubique du nitrure de bore (polarisation allant de -60 à -100 V) a été fructueuse, puisqu'elle a permis la synthèse de NTBN à peu de parois à une température aussi basse que 520 °C. Cependant le rendement de la synthèse reste très faible tant en termes de nucléation que de croissance de nanotubes. De plus nous avons vu que le catalyseur mis en jeu pour cette croissance semble plutôt être du fer provenant des parois du réacteur que les nanoparticules de nickel, trop grosses pour catalyser la croissance de nanotubes à peu de parois. Néanmoins, nous avons quand même choisi de continuer l'étude des paramètres sur ce type de catalyseur, au vu de résultats déjà obtenus. L'utilisation de nanoparticules de cobalt ou de fer de taille nanométrique a ensuite été étudiée et sera présentée dans la deuxième partie de ce chapitre.

V.1.4. Etude de l'évolution en fonction du temps de dépôt.

Afin de mieux comprendre la cinétique de croissance des structures obtenues, des dépôts plus ou moins longs (de 15 min à 2 h) ont été réalisés avec les trois valeurs de polarisation du substrat retenues (-60, -80 et -100 V). Les différentes caractérisations MEB, MET et IR réalisées sur ces dépôts sont présentées ici.

V.1.4.1. Analyse MEB.

La figure 12 présente les images MEB réalisées sur ces dépôts. D'une façon globale il apparaît une certaine similitude entre les dépôts réalisés avec un temps plus court et une polarisation plus grande et ceux réalisés avec un temps plus long et une polarisation plus faible (doubles flèches rouges). Ce qui semble confirmer l'accélération du mécanisme de dépôt quand la polarisation augmente. Par ailleurs aucune protubérance susceptible de correspondre à un nanotube n'est visible au bout de 15 min (fig. 12a à c) ou 30 min (fig. 12d à f). Le temps de nucléation des nanotubes apparaît donc relativement long (entre 30 et 60 min), comparé à celui des NTC (< 5 min). Ceci paraît valider notre hypothèse de mécanisme de catalyse par le fer de pollution. En effet, le dépôt et la diffusion d'une certaine quantité de fer est nécessaire avant de former des particules catalytiques de fer et de permettre ainsi la croissance de nanotubes. Aurélien Gohier, lors de ses travaux de thèse [Gohier07(3)], a montré que la concentration de fer mesurée par XPS était de l'ordre de 5 % comparée à celle du catalyseur qu'il avait effectivement utilisé (Co, Ni, ...). On peut donc estimer cette quantité de fer à 1 ou 2 nanomètres au maximum malgré l'utilisation d'argon. De plus, cette quantité est déposée pendant la durée entière du dépôt. Il est donc probable que nous assistions à un phénomène de diffusion du fer dans le volume et en surface du film. Ce qui sous ces conditions de température et de bombardement ionique à déjà été observée pour d'autres matériaux [Belhocine94]. Cette diffusion permet la formation de particules catalytiques de fer dans toute l'épaisseur du film. Par ailleurs nous avons vu que le dépôt de fer se fait simultanément à la formation de nitrure de bore hexagonal pour former une couche de h-BN + nanoparticules de fer. Or seules sont susceptibles de permettre la nucléation d'un nanotube les nanoparticules de fer proches de la surface de cette couche, c'est-à-dire les dernières formées, qui ont donc peu de temps pour atteindre la sursaturation avant d'être recouvertes. La nucléation de nanotubes entre donc en compétition avec la formation de h-BN, ce qui la retarde d'autant plus. Ce phénomène de compétition semble d'ailleurs se poursuivre après la nucléation à en juger par l'évolution observée entre 1 h (fig. 12g à i) et 2 h (fig. 12j à l). En effet d'une part, on observe une homogénéisation globale de la surface, indiquant une augmentation de l'épaisseur de la couche de h-BN + Fe recouvrant les nanoparticules de nickel, puisque la forme de ces dernières est alors moins visible. D'autre part les excroissances susceptibles de correspondre à des nanotubes ne semblent pas être significativement plus longues. Ainsi la formation de h-BN entre aussi en compétition avec la croissance de nanotubes, qui, même si elle se prolonge, ne permet pas d'augmenter significativement la longueur des nanotubes émergeant de la surface de la couche de h-BN + Fe, susceptible de recouvrir au fur et à mesure la base des nanotubes.

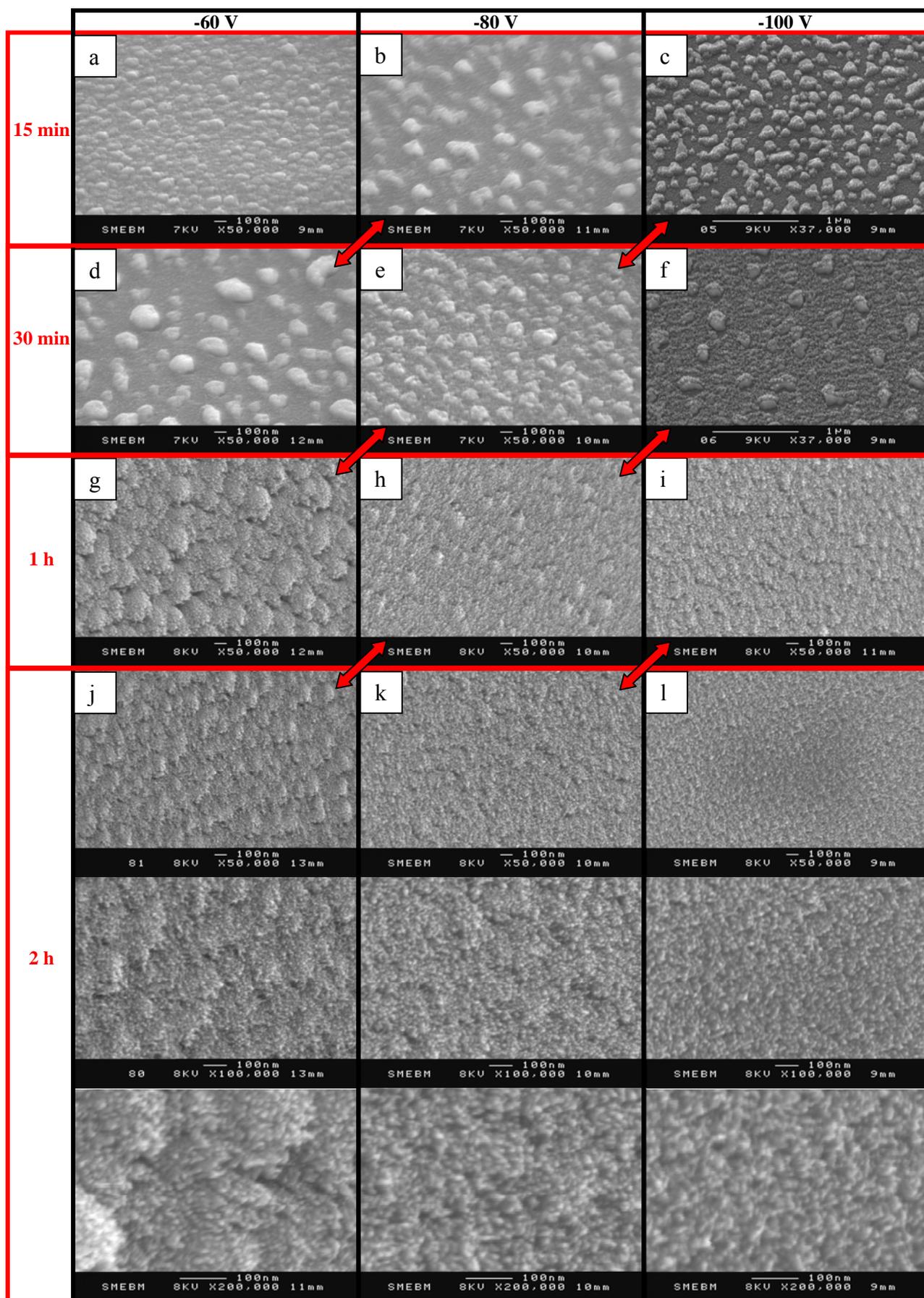


Figure 12 : Images MEB de dépôts de nitrure de bore sur Ni/TiN/Cu/Si pendant différents temps de dépôt (15 min, 30 min, 1 h et 2 h) et avec différentes polarisations (-60, -80 et -100 V).

V.1.4.2. Analyse MET.

La figure 13 présente les images MET de nanotubes obtenus en 2 h avec les trois polarisations retenues (-60, -80 et -100 V). Ces images confirment tout d'abord que les nanoparticules de fer sont réparties dans tout le volume du film et que leur diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui validerait l'hypothèse de la diffusion du fer. En ce qui concerne les nanotubes, il apparaît que l'augmentation du temps de dépôt n'augmente pas leur longueur. En effet les nanotubes observés ne dépassent pas les 20 nm. Par ailleurs le taux de nucléation reste aussi faible qu'au bout d'une heure. Or il est vraisemblable que la nucléation de nouveaux nanotubes se poursuive entre 1 et 2 h, puisque les conditions de synthèse restent réunies. En effet les nanotubes sont trop courts pour que leur effet d'ombrage ait un effet significatif et le fer étant déposé en permanence, il y en a toujours à la surface du h-BN. Ainsi il semblerait que la vitesse de croissance des nanotubes soit insuffisante pour empêcher certains nanotubes d'être rattrapés par l'épaississement de la couche de h-BN, qui recouvre alors ces derniers et limite ainsi le taux de nucléation apparent au bout de 2 h. Ainsi il apparaît que même après nucléation, la structuration du BN sous forme de nanotubes reste en compétition avec sa structuration sous forme de plans de h-BN.

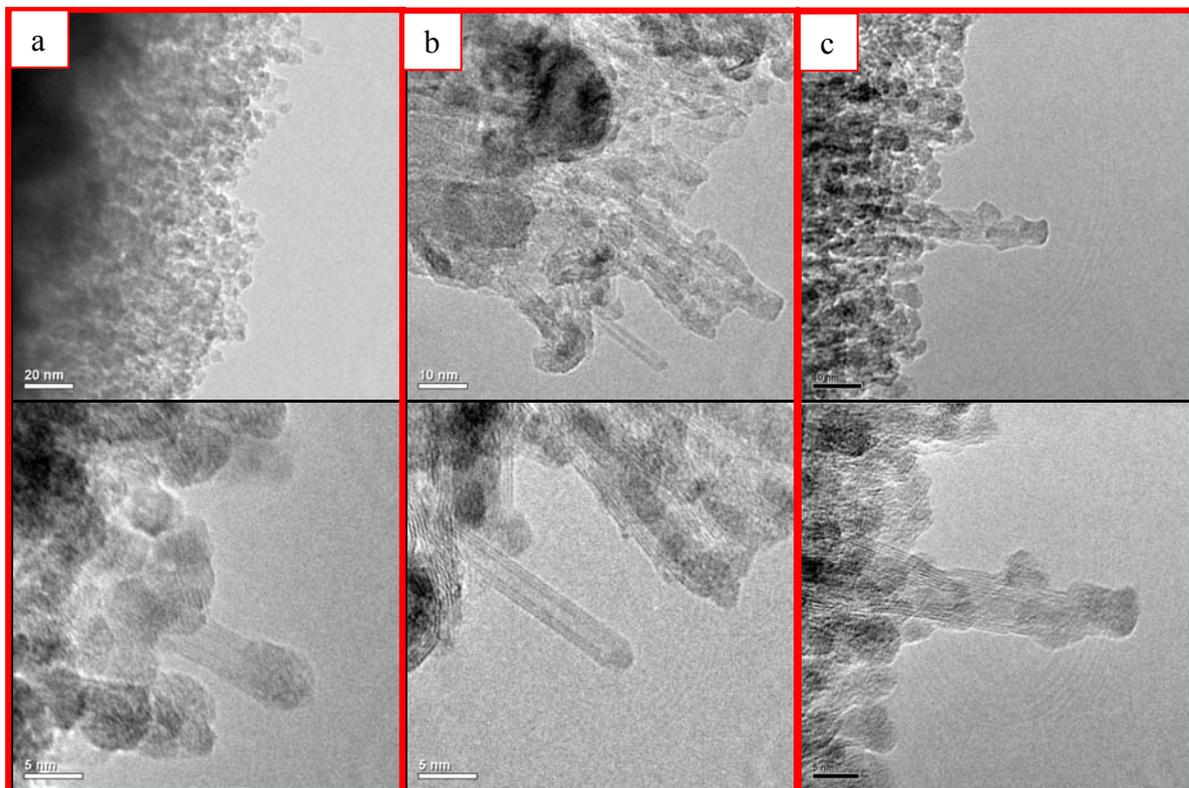


Figure 13 : Images MET des dépôts de nitrure de bore sur Ni/TiN/Cu/Si réalisés pendant 2 h avec une polarisation de (a) -60 V, (b) -80 V et (c) -100 V.

Tout ceci confirme donc l'importance de la compétition entre la formation d'une couche de h-BN, qui semble globalement favorisée dans nos conditions par rapport à la structuration du nitrure de bore sous forme de nanotubes. Malgré tout il apparaît que les nanotubes synthétisés en 2 h à -60 V (fig. 12a) et -80 V (fig. 12b) sont très bien structurés. Ainsi nos conditions plasma sont malgré tout susceptibles de permettre une bonne structuration de nanotubes de nitrure de bore. Leur croissance se faisant en mode "Tip growth", comme le confirme la présence d'une nanoparticule à leur sommet.

V.1.4.3. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge (FTIR).

La figure 14 présente les spectres FTIR obtenus sur les dépôts réalisés pendant 2 h avec les trois polarisations retenues (-60, -80 et -100 V). L'évolution du rapport des aires des pics associés au h-BN (fig. 14b) confirme l'augmentation de l'orientation des plans de h-BN quand la polarisation augmente, déjà observée après 1 h de dépôt. Par ailleurs on constate aussi l'augmentation du rapport A_{2u}/E_{1u} quand le temps augmente, qui confirme que la formation de plans de h-BN orientés se poursuit entre 1 et 2 h de dépôt. Quant à l'évolution de l'aire du pic E_{1u} (fig. 14c), elle montre globalement que le nombre de liaisons BN et donc la masse du dépôt augmente avec le temps. On remarque d'ailleurs que le point à -60 V pour 2 h de dépôt semble contredire le résultat obtenu pour 1 h de dépôt. Cela pose la question de la validité de ce dernier, qui semblait déjà contradictoire avec l'augmentation globale observée en fonction de la polarisation. D'autant plus que cette dernière semble confirmée au bout de 2 h de dépôt. Par ailleurs il semblerait que le nombre de liaison BN augmente moins entre 1 et 2 h qu'en début de croissance. Sachant que l'apport en bore et en azote est a priori le même pendant les deux heures de dépôt, on peut s'interroger sur le phénomène à l'origine de la disparition de ces deux espèces entre 1 et 2 h. Il est vrai que les couches minces de BN sont gravées par les espèces du plasma mais il est raisonnable de penser que ce taux de gravure est constant dans le temps, à moins que des structures type nanotubes soient apparues entre 1 et 2 h. En effet, sachant que ces dernières sont plus sensibles à la gravure, cela pourrait expliquer la faible augmentation de l'aire du pic E_{1u} .

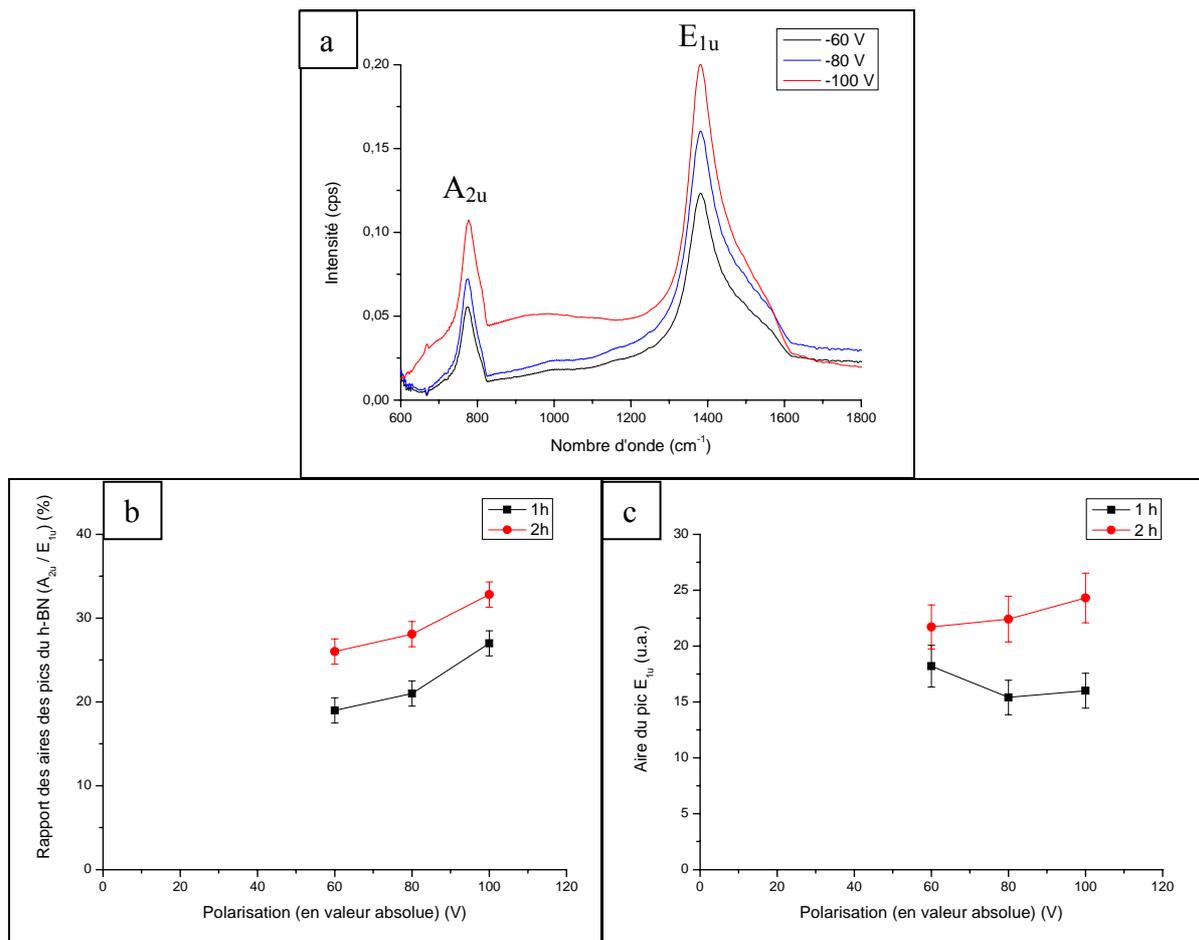


Figure 14 : (a) Spectres FTIR obtenus sur les dépôts de 2 h et évolutions (b) du rapport des aires des pics associés au h-BN et (c) de l'aire du pic E_{1u} , en fonction de la polarisation RF du substrat.

Dans tout les cas de figure, nous sommes toujours en présence de cette compétition entre la formation des nanoparticules, la croissance des nanotubes de BN, la vitesse de croissance de la couche de h-BN, l’empoisonnement des nanoparticules de fer par cette dernière et l’arrêt de croissance de NTBN ou de la nucléation d’autres nanotubes à cause de leur gravure surtout entre 1 et 2 h. En outre la synthèse de NTBN n’a encore jamais été reportée à 520 °C, la limite restant aujourd’hui vers 600 °C (cf. section I.3.2.2.b). Or le paramètre le plus susceptible de compenser en partie ce manque d’énergie est la polarisation du substrat mais nous venons de voir que sa gamme de variation est limitée par l’apparition de nitrure de bore cubique à -150 V. Ainsi nous avons été amenés à modifier les autres paramètres en vue d’améliorer le rendement de la synthèse.

V.1.5. Essais d’améliorations des autres paramètres.

V.1.5.1. Augmentation de la puissance micro-onde.

Afin d’augmenter l’apport d’énergie au niveau du substrat nous avons essayé d’augmenter la puissance micro-onde. La figure 15 présente les images MEB du dépôt obtenu au bout d’une heure en augmentant la puissance micro-onde à 150 W avec une polarisation de -100 V. L’influence de la puissance micro-onde ne semble pas significative, puisque le résultat obtenu est quasi-identique à celui obtenu à 100 W. La principale différence observée étant la densité des bosses correspondant aux nanoparticules de nickel relativement variable selon les échantillons. L’apport énergétique ne semble donc pas suffisant. Mais l’augmentation de la puissance micro-onde reste limitée car au-delà de 150 W, des instabilités de la cible ont été observées.

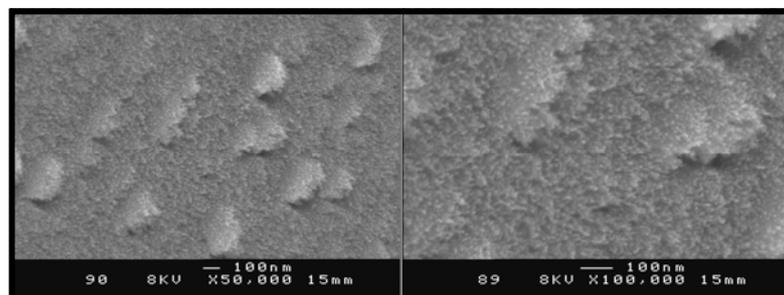


Figure 15 : Images MEB du dépôt réalisé à 150 W, pendant 1 h et avec une polarisation de -100 V.

V.1.5.2. Eloignement des échantillons par rapport à la cible.

Afin de diminuer la vitesse de formation du h-BN et ainsi éviter l’empoisonnement rapide des nanoparticules de fer, nous avons essayé d’éloigner les échantillons de la cible, sachant que la vitesse de dépôt diminue alors rapidement (cf. section V.1.2.). La figure 16 présente les images MEB de dépôts réalisés pendant 1 h à -100 V sur un substrat positionné à 3 et 4 cm du bord du porte-substrat, conformément à la graduation adoptée lors de la mesure d’épaisseur des couches minces (cf. section V.1.2). La diminution de la vitesse de dépôt est observable par l’apparition de plus en plus marquée des nanoparticules de nickel au fur et à mesure qu’on s’éloigne de la cible mais le nombre de protubérances susceptibles de correspondre à des nanotubes ne semble pas augmenter.

Il apparaît donc que même en diminuant significativement la vitesse de dépôt de h-BN, les nanoparticules de fer n'ont pas pour autant été activées, ce qui semble confirmer que la principale limitation est l'apport énergétique au niveau des nanoparticules. L'augmentation de la température de synthèse semble donc s'imposer.

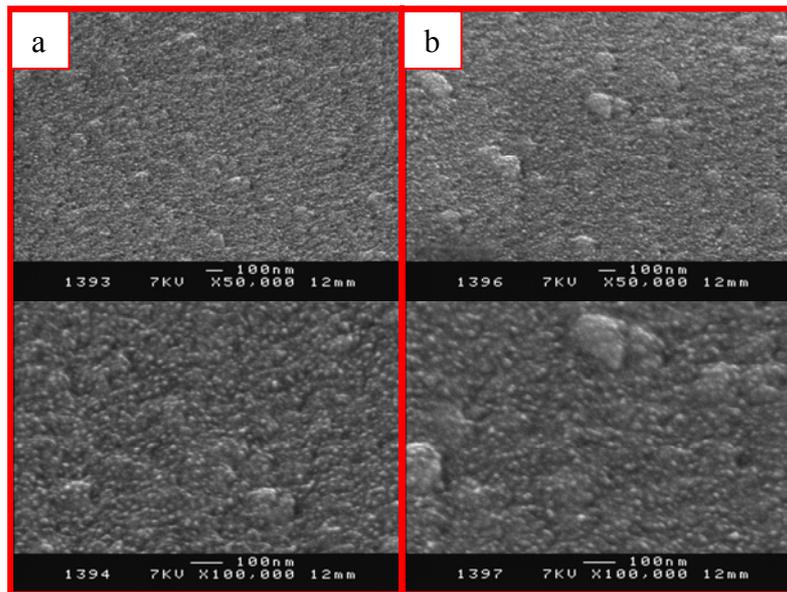


Figure 16 : Images MEB des dépôts réalisés à (a) 3 cm et (b) 4 cm du bord du porte-substrat, pendant 1 h et avec une polarisation de -100 V.

V.1.5.3. Augmentation de la température : essai de synthèse en configuration grille.

Afin d'augmenter la température de synthèse limitée par notre porte-substrat polarisable, un essai de synthèse a été réalisé sur l'ancien porte-substrat non polarisé et chauffé à 900 °C en remplaçant la grille polarisée à 100 V entre la source ECR et la chambre de diffusion pour assurer l'accélération des ions (cf. section II.1.3.1.). Néanmoins le plasma s'est alors révélé instable en raison de la proximité de la grille et de la cible et il n'a pas été possible d'optimiser la pulvérisation de cette dernière. Le faible dépôt observé sur la figure 17 en atteste. En outre, malgré une augmentation significative de la température, aucun nanotube de BN n'a été observé. Il est difficile de se prononcer à la suite de cet essai unique mais les conditions plasmas sont très différentes entre les deux configurations notamment en ce qui concerne l'énergie fournie aux ions via la polarisation. Néanmoins la résolution de ces problèmes d'instabilité du plasma est nécessaire avant d'utiliser à nouveau la configuration grille.

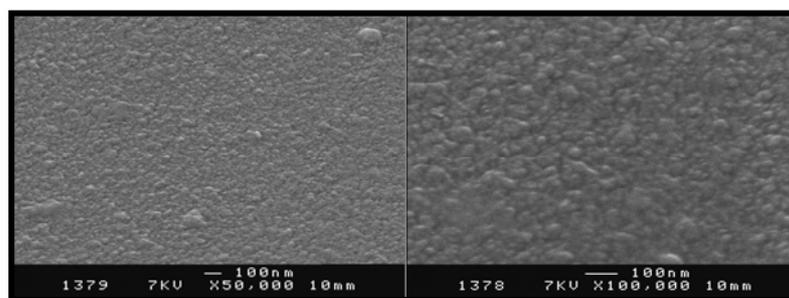


Figure 17 : Images MEB du dépôt réalisé pendant 1 h en configuration grille polarisée à 100 V.

V.1.6. Définition des conditions retenues pour la synthèse de NTBN à peu de parois.

Cette recherche d'un point de fonctionnement pour la synthèse de NTBN a notamment permis de mettre en lumière l'importance de la polarisation du substrat, qui ne permet la synthèse de NTBN que sur la gamme -60 à -100 V. Les nanotubes les plus longs ayant été observés à -80 V (~ 30 nm), cette dernière a été retenue pour la suite de l'étude. Par ailleurs il est apparu que la modification des autres paramètres, qui reste relativement restreinte, ne permet pas d'améliorer sensiblement le résultat. Ainsi les conditions prédéfinies au début de l'étude ont aussi été retenues pour la suite. Enfin un temps de dépôt d'une heure a été choisi comme référence. Le tableau 3 récapitule les conditions retenues pour la suite de l'étude.

P_{mag} (W)	Position (cm)	$\Phi_{\text{NH}_3}/\Phi_{\text{Ar}}$	P_{μ} (W)	P (mTorr)	T (°C)	V_s (V)	t (min)
90	2 (cf. V.1.2.)	3 (cf. V.1.2.)	100	3	520	-80	60

Tableau 3 : Paramètres retenus pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore.

V.2. Synthèse de nanotubes de nitrure de bore à peu de parois sur TiN/Si à partir de différents catalyseurs.

Comme nous venons de le voir, nos conditions plasma permettent la synthèse de nanotubes de nitrure de bore à peu de parois. Néanmoins il est apparu qu'en raison d'une taille trop importante (~ 60 nm), les nanoparticules de nickel utilisées ne permettent pas la catalyse de ces nanotubes, celle-ci étant plutôt assurée par des nanoparticules de fer plus petites (~ 4 nm) provenant des parois du réacteur. Dans ce cas le catalyseur se dépose donc simultanément au nitrure de bore pour former une couche mince constituée de nanoparticules de fer imbriquées dans une matrice de plans de h-BN orientés, dont émerge quelques nanotubes très courts. Or ce mécanisme de catalyse pose deux problèmes. D'une part la pulvérisation des parois est difficilement contrôlable. D'autre part nous avons vu qu'il est susceptible de retarder la nucléation de nanotubes, puisque le catalyseur n'est pas présent au début du dépôt. C'est pourquoi des essais de synthèse ont été réalisés sur des nanoparticules de taille adéquate à la catalyse de nanotubes à peu de parois (< 10 nm). Pour cela le fer a bien-sûr été choisi, puisque nous avons vu sa capacité à catalyser des nanotubes à peu de parois. Par ailleurs le cobalt ayant déjà montré sa capacité à se restructurer en nanoparticules plus petites que les catalyseurs couramment utilisés pour la synthèse de nanotubes (Ni et Fe) [Gohier07(3)], il a aussi été utilisé. Quant au substrat notre choix s'est porté sur le TiN/Si utilisé pour la synthèse de NTC afin de profiter de la température plus élevée obtenue à sa surface (~ 600 °C) (cf. section II.1.3.1.c).

Dans cette partie nous verrons tout d'abord la préparation du catalyseur puis les résultats obtenus après dépôt de nitrure de bore.

V.2.1. Préparation du catalyseur.

La figure 18 présente les épaisseurs de couches minces de fer et de cobalt en fonction du temps de dépôt dans les conditions standard (cf. section II.1.3.2.c). Ces épaisseurs ont été mesurées par XPS selon la méthode décrite au chapitre II (cf. section II.2.4.). Ces mesures permettent de vérifier la linéarité de l'épaisseur en fonction du temps. De plus il apparaît que la vitesse de dépôt du cobalt est d'environ 0,2 nm/min et que celle du fer est plus élevée (~ 0,35 nm/min). Cette différence est principalement due à une cible en fer plus grande, qui présente donc une surface plus grande au bombardement ionique, comme en témoigne le courant collecté supérieur dans le cas du fer ($I_{Fe} = 1,8$ mA et $I_{Co} = 1$ mA).

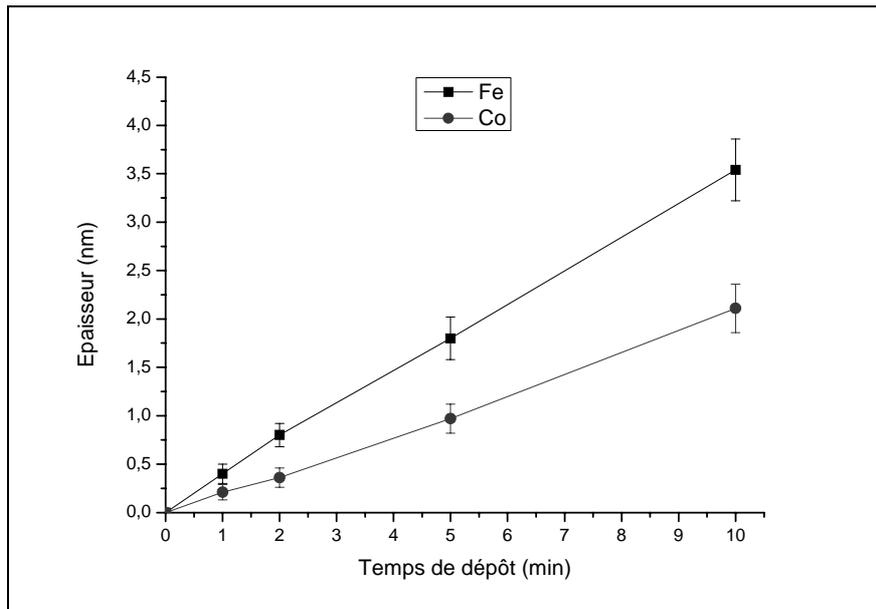


Figure 18 : Epaisseur de couches minces de fer et de cobalt en fonction du temps de dépôt par PVD.

La figure 19 présente les images MET de nanoparticules de cobalt et de fer obtenues après un recuit de 20 minutes à 600 °C de couches minces de différentes épaisseurs. Le diamètre moyen de ces nanoparticules ainsi que leur dispersion en taille, mesurés grâce à ces images MET, sont présentés sur la figure 20 en fonction de l'épaisseur de la couche mince. Il apparaît tout d'abord que la linéarité entre le diamètre moyen des nanoparticules et l'épaisseur de la couche mince est bien vérifiée dans le cas du cobalt. Quant au fer l'analyse MET s'est malheureusement révélée moins fructueuse car elle n'a permis d'observer des nanoparticules que sur un échantillon. Cette linéarité n'a donc pas pu être vérifiée mais, comme dans le cas du cobalt ou du nickel, elle a déjà été reportée [Chhowalla01] [Gohier07(3)]. On peut donc supposer que cette linéarité est aussi vérifiée dans notre cas. Par ailleurs, par comparaison avec les résultats obtenus par Aurélien Gohier à 700 °C (fig. 20) [Gohier07(3)], il apparaît que pour une même épaisseur de la couche mince (ex : $e_{Co} \sim 1$ nm), les nanoparticules obtenues à plus basse température sont plus grosses (ex : $d_{600\text{ °C}} \sim 6$ nm et $d_{700\text{ °C}} \sim 4$ nm). Ce qui est cohérent, puisque la restructuration en nanoparticules est activée par la température. Ainsi l'augmentation de cette dernière aboutit à la formation de nanoparticules plus petites.

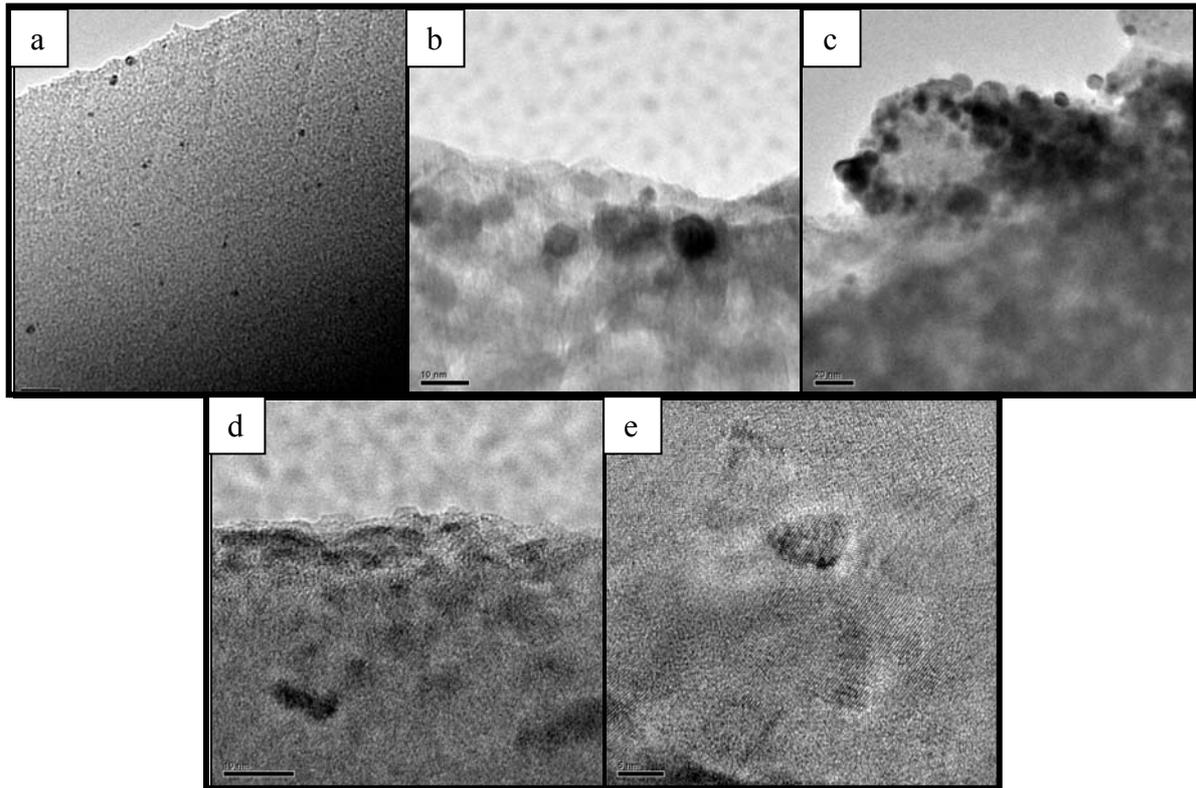


Figure 19 : Images MET de nanoparticules obtenues après recuit à 600 °C d'une couche mince de cobalt d'épaisseur (a) 0,35 nm, (b) 1 nm et (c) 2,1 nm ou (d et e) de fer d'épaisseur 0,8 nm.

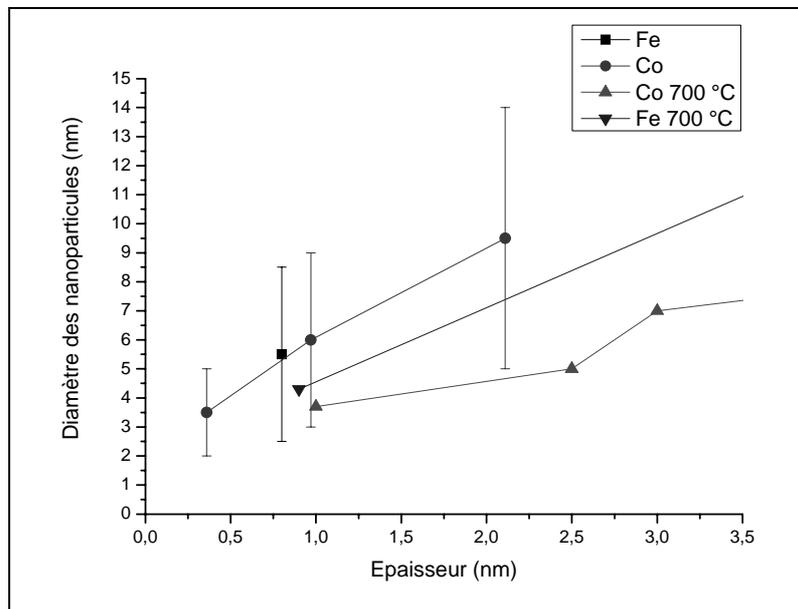


Figure 20 : Diamètre moyen des nanoparticules de fer et de cobalt après recuit à 600 °C en fonction de l'épaisseur initiale des couches minces (Les barres d'erreurs correspondent à la dispersion en diamètre observée sur les images MET) et comparaison avec les résultats obtenus à 700 °C par Aurélien Gohier [Gohier07(3)].

Enfin, cette étude de la préparation de nanoparticules de fer et de cobalt a permis de sélectionner 3 conditions pour effectuer les premiers essais de synthèse de NTBN. Les échantillons obtenus dans ces conditions sont ceux sur lesquels ont été observés des nanoparticules susceptibles de catalyser des nanotubes à peu de parois, c'est-à-dire de moins

de 10 nm de diamètre. Les 3 échantillons retenus sont donc ceux dont le catalyseur a été déposé pendant 2 min, pour le fer, et 2 et 5 min, pour le cobalt, correspondant à des épaisseurs respectives de 0,8, 0,35 et 1 nm.

V.2.2. Essai de synthèse de nanotubes de nitrure de bore par des nanoparticules de fer.

La figure 21 présente les images MEB et MET du dépôt de nitrure de bore réalisé dans les conditions retenues (cf. tab. 3) sur les nanoparticules de fer obtenues par un recuit à 600 °C d'une couche mince de 0,8 nm d'épaisseur. Ces images font apparaître des nanoparticules de fer de 3 à 10 nm de diamètre insérées dans une matrice de plans de h-BN ayant tendance à s'enrouler autour d'une ou plusieurs nanoparticules (fig. 21b et e), plutôt qu'à s'orienter verticalement comme nous l'avons vu précédemment. Ce changement de comportement des plans de h-BN semble être dû à la présence de nanoparticules plus grosses au sein de la couche de h-BN + Fe, qui est susceptible de gêner l'orientation verticale des plans. Ce phénomène semble d'ailleurs expliquer l'absence de nanotubes malgré la présence de nanoparticules de taille similaire à celle observée précédemment (~ 4 nm) (fig. 20b et e) à la surface. Ainsi des nanoparticules de taille supérieure à 5 nm semblent d'une part, être trop grosses pour permettre la synthèse de NTBN dans nos conditions et d'autre part, empêcher l'orientation des plans de h-BN. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus par A. Chala et C. Labidi [Chala05] [Labidi06], qui ont constaté qu'il est très difficile d'obtenir l'orientation des plans de h-BN et la transition h-BN/c-BN, lorsqu'un élément métallique comme le Zr est ajouté. Par ailleurs la présence de nanoparticules allant jusqu'à 10 nm de diamètre au cœur de la couche de h-BN + Fe et jusqu'à sa surface, semble indiquer que leur formation n'est pas uniquement dû à du fer de pollution mais aussi à au moins une partie des nanoparticules initialement présentes sur le substrat. Il est nécessaire de se poser la question sur les phénomènes à l'origine du transport de ces particules de plus de 10 nm de l'interface vers tout le volume du film. Nous avons déjà expliqué la formation des particules catalytiques de fer de quelques nanomètres (cf. V.1.4.1 et V.1.4.2) par la diffusion d'atomes de fer de contamination dans les plans de h-BN au cours du dépôt sur une épaisseur de 20 à 80 nm. Néanmoins, dans le cas présent, il est difficile d'envisager la diffusion de particules de 5 à 10 nm voire plus dans des plans de h-BN sur des distances allant jusqu'à une centaine de nanomètres. Une explication tentante serait la nucléation de nanotubes en mode "Tip growth" susceptible de soulever les nanoparticules. L'absence de nanotubes au bout d'une heure de dépôt pourrait alors être attribuée au grossissement progressif des nanoparticules par le fer de pollution, susceptible de diminuer légèrement leur saturation en BN et donc de ralentir légèrement la croissance de nanotubes, qui nécessite la sursaturation des nanoparticules. Ces derniers seraient alors désavantagés dans leur compétition avec la croissance de la couche de h-BN, déjà favorisée par nos conditions. Néanmoins il est difficile de statuer sur la présence ou non de nanotubes de BN dans le volume du film au vu des seules images de la figure 21, même si la figure 21d montre la présence périodique de formes allongées à la surface du film. Ainsi une étude en fonction du temps de dépôt reste nécessaire pour étayer cette hypothèse.

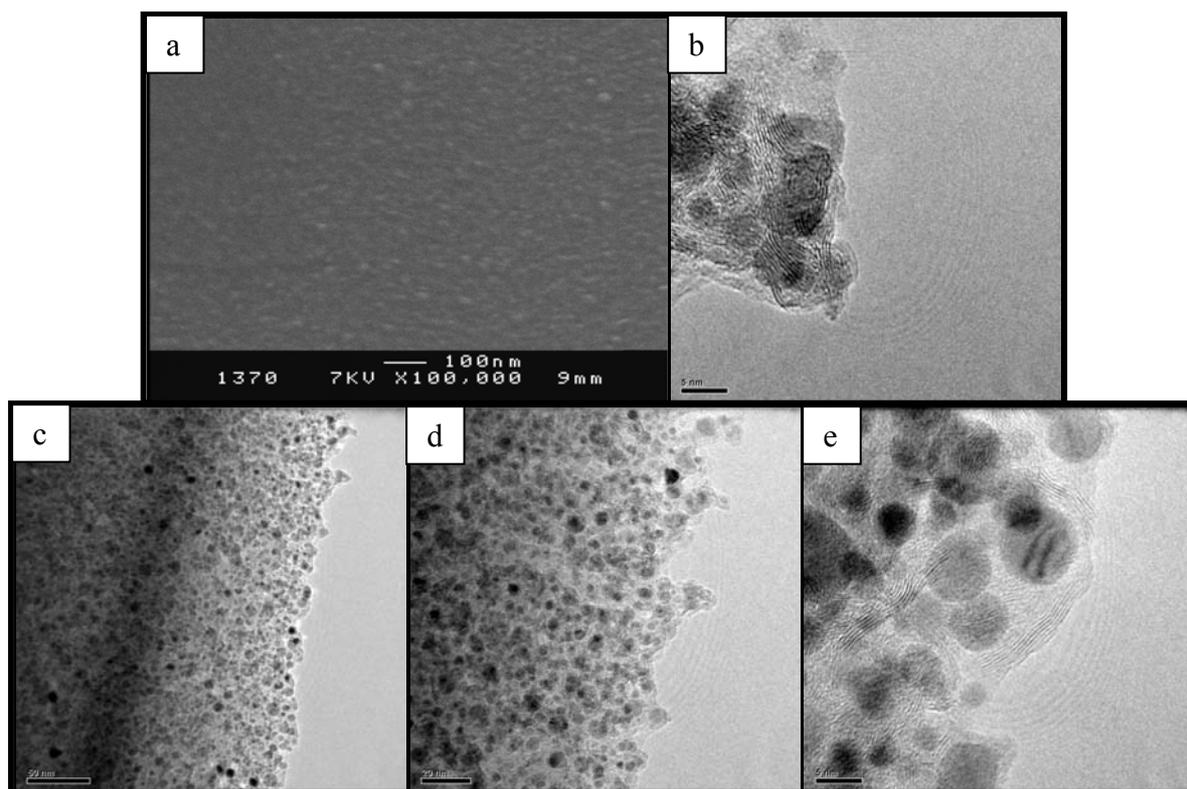


Figure 21 : Images (a) MEB et (b à e) MET du dépôt de nitrure de bore dans les conditions retenues sur les nanoparticules de fer obtenues par un recuit à 600 °C d'une couche mince de 0,8 nm d'épaisseur.

V.2.3. Synthèse de nanotubes de nitrure de bore par des nanoparticules de cobalt.

La figure 22 présente les images MEB et MET du dépôt de nitrure de bore réalisé dans les conditions retenues (cf. tab. 3) sur les nanoparticules de cobalt obtenues par un recuit à 600 °C d'une couche mince de 0,35 nm d'épaisseur. Ces images font apparaître plusieurs nanotubes plus ou moins bien formés de 4 à 5 nm de diamètre et de moins de 10 nm de longueur ayant crû en mode "Tip growth" (fig. 22c à g). Ces derniers apparaissent à la surface d'une couche de h-BN + nanoparticules similaire à celles observées précédemment. L'analyse par EDXS de ces couches a montré la présence de fer et de cobalt mais comme le diamètre de sonde était supérieure 10 nm, il est difficile d'avoir une localisation précise du cobalt, sachant que le fer de contamination est uniformément réparti dans la couche. La diffraction des électrons sur des nanoparticules au sommet des nanotubes n'a pas non plus permis d'identifier avec certitude la structure de ces dernières, en raison d'une taille trop petite et/ou d'une cristallisation médiocre de ces particules. Des analyses par EELS n'ont pour le moment pas été faites mais elles sont envisagées dans un proche avenir. Malgré tout il semble plus vraisemblable que la plupart de ces nanoparticules proviennent du fer de pollution à en juger par leur grande densité sur toute l'épaisseur de la couche. Néanmoins la participation du cobalt dans la formation de cette couche et la synthèse de NTBN ne peut être totalement exclue, au moins en début de dépôt, car comme nous allons le voir, l'augmentation de la taille et de la densité des nanoparticules de cobalt sont susceptibles d'influer sur le résultat obtenu. Par ailleurs l'augmentation de 80 °C de la température, rendue possible par l'utilisation d'un substrat de TiN/Si, ne semble pas avoir eu une influence significative, puisque le rendement reste faible tant en termes de nucléation que de croissance.

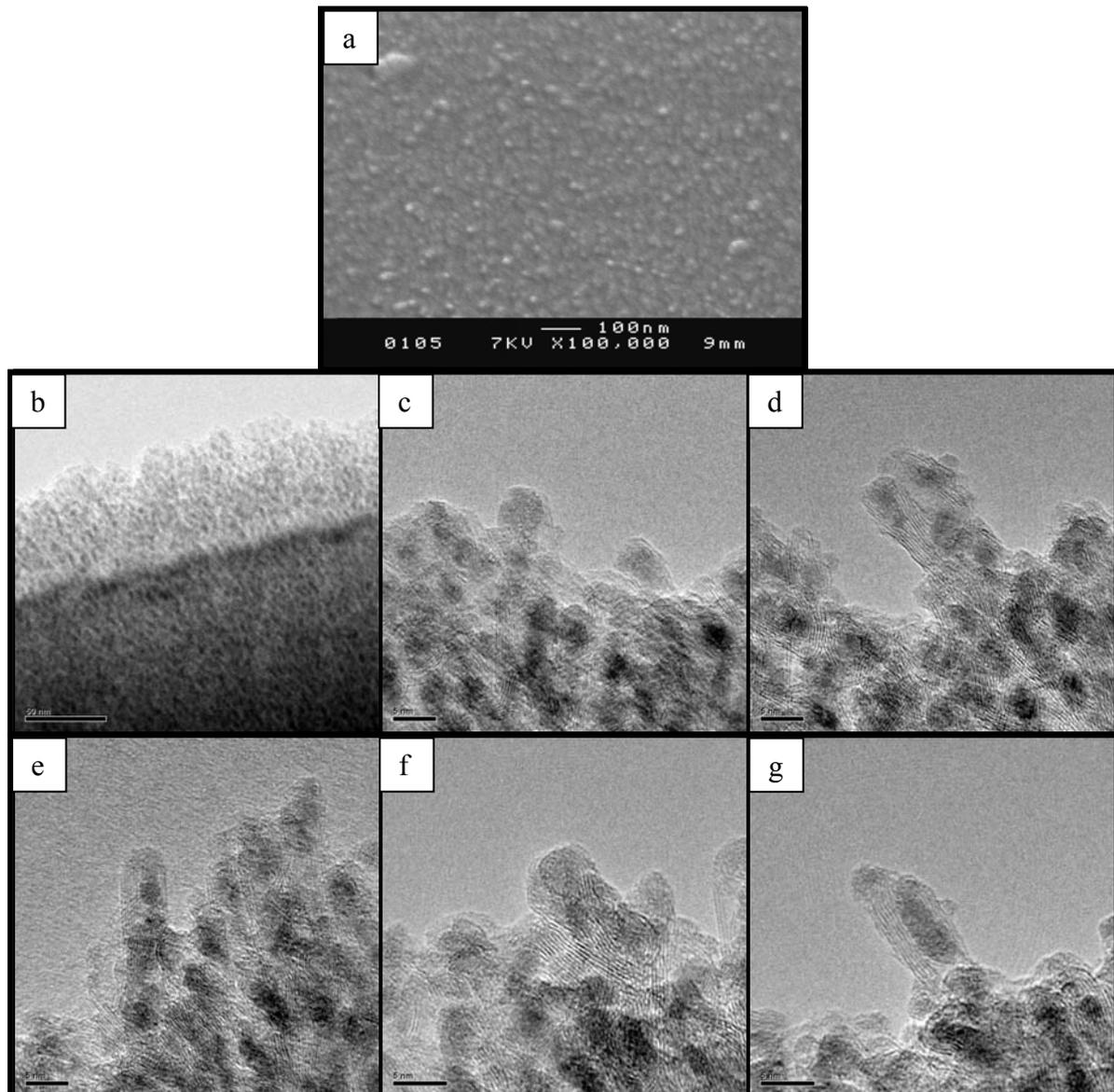


Figure 22 : Images (a) MEB et (b à g) MET du dépôt de nitrure de bore réalisé dans les conditions retenues sur les nanoparticules de cobalt obtenues à 600 °C à partir d'une épaisseur de 0,35 nm.

La figure 23 présente les images MEB et MET du dépôt de nitrure de bore réalisé dans les conditions retenues (cf. tab. 3) sur les nanoparticules de cobalt obtenues par un recuit à 600 °C d'une couche mince de 1 nm d'épaisseur. Il apparaît que le taux de nucléation de nanotubes a sensiblement augmenté et que ces derniers sont légèrement plus longs (jusqu'à 20 nm). En outre il semble que la couche de h-BN + nanoparticules soit moins importante, bien que son épaisseur soit difficile à estimer en raison d'une orientation et une position du substrat difficilement visibles. Néanmoins cette diminution d'épaisseur est cohérente et peut s'expliquer par la synthèse de nanotubes plutôt que des plans de h-BN. De plus on remarque une légère augmentation de la taille des nanoparticules observées à la surface (~ 4,5-5,5 nm contre 3-4 nm précédemment) (respectivement fig. 23c à f et fig. 22c à g), qui semble être liée à l'augmentation de la taille des nanoparticules de cobalt. Ainsi il semblerait que le cobalt initialement présent a bien une influence sur le résultat obtenu et semble donc participer à la synthèse de NTBN. L'allongement de certaines nanoparticules proches de la surface semble d'ailleurs étayer cette hypothèse, puisque celui-ci est susceptible d'être causé par la croissance d'un nanotube.

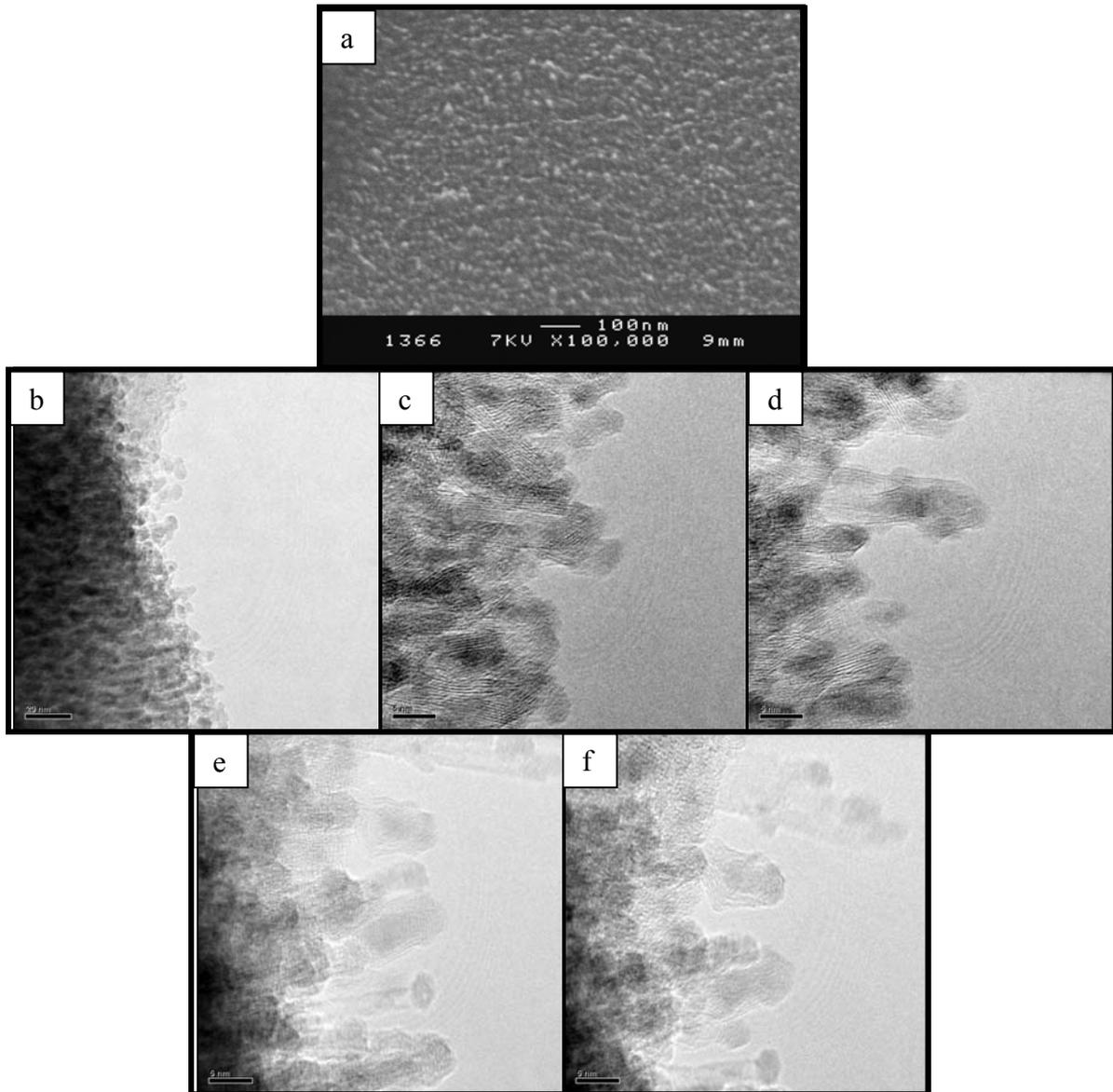


Figure 23 : Images (a) MEB et (b à f) MET du dépôt de nitrure de bore réalisé dans les conditions retenues sur les nanoparticules de cobalt obtenues à 600 °C à partir d'une épaisseur de 1 nm.

Néanmoins une analyse par EELS serait utile pour confirmer avec certitude la présence de cobalt au sommet de nanotubes. Par ailleurs l'étude de la cinétique de croissance, particulièrement aux temps courts, permettrait de vérifier l'effet du cobalt sur le temps de nucléation. Ce qui confirmerait sa participation à la synthèse de nanotubes. Enfin l'élimination de la pollution en fer sera nécessaire pour évaluer son importance dans les mécanismes mis en jeu dans la formation des plans de h-BN et la synthèse de NTBN.

V.3. Conclusion du chapitre.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanotubes de nitrure de bore par notre procédé ECR-PECVD en utilisant une cathode magnétron de h-BN. Comme nous l'avons vu, la synthèse de NTBN ajoute plusieurs contraintes par rapport à la synthèse de NTC, qui ne fait intervenir qu'un élément, le carbone, dont l'apport est assuré par un précurseur gazeux (C_2H_2). Tout d'abord la faible incidence de la cible de h-BN et sa proximité avec le porte-substrat induisent une certaine inhomogénéité du plasma au dessus de ce dernier, impliquant une forte dépendance du dépôt à la position des échantillons. De plus la stœchiométrie en bore et en azote constitue un nouveau paramètre à prendre en compte, celle-ci devant être assurée. En effet un NTBN parfaitement structuré nécessite d'être stœchiométrique. C'est pourquoi une étude préliminaire de dépôts de couches minces de nitrure de bore a été menée. Cette étude a permis de définir la zone optimale de dépôt et donc le positionnement des échantillons. De plus il est apparu que l'ajout d'ammoniac était nécessaire pour assurer la stœchiométrie du dépôt et que sa teneur doit être suffisante pour compenser le plus faible coefficient de collage de l'azote par rapport au bore ($\Phi_{NH_3}/\Phi_{Ar} > 1$). En outre ces essais préliminaires ont permis de définir la pression optimale pour la pulvérisation de la cible dans la gamme d'efficacité de l'effet ECR ($P = 3$ mTorr). Par ailleurs, lors de ces essais, la proximité de la cathode magnétron avec la source ECR est apparue susceptible d'induire des instabilités du plasma. Des conditions de stabilité ont donc été trouvées avec une puissance magnétron < 100 W et une puissance micro-onde comprise entre 100 et 150 W. Enfin les différentes études menées sur la synthèse de NTBN semblent montrer que celle-ci nécessite une température plus élevée (au moins 600 °C) que celle de NTC ($T_{min} = 450$ °C) (cf. section I.3.2.1.). Ainsi la limitation en température de notre système de chauffage par porte-substrat polarisé est a priori susceptible de devenir problématique dans le cas des NTBN. Toutes ces contraintes limitent donc la marge de manœuvre dans cette configuration du réacteur. C'est pourquoi notre attention s'est focalisée sur la polarisation qui d'une part, est a priori moins limitée et d'autre part, contrôle l'apport énergétique au niveau du catalyseur par le bombardement ionique, susceptible de faciliter la synthèse à plus basse température en compensant le manque d'énergie thermique.

Les premiers essais de synthèse de NTBN ont montré la possibilité de synthétiser des NTBN à peu de parois (3 ou 4) sur une gamme de polarisation de -60 à -100 V avec cependant un rendement très faible. Une polarisation de -30 V est en effet apparue insuffisante pour la nucléation de nanotubes et une polarisation de -150 V s'est avérée trop importante car elle semble favoriser la formation d'une couche de nitrure de bore cubique, néfaste à la nucléation de NTBN constitués de plans de h-BN enroulés. Néanmoins il est apparu que le catalyseur mis en jeu dans cette synthèse est en fait du fer de pollution provenant des parois du réacteur, dont la gravure est accentuée par l'utilisation d'argon. En effet les nanoparticules de nickel de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre, initialement prévue à cet effet, se sont avérées trop grosses pour catalyser la croissance de tels nanotubes et ont été recouvertes d'une couche mince, constituée de nanoparticules de fer de quelques nanomètres de diamètre, entremêlées dans une matrice de plans de h-BN. L'orientation de ces plans étant améliorée par l'augmentation de la polarisation. Il est en outre apparu que cette augmentation semble aussi entraîner une augmentation de la vitesse de dépôt, confirmée par différentes méthodes (MEB, MET et FTIR). Ce qui semble contradictoire avec le phénomène communément admis de l'augmentation de la gravure et donc de la diminution de l'épaisseur du dépôt, quand la polarisation augmente. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une augmentation du taux d'implantation de l'azote et du bore avec la tension de polarisation, augmentant ainsi le coefficient de gonflement des films de BN et par conséquent leur épaisseur. De plus la

structure particulière des couches minces de BN déposées, contenant une forte densité de nanoparticules de fer susceptibles de protéger les plans de h-BN du bombardement ionique, les rend moins sensibles à la gravure et donc à l'augmentation de la tension de polarisation. En outre notre configuration particulière avec une cible à faible incidence proche du substrat est susceptible de favoriser l'effet d'ombrage des nanoparticules de nickel. Cet effet d'ombrage est quant à lui amoindri par l'augmentation de la directionnalité du dépôt, induite par l'augmentation de la polarisation, qui améliore ainsi le recouvrement des nanoparticules.

Par ailleurs nous avons observé que le mécanisme de catalyse par du fer de pollution nécessite un long temps de nucléation, puisque celui-ci doit d'abord se déposer et diffuser pour former des nanoparticules. Nous sommes donc en présence d'une compétition entre d'une part, la formation des nanoparticules et la croissance des NTBN et d'autre part, la vitesse de croissance de la couche de h-BN et l'empoisonnement des nanoparticules de fer par cette dernière. C'est pourquoi des essais de synthèse de NTBN ont été menés sur des nanoparticules de quelques nanomètres de diamètre préparés par PVD.

L'essai de synthèse sur des nanoparticules de fer a abouti à la formation d'une couche mince de h-BN contenant des nanoparticules de fer plus grosses que celles précédemment attribuées à la pollution et visibles jusqu'à la surface. Une première explication pourrait être la diffusion de ces nanoparticules de fer mais il est difficile d'envisager la diffusion de particules de 5 à 10 nm voire plus dans des plans de h-BN sur des distances dépassant la centaine de nanomètres. Une autre explication serait la nucléation de nanotubes en mode "Tip growth" susceptible de soulever les nanoparticules. L'absence de nanotubes au bout d'une heure de dépôt pourrait alors être attribuée à l'augmentation progressive de la taille des nanoparticules de fer rendant ainsi plus difficile leur sursaturation. Ce qui est susceptible de limiter la croissance des nanotubes de BN à l'avantage de la croissance de la couche de h-BN et l'empoisonnement des nanoparticules de fer. Néanmoins une étude en fonction du temps de dépôt reste nécessaire pour étayer cette hypothèse.

Les essais de synthèse sur des nanoparticules de cobalt ont quant à eux été plus fructueux, puisqu'ils ont permis de synthétiser des NTBN à peu de parois. Cependant le même type de couche mince de h-BN + nanoparticules fut obtenu. Ce qui pose la question du catalyseur effectivement à l'origine de la croissance de nanotubes : le cobalt ou le fer de pollution ? Or nous avons observé que l'augmentation de la quantité de cobalt favorise la nucléation de nanotubes au détriment de la formation de h-BN. De plus des nanoparticules, légèrement plus grosses que celles attribuées à la pollution et de forme légèrement allongée, ont alors été observées à la surface. Selon toute vraisemblance ces dernières correspondent donc à des nanoparticules de cobalt au sommet de nanotubes inclus dans la couche mince. Ainsi la participation du cobalt est prouvée mais le fer de pollution étant toujours présent, sa participation reste à priori non négligeable.

L'élimination de cette pollution en fer constituera donc une étape nécessaire à la synthèse de NTBN par un catalyseur de dimension et de positionnement contrôlés. Cela permettrait par ailleurs de mieux comprendre le rôle de cet apport permanent de fer dans la formation des plans de h-BN et des nanotubes. Il est surtout important de vérifier que la présence de cet apport permanent en catalyseur n'est pas une condition *sine qua none* pour la synthèse de NTBN dans nos conditions. Néanmoins l'élimination de cette pollution n'est pas si simple dans notre configuration car elle nécessiterait de ne pas utiliser d'argon, ce qui nuirait au taux de pulvérisation de la cible, qui serait alors très faible avec de l'ammoniac seul.

Par ailleurs l'augmentation de la température de synthèse permettrait à priori d'améliorer la densité et la longueur des NTBN. Ces derniers pourraient alors être plus facilement observés au MEB, ce qui faciliterait l'optimisation des paramètres car pour le moment l'analyse MET, plus difficile à mettre en œuvre, est indispensable. Nous sommes convaincus qu'une fois les paramètres de dépôt optimisés, la réduction de la température de synthèse des NTBN pourra alors être entreprise.

Conclusion générale.

La synthèse de nanotubes et l'optimisation de leurs paramètres de synthèse, en vue de leur utilisation dans diverses applications, constitue le thème général du travail présenté dans ce manuscrit. En effet la synthèse de nanotubes orientés à basse température ouvre la voie à de nombreuses perspectives, tant en micro-optoélectronique que d'autres domaines apparemment éloignés comme la thermique ou la biochimie. Les objectifs de ce travail de thèse ont donc été de maîtriser l'outil de synthèse des nanotubes, en l'occurrence le procédé ECR-PECVD, et d'en contrôler les paramètres expérimentaux, en vue d'obtenir des NTC orientés, avec une densité contrôlée et à température modérée, afin de les intégrer dans des dispositifs qui vont des capteurs électrochimiques aux transistors de puissance en passant par les interconnexions.

Dans ce manuscrit nous avons tout d'abord vu plus en détails le fonctionnement du réacteur plasma utilisé lors de ce travail de thèse. Celui-ci utilise un procédé PECVD micro-ondes amplifié par résonance cyclotronique électronique (ECR), qui permet d'améliorer le taux de dissociation des espèces. Les gaz utilisés sont l'acétylène (C_2H_2) et l'ammoniac (NH_3). L'acétylène assure l'apport permanent en carbone au niveau des nanoparticules catalytiques. Tandis que l'ammoniac évite l'empoisonnement de ces dernières, en gravant en permanence les premières couches de carbone susceptibles de se former à leur surface, qui bloquerait leur approvisionnement en carbone. Grâce à une cible métallique rétractable, le réacteur peut aussi être utilisé pour la préparation préalable du catalyseur par PVD sans remise à l'air avant la synthèse. Dans ce cas de l'ammoniac est utilisé pour pulvériser la cible, polarisée en continu. La couche mince ainsi obtenue est ensuite recuite à la température de synthèse des nanotubes (450 à 600 °C), afin d'être restructurée en nanoparticules. Le catalyseur utilisé lors de ce travail de thèse pour la synthèse de nanotubes de carbone est du nickel, ayant montré ces bonnes propriétés catalytiques pour la synthèse de nanotubes multi-parois. Par contre, il a fallu faire un choix judicieux du type de catalyseur dans le cas des nanotubes de BN. Du fer et du cobalt ont donc été utilisés pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore à peu de parois, en raison de leur tendance à se restructurer en nanoparticules plus petites. Par ailleurs un dispositif électrochimique a été mis au point pour la préparation de ces nanoparticules. Celui-ci à l'avantage d'offrir une meilleure homogénéité que la PVD mais s'avère être moins versatile car il nécessite l'utilisation d'un substrat conducteur. Pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore, une cible magnétron de nitrure de bore hexagonal est ajoutée au réacteur. Sa pulvérisation est assurée par de l'argon, auquel est ajouté de l'ammoniac, servant à compenser le plus faible coefficient de collage de l'azote par rapport au bore et ainsi assurer la stœchiométrie du dépôt.

En ce qui concerne la décharge plasma, l'expertise et les moyens de diagnostic de l'IMN nous ont permis de ne pas le considérer comme une boîte noire, ce qui est malheureusement le cas dans beaucoup d'études. Nous nous sommes donc intéressés à la composition du plasma dans les conditions optimales de synthèse de nanotubes de carbone. Des mesures de spectroscopie optique ont notamment permis de mettre en évidence la présence d'espèces actives provenant de la décomposition de l'acétylène et de l'ammoniac (CN, NH, CH, N_2 , C_2 et H). Des mesures de débit ionique au niveau du substrat ont été réalisées en utilisant ce dernier comme sonde plane. Celles-ci ont notamment permis d'évaluer le taux d'ionisation du plasma, qui est de l'ordre de 1 pour 1000, ce qui est cohérent pour un plasma froid. Enfin des mesures par spectrométrie de masse ont permis d'évaluer les proportions respectives des neutres et des ions dans le plasma, ce qui a notamment permis de vérifier la décomposition de l'acétylène et

de l'ammoniac par le plasma ainsi que l'ionisation partielle de ces derniers et de leurs produits de décomposition. La spectrométrie de masse a par ailleurs permis d'identifier quelques tendances en fonction des paramètres de dépôt. Il est notamment apparu que l'augmentation de la puissance micro-onde entraîne une augmentation du degré de décomposition et du taux d'ionisation de l'acétylène et de l'ammoniac. Par ailleurs il a été vérifié que la polarisation RF du substrat n'a que peu d'influence sur la composition du plasma à son voisinage, elle n'est donc susceptible d'agir que sur la gravure physique en contrôlant l'énergie des ions accélérés vers le substrat. L'influence sur l'équilibre dépôt / gravure du rapport des débits gazeux a quant à elle été évaluée en observant l'évolution de la proportion d'acétylène par rapport à l'ammoniac dans le plasma. Ceci a permis de vérifier que dans la gamme étudiée, proche du rapport de débits optimal, le caractère prépondérant du plasma reste bien-sûr le caractère déposant, puisque la synthèse de NTC nécessite avant tout l'approvisionnement du catalyseur en carbone. Enfin il est apparu que l'augmentation de la pression de travail, dans la gamme de fonctionnement de l'effet ECR (jusqu'à 3 mTorr), entraîne une légère augmentation du degré de décomposition et du taux d'ionisation de l'acétylène et de l'ammoniac, en raison de la légère augmentation de la probabilité de collisions.

Ensuite nous nous sommes intéressés à la détermination des conditions optimales de synthèse de nanotubes de carbone dans la nouvelle configuration du réacteur (polarisation RF du substrat). Cette étude a notamment mis en évidence l'augmentation de la gravure chimique et physique des structures carbonées, quand la puissance micro-onde augmente. Grâce aux diagnostics *in situ*, nous avons montré que cet effet est lié à l'augmentation des espèces actives en présence quand la puissance micro-onde augmente. En outre il est apparu que l'augmentation de la polarisation RF du substrat induit une augmentation de la gravure physique induite par l'accélération plus importante des ions vers le substrat. Par ailleurs la sensibilité de la synthèse de NTC au rapport de débits entre l'acétylène (gaz déposant) et l'ammoniac (gaz gravant), et donc à l'équilibre dépôt / gravure, a aussi été démontrée. Cette sensibilité met l'accent sur une des particularités de la synthèse de nanotubes, qui a besoin de la contribution simultanée de deux phénomènes opposés. La maîtrise de l'équilibre dépôt / gravure est donc primordiale pour la synthèse de nanotubes. L'augmentation de la pression de travail a quant à elle montré un effet sur la restructuration du catalyseur en début de synthèse, en permettant la synthèse de nanotubes plus larges, jusqu'à 150 nm de diamètre. Mais l'apparition d'inhomogénéités a alors été observée. Enfin il est apparu une diminution du rendement de la synthèse, tant en termes de nucléation que de croissance, quand la température de synthèse diminue. En effet la synthèse de nanotubes nécessitant une bonne diffusion du carbone dans le catalyseur, elle est thermiquement activée. La diminution de la température de synthèse des nanotubes tout en gardant une qualité structurale et un rendement suffisants, notamment pour leur intégration en microélectronique, reste donc encore aujourd'hui un challenge.

Nous avons ensuite démontré la versatilité de notre procédé ECR-PECVD pour la synthèse de NTC sur différents couples catalyseur-substrat. Des tapis de NTC multi-parois orientés et bien graphitisés ont notamment été synthétisés à 600 °C sur silicium en utilisant du nickel comme catalyseur et différentes couches barrière de diffusion (TiN, SiO₂ ou a-C). Il est à remarquer que sans catalyseur, nos conditions optimales de synthèse de nanotubes aboutissent à la formation de nanoparois perpendiculaires à la surface du substrat. L'utilisation d'une couche barrière de carbone (substrat a-C/Si) s'est quant à elle avérée être susceptible d'accélérer la synthèse de NTC, en assurant un apport supplémentaire de carbone par le bas et ce, par le biais des nanoparticules catalytiques. En effet dans le cas des nanoparois, synthétisés sans catalyseur, le substrat carboné n'a montré aucune influence sur leur croissance. Cet apport de

carbone supplémentaire, principalement efficient en début de synthèse, permet en outre une nucléation plus homogène des NTC, qui permet d'améliorer l'homogénéité des tapis de NTC ainsi synthétisés.

Après quoi nous nous sommes intéressés aux mécanismes de croissance des nanotubes de carbone par notre procédé ECR-PECVD et notamment à la cinétique de croissance par variation du temps de synthèse. Cette étude a notamment permis de dégager certaines tendances lors de la synthèse de NTC. En effet il a été montré que leur diamètre diminue progressivement tout au long de leur croissance, en raison de l'élongation progressive des nanoparticules catalytiques présentes à leur sommet, laissant derrière elles quelques nanoparticules plus petites au cœur des NTC. Dans un premier temps, cette diminution du diamètre au sommet des nanotubes a pour effet de réduire le pouvoir de protection des nanoparticules catalytiques au bombardement ionique, induisant la formation de défauts sur leurs parois externes, qui favorisent la formation de carbone turbostratique. Elle a aussi pour effet d'augmenter la flexibilité des NTC, qui ont alors tendance à se regrouper en fagots. Ce phénomène de regroupement des NTC est d'ailleurs susceptible d'être facilité par la présence des liens entre nanotubes que constituent les plans de carbone turbostratique. Dans un deuxième temps, cette diminution du diamètre des NTC devient critique (< 10 nm) et les rend sensibles à la gravure physique par l'ammoniac, aboutissant à la destruction du sommet des NTC au bout de 4 heures de synthèse. Ce phénomène de destruction des NTC limite donc la longueur des tapis de NTC (< 5 μ m) pouvant être synthétisés par notre procédé ECR-PECVD en plasma de C_2H_2 / NH_3 . Néanmoins le remplacement, en cours de synthèse, de l'ammoniac par de l'hydrogène, plus léger et donc moins agressif, est susceptible de permettre la prolongation de la croissance des nanotubes.

Enfin nous nous sommes intéressés à trois applications particulières des nanotubes de carbone. Celles-ci ont été étudiées dans le cadre de trois projets (2 projets ANR et un Région), qui ont été l'occasion de multiples collaborations avec d'autres laboratoires. Tout d'abord nous avons vu que les NTC sont pressentis pour remplacer le cuivre dans les futures générations de composants pour la microélectronique. En effet grâce à leur grande densité de courant admissible et leur excellent facteur de forme, les NTC sont très prometteurs pour cette problématique. En outre leur propriété de transport balistique du courant permettrait de limiter l'échauffement des composants par effet Joule et d'augmenter la fréquence de travail. Notre contribution à cette thématique, effectuée dans le cadre de l'ANR « Nanoréseaux » et portant sur l'intégration 1D de NTC, a permis de montrer la possibilité de synthétiser des NTC multiparois à 450 °C dans des vias traversant verticaux de 300 nm de diamètre. Néanmoins le chemin à parcourir pour la réalisation d'architectures 3D en NTC est encore long et nécessitera notamment la maîtrise parfaite de la structure et du diamètre des NTC, de l'unidirectionnalité de leur croissance horizontalement ou verticalement et des bifurcations entre NTC. Nous avons d'ailleurs vu que l'approche « template » semble prometteuse pour assurer à la fois le contrôle du diamètre et de l'orientation des NTC, mais malheureusement notre contribution à cette approche a montré l'inadéquation de nos conditions plasma en mélange C_2H_2/NH_3 pour la synthèse de NTC de moins de 20 nm de diamètre.

Ensuite nous avons vu que les NTC semblent aussi très prometteurs pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques à transfert direct d'électrons. En effet leurs propriétés électroniques exceptionnelles, associées à un excellent facteur de forme octroyant une excellente surface spécifique aux tapis de NTC orientés, permettraient de maximiser le transfert électronique entre l'enzyme de détection et l'électrode. Cette étude a été menée dans le cadre du projet Région Pays-de-la-Loire « Biocap-Loire », pour lequel a été entreprise la

réalisation d'une électrode constituée d'un tapis de NTC multi-parois orientés sur un substrat de carbone amorphe sur silicium dopé. Des mesures d'impédance électrochimique ont montré l'excellente conductivité de ce type d'électrode. Une simple adsorption physique de l'enzyme de détection sur le tapis de NTC a permis de montrer le bon fonctionnement de ce type d'électrode dans le cas de la détection de H_2O_2 par de l'HRP. Puis il a été montré que l'immobilisation covalente de l'enzyme de détection sur le tapis de NTC améliore la sensibilité de l'électrode en favorisant le transfert électronique. Dans ce cas il a été démontré que des NTC électrochimiquement oxydés permettent d'améliorer encore ce transfert électronique, les fonctions oxygénées facilitant la formation de liaisons covalentes entre l'enzyme et les NTC. Finalement des mesures par voltamétrie cyclique ont montré que la fonctionnalisation par plasmas froids des NTC par des fonctions oxygénées ou azotées, permet aussi d'améliorer la réactivité électrochimique des électrodes. Dans le cas de la détection de H_2O_2 par de l'HRP, des électrodes à base de NTC fonctionnalisés ou oxydés permettent ainsi de collecter un courant de l'ordre du μA pour une concentration d'eau oxygénée aussi faible que $10 \mu M$. La versatilité de la méthode de fonctionnalisation des NTC par plasmas froids permet une meilleure adaptabilité de notre procédé à la fabrication de biocapteurs spécifiques à différentes molécules.

Enfin nous avons vu que les propriétés thermiques exceptionnelles des NTC pourraient être exploitées pour la réalisation d'évacuateurs thermiques destinés à la microélectronique. En effet l'insertion de NTC orientés, jouant le rôle de nanocanaux thermiques, dans un matériau bon conducteur thermique tel que le nitrure d'aluminium, devrait permettre, d'une part d'améliorer la conductivité thermique intrinsèque de ce matériau et d'autre part de limiter la résistance thermique à l'interface avec le substrat. C'est pourquoi, dans le cadre de l'ANR « Nanothermic », l'encapsulation par du nitrure d'aluminium de tapis de NTC multi-parois orientés a été étudiée. Cette étude a été menée avec trois méthodes plasma de dépôt de nitrure d'aluminium (pulvérisation magnétron en mode continu ou pulsé et Metal Organic-Chemical Vapor Deposition ou MO-CVD) et a montré la possibilité d'encapsulation de NTC de différentes longueurs. Les différentes caractérisations structurales (MEB, MET, Raman et DRX) menées sur les couches minces nanocomposites d'AlN + NTC, réalisées lors de cette étude, ont montré que ces dernières sont constituées de cristallites d'AlN hexagonal bien cristallisées, ayant crû sur les parois externes des NTC, en formant ainsi une structure colonnaire relativement compacte, dont chaque colonne contient un ou plusieurs nanotube. La spectroscopie Raman a notamment permis de vérifier que le dépôt de nitrure d'aluminium n'altérerait pas la qualité structurale des NTC, démontrant ainsi leur résistance aux conditions utilisées pour le dépôt d'AlN. Néanmoins l'analyse MEB a montré la présence de porosités entre les colonnes, principalement localisées à l'interface avec le substrat, d'autant plus importante que les NTC sont longs. La formation de ces porosités est due à la difficulté d'accès des précurseurs gazeux à la base des nanotubes, qui est amplifiée par la longueur de ces derniers. C'est pourquoi, grâce à son caractère plus directionnel, la pulvérisation magnétron pulsée s'est révélée être la technique la mieux adaptée pour répondre à ce problème. Par ailleurs la MO-CVD permet d'obtenir du nitrure d'aluminium mieux cristallisé, puisque celle-ci s'opère à $600 \text{ }^\circ C$. Malgré tout des mesures restent nécessaires pour évaluer les propriétés thermiques des différentes couches minces nanocomposites réalisées lors de cette étude.

Finalement nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanotubes de nitrure de bore, pour laquelle une configuration originale du réacteur a été mise au point. Dans cette configuration l'apport en nitrure de bore est assuré par la pulvérisation d'une cathode magnétron de h-BN. Des essais préliminaires de dépôts de couches minces de nitrure de bore ont permis de vérifier

qu'un mélange Ar/NH₃ permet une bonne pulvérisation de la cible et assure la stœchiométrie du dépôt. Néanmoins ces essais préliminaires ont montré que la marge de manœuvre sur la plupart des paramètres est assez limitée dans notre configuration. En effet nous avons vu que l'insertion de la cible à proximité de la source ECR pose des problèmes d'instabilités du plasma et surtout de la cible, restreignant à la fois la puissance micro-onde et la pression. La puissance magnétron est quant à elle limitée par l'échauffement de la cible. De plus l'inclinaison de la cible et sa proximité avec le porte-substrat induisent une forte dépendance du dépôt à la position de l'échantillon sur le porte-substrat. Enfin la limitation de la température pouvant être atteinte par notre porte-substrat chauffant et polarisable (520 à 600 °C selon le substrat) s'avère critique dans le cas des NTBN, dont la synthèse nécessite une température plus élevée que celle de NTC. En effet la limite actuellement reportée est d'environ 600 °C pour la synthèse de NTBN par PECVD. C'est pourquoi nous nous sommes particulièrement intéressés à la polarisation du substrat, susceptible de compenser le manque d'énergie thermique au niveau du catalyseur par le bombardement ionique. Cet intérêt a d'ailleurs porté ses fruits, puisque des NTBN à peu de parois ont été synthétisés à 520 °C sur une gamme de polarisation de -60 à -100 V. Une polarisation de -30 V s'est en effet avérée trop faible pour permettre la nucléation de nanotubes et une polarisation de -150 V engendre la formation d'une couche de c-BN néfaste à la synthèse de NTBN constitués de plans de h-BN enroulés. Le rendement de ces synthèses s'est cependant avéré très faible, puisque seuls quelques nanotubes très courts (< 30 nm) ont été synthétisés. L'excellente structuration de certains de ces nanotubes a tout de même été observée, ce qui montre que nos conditions sont malgré tout propices à une bonne structuration des nanotubes. Néanmoins il est apparu que cette structuration du nitrure de bore sous forme tubulaire entre en compétition avec sa structuration en plans de h-BN, qui peut déjà s'effectuer à température ambiante. Par ailleurs nous avons mis en évidence que le mécanisme de catalyse de ces nanotubes fait intervenir du fer de pollution provenant de la gravure des parois du réacteur, exacerbée par l'utilisation d'argon. En effet les nanoparticules catalytiques de nickel de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre, initialement prévue à cet effet, se sont avérées trop grosses pour permettre la nucléation des NTBN à peu de parois synthétisés. C'est pourquoi des essais de synthèse de NTBN ont ensuite été réalisés à l'aide de nanoparticules de quelques nanomètres de diamètre. Les essais réalisés avec des nanoparticules de fer n'ont pas permis d'observer des nanotubes à la surface de la couche de h-BN. Cependant ces particules de fer qui à l'origine étaient à la surface du substrat se retrouvent réparties dans tout le volume du film de h-BN. Il paraît peu vraisemblable que ces particules allant jusqu'à 10 nm de diamètre diffusent sur une longueur de couche de plus de 50 nm. L'hypothèse avancée pour expliquer la présence de ces nanoparticules à la surface est la croissance de nanotubes en mode « Tip growth » susceptible de les soulever et de les transporter jusqu'à la surface. Néanmoins, les observations MET n'ont pas permis d'observer ces nanotubes à l'intérieur de la couche et de valider cette hypothèse. Les essais réalisés avec des nanoparticules de cobalt ont quant à eux permis d'améliorer le taux de nucléation des nanotubes, grâce à la présence de catalyseur de dimension adéquate dès le début de la synthèse. Par contre, comme dans le cas du fer, nous avons observé une répartition des nanoparticules de cobalt (diamètre de 4 à 6 nm) dans tout le volume du film. Ce qui semble valider l'hypothèse de NTBN au sein de la couche de h-BN même dans le cas du cobalt, d'autant plus que ces nanoparticules de Co en surface avaient une forme allongée caractéristique des catalyseurs en croissance "Tip growth". La synthèse des NTBN apparaît donc être limitée par une compétition entre le dépôt du h-BN et la croissance des nanotubes. Cette limitation de la croissance pourrait être liée à plusieurs facteurs, constituant autant de voies d'amélioration à étudier. Tout d'abord il est possible que la température soit insuffisante pour assurer une bonne diffusion du bore et de l'azote dans le catalyseur, ce qui favoriserait la formation de plans de h-BN au détriment des nanotubes.

Cependant la nucléation de nanotubes semble montrer que cette diffusion est tout de même activée. Il est aussi possible que la croissance soit limitée par la gravure générée par l'argon, une fois que les nanotubes sont trop longs pour être protégés par les nanoparticules à leur sommet. Enfin le rôle du fer de pollution dans les mécanismes de nucléation de NTBN et de formation d'une couche de h-BN reste à expliciter plus clairement, ce qui nécessitera son élimination.

Ce travail de thèse apporte donc une contribution à la compréhension des mécanismes de croissance des nanotubes par méthodes plasma et la maîtrise de leurs conditions de synthèse, en vue de leur intégration dans divers dispositifs. Plusieurs perspectives de recherche s'ouvrent alors. Tout d'abord afin de mieux comprendre le lien entre les conditions plasma et la morphologie des tapis de nanotubes synthétisés, une étude du plasma plus approfondie pourrait être menée. Une nouvelle étude par spectrométrie de masse, réalisée à l'aide d'un spectromètre mieux résolu en énergie et plus performant, permettrait de mieux connaître sa composition et notamment de mieux évaluer le degré de dissociation et le taux d'ionisation des espèces. De plus des mesures par sonde de Langmuir permettraient de connaître plus précisément le potentiel plasma, la température électronique et donc l'énergie des ions au niveau du substrat, conditionnant notamment la gravure physique. L'augmentation de cette énergie est par ailleurs susceptible de faciliter la diminution de la température de synthèse en compensant, au moins en partie, la diminution de l'énergie thermique, nécessaire à l'activation de la diffusion du carbone dans les nanoparticules et donc à la structuration des nanotubes. Ainsi dans cette perspective, de nouveaux essais pourraient être entrepris en diminuant la température, tout en augmentant la polarisation RF du substrat. Il faudrait alors compenser le déplacement de l'équilibre dépôt / gravure, engendré par l'augmentation de la gravure physique, en augmentant notamment la teneur en acétylène du plasma. Quant à la puissance micro-onde, le sens de variation est plus difficile à prévoir, puisque nous avons vu que celle-ci agit à la fois sur le dépôt et la gravure. De plus son effet sur la gravure physique est susceptible d'être amplifié par l'augmentation de la polarisation RF, puisque nous avons vu que le taux d'ionisation est lié à la puissance micro-onde. Ainsi bien qu'il soit apparu que l'augmentation de cette dernière augmente majoritairement le caractère déposant du plasma, qui serait a priori utile en vue de compenser l'augmentation du caractère gravant induit par l'augmentation de la polarisation RF, son augmentation est aussi susceptible d'augmenter de façon critique l'agressivité du plasma envers les nanotubes. Ainsi la marge de manœuvre risque d'être limitée par la sensibilité des nanotubes à la gravure physique par l'ammoniac, précédemment mise en évidence et vérifiée lors de ce travail de thèse. En outre cette limitation est d'autant plus importante que les NTC sont longs, en raison de la diminution progressive de leur diamètre au cours de leur croissance, qui fragilise progressivement leur sommet. Comme nous l'avons vu, ce phénomène limite la longueur des nanotubes synthétisables par notre procédé ECR-PECVD. Néanmoins l'utilisation d'hydrogène à la place de l'ammoniac s'est révélée moins agressive envers les nanotubes et à déjà permis de synthétiser des nanotubes à peu de parois. Ainsi on peut supposer que le remplacement de l'ammoniac par de l'hydrogène, en cours de synthèse, permettrait de prolonger la croissance des nanotubes. On pourrait alors envisager la synthèse de nanotubes multi-parois à la base, assurant une bonne tenue mécanique sur le substrat, et mono-paroi au sommet, notamment susceptibles de leur conférer des propriétés d'émission de champ intéressantes. Dans cette optique une étude devrait préalablement être menée afin d'une part, de déterminer de façon plus précise le moment adéquat pour la transition NH_3 / H_2 , c'est-à-dire juste avant que le diamètre des nanotubes ne devienne critique, et d'autre part, de déterminer les conditions optimales de synthèse de NTC à peu de parois en plasma de $\text{C}_2\text{H}_2 / \text{H}_2$ avec la nouvelle configuration RF du réacteur. Cette optimisation du réacteur pour la synthèse de NTC à peu

de parois pourrait par ailleurs permettre de synthétiser des NTC de moins de 20 nm de diamètre dans des pores d'alumine poreuse, palliant ainsi au problème rencontré lors de l'étude menée sur l'utilisation de nanotubes comme interconnexions. De plus cette étude serait aussi utile dans le cadre de l'activité « biocapteurs », puisque l'allongement des nanotubes est susceptible d'augmenter la surface spécifique des électrodes. Par ailleurs une étude plus large de la fonctionnalisation des nanotubes et des essais avec d'autres enzymes de détection, permettraient de vérifier l'adaptabilité de notre procédé à la fabrication d'électrodes spécifiques à différentes molécules. Enfin dans le cadre de l'étude sur le management thermique des transistors de puissance et des lasers à cascade quantique, la caractérisation thermique des couches minces nanocomposites AlN + NTC réalisées, permettrait d'une part, de mieux comprendre le lien entre leur structure interne et leurs propriétés thermiques et d'autre part, de diminuer drastiquement les températures de fonctionnement de ce type de dispositifs.

Par ailleurs, en ce qui concerne la synthèse de nanotubes de nitrure de bore, l'élimination de la pollution en fer est nécessaire à la synthèse de NTBN par un catalyseur contrôlé. De plus cela permettrait de mieux comprendre le rôle de cet apport permanent de fer dans la formation des plans de h-BN et des nanotubes. Néanmoins l'élimination de cette pollution, nécessitant de ne pas utiliser d'argon, risque de diminuer drastiquement le taux de pulvérisation de la cible. Malgré tout des essais de synthèse en ammoniac seul permettraient aussi de vérifier l'effet de la gravure de l'argon sur les dépôts. Ainsi cette voie devra être explorée. Par ailleurs l'augmentation de la température permettrait à priori d'améliorer le rendement de la synthèse. Cela faciliterait l'observation des nanotubes au MEB et donc l'optimisation des paramètres car pour le moment l'analyse MET, plus difficile à mettre en œuvre, est indispensable. La synthèse de NTBN à la température actuelle, voire plus basse, sera alors facilitée une fois les paramètres mieux optimisés. Quant aux applications de ces nanotubes elles sont très nombreuses mais la première que nous envisageons est leur utilisation pour le management thermique des dispositifs électroniques. L'intérêt par rapport aux NTC réside dans leur caractère isolant, qui facilite leur intégration en évitant des étapes relativement complexes de passivation du composant.

Références bibliographiques

A

[Abdallah07] « *Deposition of AlN films by reactive sputtering: Effect of radio frequency substrate bias* »
B. Abdallah, A. Chala, P.Y. Jouan, M.P. Besland, M.A. Djouadi. *Thin Solid Films* **515** (2007) 7105

[Abdallah08] B. Abdallah, C. Duquenne, M.P. Besland, E. Gautron, P.Y. Jouan, P.Y. Tessier, J. Brault, Y. Cordier, M.A. Djouadi. *Journal of Applied Physics* **43** (2008) 309

[Ago05] « *Aligned growth of isolated single-walled carbon nanotubes programmed by atomic arrangement of substrate surface* »
H. Ago, K. Nakamura, K.-I Ikeda, N. Uehara, N. Ishigami, M. Tsuji. *Chemical Physics Letters* **408** (2005) 433

[Ando05] « *Mass production of high-quality single-wall carbon nanotubes by H_2-N_2 arc discharge* »
Y. Ando, X. Zhao, S. Inoue, T. Suzuki, T. Kadoya. *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 729

[Altoe03] « *Nanococoon seeds for BN nanotube growth* »
M.V.P. Altoe, J.P. Sprunck, J.C.P. Gabriel, K. Bradley. *Journal of Materials Science* **38** (2003) 4805

[Asmussen90] « *Electron cyclotron resonance microwave discharge for etching and thin film deposition* »
J. Asmussen. *Handbook of Plasma Processing Technology* (1990) 285

B

[Bae03] « *boron nitride nanotubes synthesized in the temperature range 1000-1200 °C* »
S.Y. Bae, H.W. Seo, J. Park, Y.S. Choi, J.C. Park, S.Y. Lee. *Chemical Physics Letters* **374** (2003) 534

[Bae05] « *Low-Temperature Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes by PECVD* »
E.J. Bae, Y.-S. Min, D. Kang, J.-H. Ko, W. Park. *Chemistry of Materials* **17** (2005) 5141

[Belhocine94] A. Belhocine, thèse de l'Université Paris XI (1994)

[Ben el Mekki99(1)] M. Ben el Mekki, M. A. Djouadi, E. Guiot, V. Mortet. *Surface & Coatings Technology* **116** (1999) 93.

[Ben el Mekki99(2)] M. Ben el Mekki, M. A. Djouadi, V. Mortet, E. Guiot, G. Nouet, N. Mestres. *Thin Solid Films* **352** (1999) 1

[Bengu01] « *Single-walled BN nanostructures* »
E. Bengu and L.D. Marks. *Physical Review Letters* **86** (11) (2001) 2385

[Berkowitz62] « *The ionization potentials of CH_4 and CD_4* »
J. Berkowitz, J.P. Greene, H. Cho, B. Ruscic. *Journal of Physical Chemistry* **86** (1987) 674

- [Berkowitz87] « *Heat of formation of the CN radical* »
J. Berkowitz. Journal of Physical Chemistry **36** (1962) 2533
- [Besteman03] « *Enzyme-Coated Carbon Nanotubes as Single-Molecule Biosensors* »
K. Besteman, J.-O. Lee, F.G.M. Wiertz, H.A. Heering, C. Dekker. Nanoletters **3** (2003) 727
- [Béthune93] « *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls* »
D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G.Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers. Nature **363** (1993) 605
- [Blase94] « *Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes* »
X. Blase, L. X. Benedict, E.L. Shirley, S.G. Louie. Physical Review Letters **72** (1994) 1878
- [Blush92] « *Photoelectron spectrum of the vinyl radical. Downward revision of C₂H₃ ionization potential* »
J.A. Blush, P. Chen. Journal of Physical Chemistry **96** (1992) 4138
- [Boskovic02] « *Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature* »
B. Boskovic, V. Stolojan, R. U.A. Khan, S. Haq, S.R.P. Silva. Nature Materials **1** (2002)165
- [Bouchet-Fabre04] « *Comparative study of the structure of a-CN_x and a-CN_x:h films using NEXAFS, XPS and FTIR analysis* »
B. Bouchet-Fabre, K. Zellama, C. Godet, D. Ballutaud, T. Minéa, Ph. Parent, C. Laffon. Thin Solid Films (2004)
- [Bouchkour11] « *Aluminum nitride nano-dots prepared by plasma enhanced chemical vapordeposition on Si(111)* »
Z. Bouchkour, P. Tristant, E. Thune, C. Dublanche-Tixier, C. Jaoul, R. Guinebretière. Surface & Coating Technology (2011)
- [Bower00] « *Nucleation and growth of CNTs by microwave plasma chemical vapor deposition* »
C. Bower, O. Zhou, Wei Zhu, D. J. Werder, S. Jin. Applied Physics Letters **77** (2000) 2767
- [Braidy02] « *Single-wall carbon nanotubes synthesis by means of UV laser vaporization* »
N. Braidy, M.A. El Khakani, G.A. Botton. Chemical Physical Letters **354** (2002) 88
- [Braithwaite96] N.J. Braithwaite, J-P. Booth, G. Cunge. Plasma Sources Science Technology **5** (1996) 677
- [Burat91] O. Burat, thèse de l'Université Paris XI (1991)

C

- [Cantoro06(1)] « *Catalytic chemical vapor deposition of SWNT at Low Temperatures* »
M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A.C Ferrari, A. M. Blackburn, K.-Y. Wang, J. Robertson. Nano Letters **6** (2006) 1107
- [Cantoro06(2)] « *Effects of pre-treatment and PECVD of CNTs from ultra-thin catalyst films* »
M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, C. Ducati, A. Parvez, A.C. Ferrari, J. Robertson. Diamond & Related Materials **15** (2006) 1029
- [Cassel99] « *Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes* »
A.M. Cassell, J.A. Raymakers, J. Kong, H. Dai. Journal of Physical Chemistry B **103** (1999) 6484
- [Chala05] A. Cjala, thèse de l'Université de Biskra (2005)

- [Chappé07] J.M. Chappé, Thèse de l'Université de Nantes (2007)
- [Chen99(1)] « *Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling* »
Y. Chen, J.F. Gerald, J.S. Williams, S. Bulcock. *Chemical Physics Letters* **299** (1999) 260-264
- [Chen99(2)] « *A solid-state process for formation of boron nitride nanotubes* »
Y. Chen, L.T. Chadderton, J.F. Gerald, J.S. Williams. *Applied Physics Letters* **74** (1999) 20
- [Chen00] « *Comparative studies on the structure and electronic properties of carbon nanotubes prepared by the catalytic pyrolysis of CH₄ and disproportionation of CO* »
P. Chen, X. Wu, J. Lin, H. Li, K.L. Tan. *Carbon* **38** (2000) 139
- [Chen08] « *The role of hydroxyl and atomic oxygen in multiwall carbon nanotube growth* »
Q. Chen, Y.B. Fu, C.M. Zhang, Y.F. Zhang, L.Z. Yang. *Front. Material Science China* **2** (1) (2008) 20
- [Cheung02] « *Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes* »
C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber. *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 2429
- [Chhowalla01] « *Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using PECVD* »
M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W.I. Milne. *Journal of Applied Physics* **90** (2001) 5308
- [Choi00] « *Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned CNTs synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition* »
Y.C. Choi, Y.M. Shin, Y.H. Lee, B.S. Lee. *Applied Physics Letters* **76** (2000) 2367
- [Choi02] « *Carbon nanotubes synthesized by Ni-assisted atmospheric pressure thermal CVD* »
G.S. Choi, Y.S. Cho, S.Y. Hong, J.B. Park, K.H. Son, D.J. Kim. *Journal of Applied Physics* **91** (2002) 3847
- [Choi03] « *Density control of CNTs using NH₃ plasma treatment of Ni catalyst layer* »
J.H. Choi, T.Y. Lee, S.H. Choi, J.H. Han, J.B. Yoo, C.Y. Park, T. Jung, S. Yu, W. Yi, I.T. Han, J.M. Kim. *Thin Solid Films* **435** (2003) 318
- [Choppra95] « *Boron nitride nanotubes* »
N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl. *Science* **269** (1995) 966
- [Cumings00] « *Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons* »
J. Cumings, A. Zettl. *Chemical Physics Letters* **316** (2000) 211
- [Cumings04] « *Field emission and current-voltage properties of boron nitride nanotubes* »
J. Cumings, A. Zettl. *Solid State Communication* **129** (2004) 661

D

- [Dai96(1)] « *Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy* »
H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, and R.E. Smalley. *Nature* **384** (1996) 147
- [Dai96(2)] « *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide* »
H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Chemical Physics Letters* **260** (1996) 471

- [Dalton03] « *Super-tough carbon-nanotube fibres* »
A.B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J.M. Razal, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, R.H. Baughman. *Nature* **423** (2003) 703
- [Deepak02] « *Boron nitride nanotubes and nanowire* »
F.L. Deepak, C.P. Vinod, K. Mukhopadhyay, A. Govindaraj, C.N.R. Rao. *Chemical physics letters*, **353** (2002) 345
- [Delzeit02] « *Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor* »
L. Delzeit, I. McAninch, B.A. Cruden, D. Hash, B. Chen, J. Han, M. Meyyappan. *Journal of Applied Physics* **91** (2002) 6027
- [Dibeler68] « *Mass-spectrometric study of photoionization. Hydrogen cyanide and acetonitrile* »
V.H. Dibeler, S.K. Liston. *Journal of Physical Chemistry* **48** (1968) 4765
- [Dijon04] « *Towards a low-cost high-quality carbon-nanotube field-emission display* »
J. Dijon, C. Bridoux, A. Fournier, F. Geffraye, T. Goislard, De Monsabert, B. Montmayeul, M. Levis, D. Sarrasin, Robert Meyer, K.A. Dean, B.F. Coll, S.V. Johnson, C.Hagen, J.E. Jaskie. *Journal of the Society for Information Display* **12** (2004) 373
- [Dillon97] « *Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes* »
A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben. *Nature* **386** (1997) 377
- [Dillon00] « *Controlling single-wall nanotube diameters with variation in laser pulse power* »
A.C. Dillon, P.A. Parilla, J.L. Alleman, J.D. Perkins, M.J. Heben. *Chemical Physics Letters* **316** (2000) 13
- [Djouadi93] M.A. Djouadi, thèse de l'Université Paris XI (1993)
- [Djouadi98] M.A Djouadi, S. Ilias, D. Bouchier, J. Pascallon, G. Séné, V. Stambouli. *Diamond & Related Materials* **7** (1998) 1657
- [Dresselhaus92] « *Carbon fibers based on C₆₀ and their symmetry* »
M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. *Physical review B* **45** (1992) 6234
- [Dubosc06] « *Low temperature plasma carbon nanotubes growth on patterned catalyst* »
M. Dubosc, T. Minea, M.P. Besland, C. Cardinaud, A. Granier, A. Gohier, S. Point, J. Torres. *Microelectronic Engineering* **83** (2006) 2427
- [Dubosc07(1)] « *Impact of the Cu-based substrates and catalyst deposition techniques on carbon nanotube growth at low temperature by PECVD* »
M. Dubosc, S. Casimirius, M.P. Besland, C. Cardinaud, A. Granier, J.L. Duvail, A. Gohier, T. Minéa, V. Arnal, J. Torres. *Microelectronic Engineering* **84** (2007) 2501
- [Dubosc07(2)] « *Elaboration de nouveaux conducteurs à base de nanotubes de carbone pour connexions inter-niveaux* »
M. Dubosc, Thèse de l'Université de Nantes (2007)
- [Ducati02] « *Temperature selective growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition* »
C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, J. Robertson. *Journal of Applied Physics* **92** (2002) 3299
- [Duesberg03] « *Growth of isolated CNTs with lithographically defined diameter and location* »
G. S. Duesberg, A. P. Graham, M. Liebau, R. Seidel, E. Unger, F. Kreupl, W. Hoenlein. *Nano Letters* **3** (2003) 257

[Duquenne07] C. Duquenne, B. Popescu, P.Y. Tessier, M.P. Besland, Y. Scudeller, C. Brylinski, S. Delage, M.A. Djouadi. *Plasma Processes and Polymers* **4** (2007) 1

[Duquenne08(1)] « *Epitaxial growth of aluminum nitride on AlGaN by reactive sputtering at low temperature* »
C. Duquenne, M. A. Djouadi, P. Y. Tessier, P. Y. Jouan, M. P. Besland, C. Brylinski, R. Aubry, S. Delage. *Applied Physics Letters* **93** (2008) 052905

[Duquenne08(2)] « *Impact of magnetron configuration on plasma and film properties of sputtered aluminum nitride thin films* »
C. Duquenne, P. Y. Tessier, M. P. Besland, B. Angleraud, P. Y. Jouan, R. Aubry, S. Delage, M. A. Djouadi. *Journal of Applied Physics* **104** (2008) 063301

[Duquenne08(3)] C. Duquenne, Thèse de l'Université de Nantes (2008)

E

[Ebbesen92] « *Large-scale synthesis of carbon nanotubes* »
T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan. *Nature* **358** (1992) 220

[Edgcombe02] « *Experimental and computational study of field emission characteristics from amorphous carbon single nanotips grown by carbon contamination - II. Theory* »
C.J. Edgcombe. *Philosophical Magazine B* **82** (2002) 987

[Endo06] « *'Buckypaper' from coaxial nanotubes* »
M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Terrones, M.S. Dresselhaus. *Nature* **433** (2005) 476

F

[Fan99] « *Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties* »
S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H. Dai. *Science* **283** (1999) 512

[Ferrari00] « *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon* »
A.C. Ferrari, J. Roberston. *Physical Review B* **61** (2000) 14095

[Flahaut03] « *Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes* »
E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, C. Laurent. *Chemical Communications* (2003) 1442

[Fournier91] D. Fournier, Thèse de l'Université Paris XI (1991)

[Fu04] « *The synthesis of boron nitride nanotubes by an extended vapour-liquid-solid method* »
J.J. Fu, Y.N. Lu, H. Xu, K.F. Huo, X.Z. Wang, L. Li, Z. Hu, Y. Chen. *Nanotechnology* **15** (2004) 727

G

[Gavillet02] « *Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes* »
J. Gavillet, A. Loiseau, F. Ducastelle, S. Thair, P. Bernier, O. Stéphan, J. Thibault, J.-C. Charlier. *Carbon* **40** (2002) 1649

- [Gellene82] « *Stability of the ammonium and methylammonium radicals from neutralized ion-beam spectroscopy* Gellene »
G. Gellene, D. Cleary, R. Porter. *Journal of Physical Chemistry* **77** (1982) 3471
- [Glerup04] « *Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure* »
M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille, O. Stéphan, S. Enouz, A. Loiseau, S. Roth, P. Bernier. *Chemical Physics Letters* **387** (2004) 193
- [Gohier06] « *Limits of the PECVD process for single wall carbon nanotubes growth* »
A. Gohier, T.M. Minea, A.M. Djouadi, A. Granier, M. Dubosc. *Chemical Physics Letters* **421** (2006) 242
- [Gohier07(1)] « *Impact of the etching gas on vertically oriented single wall and few walled carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition* »
A. Gohier, T.M. Minea, M.A. Djouadi, A. Granier. *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 054317
- [Gohier07(2)] « *Growth kinetics of low temperature SWNT and FWNT by PECVD* »
A. Gohier, T.M. Minea, M.A. Djouadi, J. Jiménez, A. Granier. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **37** (2007) 34
- [Gohier07(3)] « *Cinétique de croissance de nanotubes de carbone mono-parois et multi-parois orientés par procédé plasma* »
A. Gohier, Thèse de l'Université de Nantes (2007)
- [Gohier08] « *Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size* »
A. Gohier, C.P. Ewels, T.M. Minea, M.A. Djouadi. *Carbon* **46** (2008) 1331
- [Gohier09] « *Early stages of the carbon nanotube growth by low pressure CVD and PE-CVD* »
A. Gohier, T.M. Minea, S. Point, J.Y. Mevellec, J. Jimenez, M.A. Djouadi, A. Granier. *Diamond & Related Materials* **18** (2009) 61
- [Goldberg96] « *Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure* »
D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, H. Yusa. *American Institute of Physics* **96** (1996) 6951
- [Goldberg99] « *Single-walled B-doped carbon, B/N-doped and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction* »
D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato. *Chemical Physics Letters* **308** (1999) 337
- [Goldberg00] « *Ropes of BN multi-walled nanotubes* »
D. Goldberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato. *Solid State Communications* **116** (2000) 1
- [Guo95(1)] « *Self-Assembly of Tubular Fullerenes* »
T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995) 10694
- [Guo95(2)] « *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization* »
T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Chemical Physics Letters* **243** (1995) 49
- [Guo08] « *Selective growth of boron nitride nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low substrate temperature* »
L. Guo, R N Singh. *Nanotechnology* **19** (2008) 065601
- [Guo09] « *Catalytic growth of boron nitride nanotubes using gas precursors* »
L. Guo, R.N. Singh. *Physica E* **41** (2009) 448

[Gras06] « *Template synthesis of carbon nanotubes from porous alumina matrix on silicon* »
R. Gras, J.L. Duvail, T. Minéa, M. Dubosc, P.Y. Tessier, L. Cagnon, P. Coronel and J. Torres. *Microelectronic Engineering* **83** (2006) 2432

[Guiot00] E. Guiot, thèse de l'ENSAM (2000)

H

[Han98] « *Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction* »
W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato. *Applied Physics Letters* **73** (1998) 21

[Hata04] « *Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes* »
K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima. *Science* **306** (2004) 1362

[Hayaishi82] « *Photoionisation mass spectrometric study of acetylene in the VUV region* »
T. Hayaishi, S. Iwata, M. Sasanuma, E. Ishiguro, Y. Morioka, Y. Iida, M. Nakamura. *Journal of Physical Chemistry B* **15** (1982) 79

[Hellgren04] « *Electronic structure of carbon nitride thin films studied by X-Ray spectroscopy techniques* »
N. Hellgren, J. Guo, Y. Luo, C. Sathe, A. Agui, S. Kashtanov, J. Nordgren, H. Agren, J.E. Sundrugren. *Thin Solid Films* **471** (2004) 19

[Hernandez98] « *Elastic properties of C and B_xC_yN_z composite* »
E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio. *Physical Review Letters* **80** (1998) 4502

[Hofmann03] « *Controlled low-temperature growth of carbon nanofibres by plasma deposition* »
S. Hofmann, B. Kleinsorge, C. Ducati, J. Robertson. *New Journal of Physics* **5** (2003) 153

[Hofmann05] « *Effects of catalyst film thickness on plasma-enhanced carbon nanotube growth* »
S. Hofmann, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Robertson, C. Ducati. *Journal of Applied Physics* **98** (2005) 34308

[Hong99] « *Dépôt et gravure des couches minces de carbone (a-C:H) et de carbonitride (a-C:H:N) amorphes hydrogénés dans un plasma excité par résonance cyclotronique électronique et radiofréquence* »
J. Hong, Thèse de l'Université de Nantes (1999)

[Hongo03] « *Support materials based on converted aluminum films for chemical vapor deposition growth of single-wall carbon nanotubes* »
H. Hongo, F. Nihey, T. Ichihashi, Y. Ochiai, M. Yudasaka, S. Iijima. *Chemical Physics Letters* **380** (2003) 158

[Hsu02] « *Growth of the large area horizontally-aligned carbon nanotubes by ECR-CVD* »
C.M. Hsu, C.H. Lin, H.L. Chang, C.T. Kuo. *Thin Solid Films* **420-421** (2002) 225

[Hu04] « *Morphology and chemical state of Co–Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates* »
M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama, Tatsuya Okubo. *Journal of Catalysis* **225** (2004) 230

I

[Ijima91] « *Helical microtubules of graphitic carbon* »
S. Iijima. *Nature* **354** (1991) 56

[Ijima93] « *Growth of carbon nanotubes* »
S. Iijima, *Materials Science and Engineering B* **19** (1993) 172

[ITRS05] <http://www.itrs.net/Links/2005ITRS/Home2005.htm>

J

[Jang05] « *Nanoelectromechanical switches with vertically aligned carbon nanotubes* »
J.E. Jang, S.N. Cha, Y. Choi, G.A.J. Amaratunga, D.J. Kang, D.G. Hasko, J.E. Jung, J. M. Kim. *Applied Physics Letters* **87** (2005) 163114

[Jeong09] « *Different Behaviors of Catalytic Nanoparticles during Carbon Nanotube Growth by Chemical Vapor Deposition* »
G.H. Jeong, Y. Kobayashi. *Journal of the Korean Physical Society* **54** (2009) 1011

[Jouan93] « *Characterisation of TiN coatings and of TiN/Si interface by x-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy* »
P.Y. Jouan, M.C. Peignon, C. Cardinaud, G. Lempérière. *Applied Surface Science* **68** (1993) 595

[Journet97] « *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique* »
C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fisher. *Nature* **388** (1997) 756

[Jung01] « *Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition* »
M. Jung, K.Y. Eun, J.K. Lee, Y.J. Baik, K.R. Lee, J. W. Park. *Diamond & Related Materials* **10** (2001) 1235

K

[Kataura00] « *Diameter control of single-walled carbon nanotubes* »
H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba. *Carbon* **38** (2000) 1691

[Kato03] « *Single-walled carbon nanotubes produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition* »
T. Kato, G.-H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. T. and K. Motomiya. *Chemical Physics Letters* **381** (2003) 422

[Kiang00] « *Growth of Large-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes* »
C.H. Kiang. *Journal of Physical Chemistry A* **104** (2000) 2454

[Kim06] « *Numerical study on the field emission properties of aligned carbon nanotubes using the hybrid field enhancement scheme* »
D. Kim, J.E. Bourrée, S.Y. Kim. *Applied Physics Letters A* **83** (2006) 111

[Kinaret03] « *A carbon-nanotube-based nanorelay* »
J. M. Kinaret, T. Nord, S. Viefers. *Applied Physics Letters* **82** (2003) 1287

[Kong98] « *Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes* »
J. Kong, A.M. Cassell, H. Dai. *Chemical Physics Letters* **292** (1998) 567-574

[Kong00(1)] « *Alkaline metal-doped n-type semiconducting nanotubes as quantum dots* »
J. Kong, C. Zhou, E. Yenilmez, H. Dai. *Applied Physics Letters* **77** (2000) 3977

[Kong00(2)] « *Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors* »
J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. *Science* **287** (2000) 622

[Kossler09] « *Study on the effects of hydrogen pretreatment on nickel catalyst used for multi walled carbon nanotube growth* »
M. Kossler, B.L. Crossley, R.A. Coutu, A. Starman, P.J. Collins. *Proc. SPIE* **739** (2009) 825

[Kumar02] « *Synthesis, Structure, and Properties of PBO/SWNT Composites* »
S. Kumar, T.D. Dang, F.E. Arnold, A.R. Bhattacharyya, B.G. Min, X. Zhang, R.A. Vaia, C. Park, W.W. Adams, R.H. Hauge, R.E. Smalley, S. Ramesh, P.A. Willis. *Macromolecules* **35** (2002) 9039

[Kusaba05] « *Production of single-wall carbon nanotubes by a XeCl excimer laser ablation* »
M. Kusaba, Y. Tsunawaki. *Thin Solid Films* **255** (2005) 506

L

[Labidi06] C. Labidi, thèse de l'ENSAM (2006)

[Lageot72] « *Study of excited states of HCN⁺* »
C. Lageot. *Journal of Physical Chemistry B* **68** (1972) 214

[Lebedkin02] « *Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization* »
S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer, M.M. Kappes. *Carbon* **40** (2002) 417

[Lee01] « *Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition* »
C.J. Lee, J. Park, Y. Huh, J.Y. Lee. *Chemical Physical Letters* **343** (2001) 33

[Lee02] « *Temperature-dependent growth of vertically aligned carbon nanotubes in the range 800-1100 °C* »
Y.T. Lee, J. Park, Y.S. Choi, H. Ryu, H.J. Lee. *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 7614

[Lee03] « *Comparison of source gases and catalyst metals for growth of carbon nanotube* »
T.Y. Lee, J.-H. Han, S.H. Choi, J.-B. Yoo, C.-Y. Park, T. Jung, SeGi Yu, J. Lee, W. Yi, J.M. Kim. *Surface and Coatings Technology* **169-170** (2003) 348

[Lee04] « *A Three-Terminal Carbon Nanorelay* »
S.W. Lee, D.S. Lee, R.E. Morjan, S.H. Jhang, M. Sveningsson, O.A. Nerushev, Y.W. Park, E.E.B. Campbell. *Nano Letters* **4** (2004) 2027

[Li05] « *Preferential Growth of Semiconducting SWNT by a Plasma Enhanced CVD Method* »
Y. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kim, A. Ural, S. Hung, A. Javey, J. Cao, D. Wang, E. Yenilmez, Q. Wang, J.F. Gibbons, Y. Nishi, H. Dai. *Nano Letters* **4** (2005) 317

[Lin08] « *Thermal-heating CVD synthesis of BN nanotubes from trimethyl borate and nitrogen gas* »
F.H. Lin, C.K. Hsu, T.P. Tang, P.L. Kang, F.F. Yang. *Materials Chemistry and Physics* **107** (2008) 115

[Locht88] « *The dissociative electroionization of ammonia and ammonia-d3. The NH⁺ and NH₂⁺ dissociation channels* »

R Locht, C. Servais, M. Ligot, F. Derwa, J. Momigny. *Chemical Physics Letters* **123** (1988) 443

[Loh03] « *Reactive atom beam deposition of boron nitride ultrathin films and nanoparticles using borazine* »
K.P. Loh, W.Y. Fan, C.W. Lim, X. Zhang, W. Chen, X.N. Xie, H. Xu, A.T.S. Wee. *Diamond & Related Materials* **12** (2003) 1103

[Loh04] « *Growth of boron nitride nanotubes and iron nanowires from the liquid flow of FeB nanoparticles* »
K.P. Loh, M. Lin, M. Yeadon, C. Boothroyd, Z. Hu. *Chemical Physics Letters* **387** (2004) 40

[Loiseau96] « *Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge* »
A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, H. Pascard. *Physical Review Letters* **76** (1996) 25

[Loiseau03] « *Nucleation and growth of SWCNT: TEM studies of the role of the catalyst* »
A. Loiseau, J. Gavillet, F. Ducastelle, J. Thibault, O. Stéphan, P. Bernier, S. Thair. *C.R. Physique* **4** (2003) 975

[Lolli06] « *Tailoring (n,m) Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes by Modifying Reaction Conditions and the Nature of the Support of CoMo Catalysts* »
G. Lolli, L. Zhang, L. Balzano, N. Sakulchaicharoen, Y. Tan, D.E. Resasco. *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 2108

[Lourie00] « *CVD growth of boron nitride nanotubes* »
O.R. Lourie, C.R. Jones, B.M. Bartlett, P.C. Gibbons, R.S. Ruoff, W.E. Buhro. *Chemical Materials* **12** (2000) 1808

[Luais08(1)] « *Integration of a carbon nanotube based electrode in silicon microtechnology to fabricate electrochemical transducers* »
E. Luais, M. Boujtita, A. Gohier, A. Tailleux, S. Casimirius, M.A. Djouadi, A. Granier, P.Y. Tessier. *Nanotechnology* **19** (2008) 435502

[Luais08(2)] « *Développement d'électrode en couches minces à base de carbone synthétisées par des procédés plasmas froids pour transducteur électrochimique - Caractérisation en vue de la conception de biocapteurs* »
E. Luais, Thèse de l'Université de Nantes (2008)

[Luais09] « *Carbon nanoparais as material for electrochemical transducers* »
E. Luais, M. Boujtita, A. Gohier, A. Tailleux, S. Casimirius, M. A. Djouadi, A. Granier, P.Y. Tessier. *Applied Physics Letters* **95** (2009) 014104

[Luais10] « *Preparation and modification of carbon nanotubes electrodes by cold plasmas processes toward the preparation of amperometric biosensors* »
E. Luais, C. Thobie-Gautier, A. Tailleux, M.A. Djouadi, A. Granier, P.Y. Tessier, D. Debarnot, F. Poncin-Epaillard, M. Boujtita. *Electrochimica Acta* **55** (2010) 7916

[Lundin09] « *Energy débit measurements in high power impulse magnetron sputtering* »
D. Lundin, M. Tahl, H. Kersten, U. Helmersson. *Journal of Applied Physics* **42** (2009) 185202

M

[Ma01(1)] « *CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts* »
R. Ma, Y. Bando, T. Sato. *Chemical Physics Letters* **337** (2001) 61-64

- [Ma01(2)] « *Thin boron nitride nanotubes with unusual large inner diameters* »
R. MA, Y. Bando, T. Sato, K. Kurashima. *Chemical Physics Letters* **350** (2001) 434-440
- [Ma01(3)] « *Growth, morphology, structure of boron nitride nanotubes* »
R. Ma, Y. Bando, T. Sato, K. Kurashima. *Chemical Materials* **13** (2001) 2965-2971
- [Ma03] « *Pyrolytic-grown B-C-N and nanotubes* »
R. Ma, Y. Bando. *Science and Technology of Advanced Materials* **4** (2003) 403-407
- [Martel98] « *Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors* »
R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, Ph. Avouris. *Applied Physics Letters* **73** (1998) 2447
- [Maruyama05] « *Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes* »
S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura. *Chemical Physics Letters* **403** (2005) 320
- [Maschmann06] « *Freestanding vertically oriented SWNT synthesized using MO-PECVD* »
M.R. Maschmann, P.B. Amama, A. Goyal, Z. Iqbal, T.S. Fisher. *Carbon* **13** (2006) 2758
- [Maser98] « *Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method* »
W.K. Maser, E. Muñoz, A.M. Benito, M.T. Martínez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret, J.-L. Sauvajol. *Chemical Physics Letters* **292** (1998) 587
- [Melton66] « *Study by mass spectrometry of the decomposition of ammonia by ionizing radiation in a wide-range radiolysis source* »
C.E. Melton. *Journal of Physical Chemistry* **45** (1966) 4414
- [Merkulov01] « *Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by PECVD* »
V.I. Merkulov, A.V. Melechko, Mi.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M.L. Simpson. *Applied Physics Letters* **79** (2001) 2970
- [Behr10] « *Catalyst rotation, twisting, and bending during multiwall carbon nanotube growth* »
M.J. Behr, K.A. Mkhoyan, E.S. Aydil. *Carbon* **48** (2010) 3840
- [Minéa04] T.M. Minea, S. Point, A. Granier, M. Touzeau. *Applied Physics Letters* **85** (2004) 1244
- [Minéa05] « *Single chamber PVD/PECVD process for in situ control of the catalyst activity on carbon nanotubes growth* » T.M. Minea, S. Point, A. Gohier, A. Granier, C. Godon, F. Alvarez. *Surface & Coatings Technology* **200** (2005) 1101
- [Minoux05] « *Achieving High-Current Carbon Nanotube Emitters* »
E. Minoux, O. Groening, K.B.K. Teo, S.H. Dalal, L. Gangloff, J.-P. Schnell, L. Hudanski, I.Y.Y. Bu, P. Vincent, P. Legagneux, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne. *Nano Letters* **5** (2005) 2135
- [Morrison73] « *Ionization and dissociation by electron impact of H₂O and H₂S* »
J.D. Morrison, J.C. Traeger. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **11** (1973) 77
- [Mortet01] V. Mortet, thèse de l'Université de Valenciennes (2001)
- [Mubumbila04] « *EELS and NEXAFS structural investigations on the effects of the nitrogen incorporation in α -CN_x films deposited by r.f. magnetron sputtering* »
N. Mubumbila, B. Bouchet-Fabre, C. Godon, C. Marhic, B. Angleraud, P.Y. Tessier, T. Minea. *Diamond & Related Materials* **13** (2004) 1433

N

[Nardelli98] « *Mechanism of strain release in carbon nanotubes* »

M.B. Nardelli, B.I. Yakobson, J. Bernholc. *Physical Review B* **57** (1998) 4277

[Narita03] « *Synthesis of boron nitride nanotubes by using NbB₂, YB₆ and YB₆/Ni powders* »

I. Narita, T. Oku. *Diamond & Related Materials* **12** (2003) 1912

[Nikolaev99] « *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide* »

P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley. *Chemical Physics Letters* **313** (1999) 91

[NIST] Site web : <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

[Norwood89] « *A state-selected study of the unimolecular decomposition of C₂H₂ + (A,B) using the photoion photoelectron coincidence method* »

K. Norwood, C.Y. Ng. *Journal of Physical Chemistry* **91** (1989) 2898

O

[Ohno95] « *Penning ionization of HCHO, CH₂CH₂, and CH₂CHCHO by collision with He*(2 3S) metastable atoms* »

K. Ohno, K. Okamura, H. Yamakado, S. Hoshino, T. Takami, M. Yamauchi. *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995) 14247

[Overney93] « *Structural Rigidity and Low Frequency Vibrational Modes of Long Carbon Tubules* »

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

P

[Park02] « *Cross-sectional transmission electron microscopy of carbon nanotubes–catalyst–substrate heterostructure using a novel method for specimen preparation* »

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

[Picher10] « *High temperature activation and deactivation of single-walled carbon nanotube growth investigated by in situ Raman measurements* »

M. Picher, E. Anglaret, V. Jourdain. *Diamond & Related Materials* **19** (2010) 581

[Pint08] « *Temperature and Gas Pressure Effects in Vertically Aligned Carbon Nanotube Growth from Fe-Mo Catalyst* »

C.L. Pint, N. Nicholas, S.T. Pheasant, J.G. Duque, A. Nicholas, G. Parra-Vasquez, G. Eres, M. Pasquali, R.H. Hauge. *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 14041

[Point05] « *Synthèse par PECVD et caractérisation de nanotubes de carbone orientés* »

S. Point, Thèse de l'Université de Nantes (2005)

[Point06] « *Characterization of carbon nanotubes and carbon nitride nanofibres synthesized by PECVD* »

S. Point, T. Minea, M.P. Besland, A. Granier. *Journal of Applied Physics* **34** (2006) 157

[Pourbaix63] M. Pourbaix. Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, (1963)

[Pribat09] «*Organisation of carbon nanotubes and semiconductor nanowires using lateral alumina templates*»
D. Pribat, C.S. Cojocaru, M. Gowtham, B. Marquardt, T. Wade, J.E. Wegrowe, B.S. Kim. C.R. Physique **10**
(2009) 320

Q

[Qi95] «*Experimental and theoretical study of the dissociation energies $DO(H_2N-H)$ and $DO(H_2N^{+}-H)$ and other related quantities* »

F. Qi, L. Sheng, Y. Zhang, S. Yu, W.-K. Li. Chemical Physics Letters **234** (1995) 450

[Qi03] «*Toward Large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensors for Highly Sensitive and Selective Molecular Detection* »

P. Qi, O. Vermesh, M. Greco, A. Javey, Q. Wang, H. Dai. Nano Letters **3** (2003) 347

R

[Ren98] «*Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass* »

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

[Rosenblatt05] «*Mixing at 50 GHz using a single-walled carbon nanotube transistor* »

S. Rosenblatt, H. Lin, V. Sazonova, S. Tiwari, P.L. McEuen. Applied Physics Letters **87** (2005) 153111

S

[Saito92] «*Electronic structure of chiral graphene tubules* »

R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Applied Physics Letters **60** (1992) 2204

[Saito95] «*Single-Layered Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Assistance of Rare-Earths in a Carbon Arc* »

Y. Saito, K. Kawabata, M. Okuda. Journal of Physical Chemistry **99** (1995) 16076

[Saito96] «*Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge* »

Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata, T. Matsumoto. Journal of Applied Physics **80** (1996) 3062

[Saito98] «*High yield of single-wall carbon nanotubes by arc discharge using Rh–Pt mixed catalysts* »

Y. Saito, Y. Tani, N. Miyagawa, K. Mitsushima, A. Kasuya, Y. Nishina. Chemical Physics Letters **294** (1998) 593

[Saito99] «*Square, Pentagon, and Heptagon Rings at BN Nanotube Tips* »

Y. Saito, M. Maida. Journal of Physical Chemistry A **103** (1999) 10

[Sen98] «*B–C–N, C–N and B–N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts* »

R. Sen, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, K.R. Harikumar, G. Raina, J.-P. Zhang, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, Chemical Physics Letters **287** (1998) 671

[Servais95] « *The appearance energy of C_2H^+ from C_2H_2 , revisited. A photoion-photoelectron coincidence spectroscopic determination* »
C. Servais, R. Locht. Chemical Physics Letters **236** (1995) 96

[Shi99] « *Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method* »
Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, L. Zhou, K.T. Yue, S. Zhang. Carbon **37** (1999) 1449

[Shin04] « *Influence of morphology of catalyst thin film on vertically aligned CNT growth* »
Y.M. Shin, S.Y. Jeong, H.J. Jeong, S.J. Eum, C.W. Yang, C.Y. Park, Y.H. Lee. Journal of crystal growth **271** (2004) 81

[Snow90] « *Mass spectrum, ionization potential, and appearance potentials for fragment ions of sulfuric acid vapour* »
K.B. Snow, T.F. Thomas. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **96** (1990) 49

[So05] « *SWNT Biosensors Using Aptamers as Molecular Recognition Elements* »
H.M. So, K. Won, Y.H. Kim, B.-K. Kim, B.H. Ryu, P.S. Na, H. Kim, J.O. Lee. Journal of the American Chemical Society **127** (2005) 11906

[Soussou11] A. Soussou, Thèse de l'Université de Nantes (2011)

[Stampfer06] « *Fabrication of Single-Walled Carbon-Nanotube-Based Pressure Sensors* »
C. Stampfer, T. Helbling, D. Oberfell, B. Schöberle, M.K. Tripp, A. Jungen, S. Roth, V.M. Bright, C. Hierold. Nano Letters **6** (2006) 233

[Star03] « *Electronic Detection of Specific Protein Binding Using Nanotube FET Devices* »
A. Star, J.-C.P. Gabriel, K. Bradley, G. Gruner. Nano Letters **3** (2003) 459

[Steinhögl02] « *Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range* »
W. Steinhögl, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Engelhardt. Phys. Rev. B **66** (2002) 75414

[Stephan94] « *Doping Graphitic and Carbon Nanotube Structures with Boron and Nitrogen* »
O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J.M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin. Science **266** (1994) 1683

[Stockbauer77] « *A threshold photoelectron-photoion coincidence mass spectrometer for measuring ion kinetic energy release on fragmentation* »
R. Stockbauer. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **25** (1977) 89

[Subramoney93] « *Radial single-layer nanotubes* »
S. Subramoney, R. S. Ruoff, D.C. Lorents, R. Malhotra. Nature **366** (1993) 637

[Su09] « *Selective Growth of Boron Nitride Nanotubes by the Plasma-Assisted and Iron-Catalytic CVD Methods* »
C.Y. Su, Z.Y. Juang, K.F. Chen, B.M. Cheng, F.R. Chen, K.C. Leou, C.H. Tsai. Journal of Physical Chemistry C **113** (2009) 14681

T

[Tang01(1)] « *Synthesis of boron nitride in tubular form* »
C.C. Tang, S.S. Fan, P. Li, Y.M. Liu, H.Y. Dang. Materials Letters **51** (2001) 315

[Tang01(1)] « *Catalytic growth of nanotube and nanobamboo structures of boron nitride* »

C.C. Tang, M. Lamy de la Chapelle, P. Li, Y.M. Liu, H.Y. Dang, S.S. Fan. *Chemical Physics Letters*, **342** (2001) 492

[Tang02(1)] « *Catalytic growth of boron nitride nanotubes* »
C.C. Tang, Y. Bando, T. Sato. *Chemical Physics Letters* **362** (2002) 185

[Tang02(2)] « *Effective growth of boron nitride nanotubes* »
C.C. Tang, X.X. Ding, X.T. Huang, Z.W. Gan, S.R. Qi, W. Liu, S.S. Fan. *Chemical Physics Letters* **356** (2002) 254

[Tang04] « *Multi-walled BN nanotubes synthesized by carbon-free method* »
C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, *Journal of Solid State Chemistry*, **17** (2004) 2670

[Tans98] « *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube* »
S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker. *Nature* **393** (1998) 49

[Thess96] « *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes* »
A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley. *Science* **273** (1996) 483

[Terrones96] « *Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures* »
M. Terrones, W.K. Hsu, H. Terrones, J.P. Zhang, S. Ramos, J.P. Hare, R. Castillo, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto, D.R.M. Walton. *Chemical Physics Letters* **259** (1996) 568

[Tonkyn89] « *Rotationally resolved photoionization of O₂ near threshold* »
R.G. Tonkyn, J.W. Winniczek, M.G. White. *Chemical Physics Letters* **164** (1989) 137

[Treacy96] « *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes* »
M.M. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson. *Nature* **381** (1996) 678

[Trickl89] « *State-selective ionization of nitrogen in the X₂ = 0 and v = 1 states by two-color (1+1) photon excitation near threshold* »
T. Trickl, E.F. Cromwell, Y.T. Lee, A.H. Kung. *Journal of Physical Chemistry* **91** (1989) 6006

[Tukkanen09] « *Toward full carbon interconnects: High conductivity of individual carbon nanotube to carbon nanotube regrowth junctions* »
S. Tuukkanen, S. Streiff, P. Chenevier, M. Pinault, H.J. Jeong, S. Enouz-Vedrenne, C. S. Cojocar, D. Pribat, J.P. Bourgoin. *Applied Physics Letters* **95** (2009) 113108

V

[Valentini03] « *Effect of catalyst layer thickness and Ar dilution on the plasma deposition of multi-walled carbon nanotubes* »
L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci. *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 821

[Vigolo00] « *Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes* »
B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin. *Science* **290** (2000) 1331

W

- [Wang05] « *Low Temperature Growth of Boron Nitride Nanotubes on Substrates* »
J. Wang, V.K. Kayastha, Y.K. Yap, Z. Fan, J.G. Lu, Z. Pan, I.N. Ivanov, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan. *Nano Letters* **5** (2005) 2528
- [Wang04] « *Role of thin Fe catalyst in the synthesis of double- and single-wall carbon nanotubes via microwave chemical vapor deposition* »
Y.Y. Wang, S. Gupta, R.J. Nemanich. *Applied Physics Letters* **85** (2004) 2601
- [Wang06] « *Low temperature growth of single-walled carbon nanotubes: Small diameters with narrow distribution* »
W.L. Wang, X.D. Bai, Z. Xu, S. Liu, E.G. Wang. *Chemical Physics Letters* **419** (2006) 81
- [Wei01] « *Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes* »
B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan. *Applied Physics Letters* **79** (2001) 1172
- [Wiedmann92] « *Rotationally resolved threshold photoelectron spectra of OH and OD* »
R.T. Wiedmann, R.G. Tonkyn, M.G. White, K. Wang, V. McKoy. *Journal of Physical Chemistry* **97** (1992) 768
- [Williams91] « *Two-photon spectroscopy of Rydberg states of jet-cooled C₂H₄ and C₂D₄* »
B.A. Williams, T.A. Cool. *Journal of American Society* **94** (1991) 6358

Y

- [Yabe04] « *Synthesis of well-aligned carbon nanotubes by radio frequency plasma enhanced CVD method* »
Y. Yabe, Y. Ohtake, T. Ishitobi, Y. Show, T. Izumi, H. Yamauchi. *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 1292
- [Yakobson96] « *Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response* »
B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc. *Physical Review Letters* **76** (1996) 2511
- [Yang03] « *Effects of oxygen and nitrogen on carbon nanotube growth using a microwave plasma chemical vapor deposition technique* »
D.J. Yang, Q. Zhang, S.F. Yoon, J. Ahn, S.G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, J.Q. Li. *Surface & Coatings Technology* **167** (2003) 288
- [Yin04] A. Yin, H. Chik, J. Xu. *IEEE Trans. on Nanotech* **3** (2004) 147
- [Yu98] « *Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature* »
D.P. Yu, X.S. Sun, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, H.D. Gu, K.M. Leung, G.W. Zhou, Z.F. Dong, Z. Zhang. *Applied Physics Letters* **72** (1998) 1966
- [Yu00] « *Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties* »
Physical Review Letters **84** (2000) 5552
- [Yudasaka95] « *Specific conditions for Ni catalyzed carbon nanotube growth by chemical vapor deposition* »
M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura. *Applied Physics Letters* **67** (1995) 2477

Z

[Zhang04] « *Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology* »
M. Zhang, K.R. Atkinson, R.H. Baughman. *Science* **306** (2004) 1358

[Zhang01] « *Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes* »
Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, H. Dai. *Applied Physics Letters* **79** (2001) 3155

[Zhu02] « *Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands* »
H.W. Zhu, C.L. Xu, D.H. Wu, B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan. *Science* **296** (2002) 884

[Zhou94] « *Single-walled carbon nanotubes growing radially from YC_2 particles* »
D. Zhou, S. Seraphin, S. Wang. *Applied Physics Letters* **65** (1994) 1593

Résumé et mots-clés

Synthèse par procédé plasma et caractérisation de nanotubes : étude des mécanismes de croissance et applications électronique, biochimique et thermique.

L'objectif principal de ce travail de thèse a été l'optimisation de la synthèse par méthode plasma de tapis de nanotubes de carbone multi-parois orientés. Pour cela l'influence des différents paramètres plasma a été évaluée d'une part par l'analyse structurale des tapis de nanotubes synthétisés, réalisée principalement par des observations au MEB et au MET et d'autre part par l'analyse du plasma, réalisée principalement par spectrométrie de masse. Cette étude a notamment permis de mieux comprendre les mécanismes de croissance des nanotubes de carbone multi-parois ainsi que les possibilités et limitations liées à notre procédé de synthèse, en l'occurrence l'ECR-PECVD (Electron Cyclotron Resonance – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Après quoi différentes applications potentielles des nanotubes de carbone multi-parois, nécessitant leur synthèse sur différents substrats ont été étudiées. Une première étude a été menée sur l'utilisation de nanotubes de carbone comme interconnexion en remplacement du cuivre pour la microélectronique, étude menée dans le cadre de l'ANR « Nanoréseaux ». Une seconde étude fut menée sur l'utilisation de tapis de nanotubes de carbone en tant que transducteur pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques, étude menée dans le cadre du projet région « Biocap'Loire ». Une troisième étude fut menée sur l'utilisation de tapis de nanotubes de carbone encapsulés par du nitrure d'aluminium pour la réalisation d'évacuateurs thermiques destinés à la microélectronique, étude menée dans le cadre de l'ANR « Nanothermic ». Enfin la possibilité de synthétiser des nanotubes de nitrure de bore à l'aide de notre procédé a été étudiée et a notamment permis d'identifier les limitations et les voies d'amélioration de notre procédé pour la synthèse de nanotubes de nitrure de bore.

Mots-clés : Nanotube de carbone, nanotube de nitrure de bore, nanoparticule catalytique, synthèse par plasma froid, électrochimie, application électronique, application thermique.

Abstract and keywords

Synthesis by plasma method and characterization of nanotubes: study of growth mechanism and electronic, biochemical and thermal applications.

The main issue of this PHD work was the optimisation of the synthesis by plasma method of oriented multi wall carbon nanotubes (MWCNTs). For this purpose the influence of the different plasma parameters was evaluated on the one hand by the structural analysis of the CNTs carpets synthesized, mainly realised by SEM and TEM observations and on the other hand by plasma diagnostics as mass spectrometry. This study has especially allowed better understanding the growth mechanism of MWCNTs and the advantages and limitations of our ECR-PECVD process (Electron Cyclotron Resonance – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Different applications of our CNTs were explored in the frame of this thesis work. First a study was carried out on the use of CNTs as interconnection in replacement of copper for microelectronic application (ANR "Nanoréseaux"). A second study was done on the use of MWCNTs as transducers for the realisation of electrochemical biosensors (Region Project "Biocap'Loire"). A third study was carried out for the development of nanocomposites materials with exceptional thermal conductivity. In fact, MWCNTs coated with aluminium nitride (AlN) were synthesized and characterized in order to be used for the thermal management of microelectronic devices (ANR "Nanothermic"). Finally the synthesis of boron nitride nanotubes (BNNTs) by our process was investigated and has mainly allowed identifying the limits and possible improvement ways of our process for the synthesis of BNNTs.

Keywords: Carbon nanotube, boron nitride nanotube, catalyst nanoparticle, PECVD, electrochemistry, electronic application, thermal application.