UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Sciences Physiques

Formation Doctorale : Matériaux

Ecole Doctorale : Information, Structures, Système

ETUDE DES MECANISMES DE CROISSANCE DES NANOTUBES DE CARBONE MONOFEUILLETS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN IN SITU

par

Matthieu PICHER

Présentée et soutenue publiquement le 13 juillet 2010 devant le jury composé de :

Christophe Bichara	Directeur de Recherche, CINaM, Marseille	Rapporteur
Emmanuel Flahaut	Chargé de Recherche CIRIMAT-LCMIE, Toulouse	Rapporteur
Annick Loiseau	Directeur de Recherche, ONERA, Châtillon	Examinateur
Catherine Journet	Maître de Conférences, Université Lyon I	Examinateur
Jean-Louis Sauvajol	Directeur de Recherche, LCVN, Montpellier	Examinateur
Raul Arenal	Chargé de Recherche, ONERA, Châtillon	Invité
Eric Anglaret	Professeur, Université Montpellier II	Directeur de thèse
Vincent Jourdain	Maître de Conférences, Université Montpellier II	Co-directeur de thèse

Table des matières

Introduction…….....*1*

Chapitre 1 « Etat de l'art »……... *3*

1. Les nanotubes de carbone……. 4
1.1. Structure……4
1.2. Propriétés des nanotubes de carbone……. 6

2. Méthodes de synthèse……... 12
2.1. Méthodes de synthèse à haute température……...12
2.2. Méthodes de synthèse à moyenne température……14
2.3. Méthodes de synthèse à basse température……...18

3. Mécanisme de croissance……..19
3.1. Activation/Nucléation……...21
3.2. Origines de la désactivation……..26
3.3. Quels processus déterminent la structure chirale.....32
3.4. Mécanisme général et questions ouvertes……38

Chapitre 2 « Matériels et méthodes»…….. *51*

1. Propriétés vibrationnelles et spectroscopie Raman……...53
2. Dispositif et protocole de mesures Raman *in situ*……. 59
2.1. Présentation du microréacteur CVD à fenêtres optiques…….. 59
2.2. Choix stratégiques……61
2.3. Protocole d'acquisition des données cinétiques……69

Chapitre 3 « Limites du domaine de croissance et processus associés » ……..… *79*

1. Introduction : le domaine de croissance…… 80
2. Limite basse temperature……81
3. Limite basse pression……84
4. Limite haute température - haute pression…… 86
5. Limite qualitative basse température - haute pression……..87
6. Conclusion…… 89

Chapitre 4 *« Cinétiques de croissance et de désactivation »* **……..... *93***

1. Couple référence éthanol-nickel…….....95
1.1. Evolutions comparées de ν et τ.....95
1.2. Comparaison des données à un modèle cinétique simple……... 100
1.3. Conclusion…….. 108
2. Autres précurseurs combinés au nickel…… 109
2.1. Introduction……109
2.2. Evolutions de ν et τ en fonction de la température…….110
2.3. Conclusion partielle…… 115
3. Catalyseur cobalt…… 117
3.1. Couple cobalt-éthanol……. 117
3.2. Autres précurseurs combinés au cobalt…….. 120
3.3. Conclusion partielle…… 124
4. Systèmes catalytiques inactifs ou faiblement actifs……..125
4.1. Couple cobalt-éthylène……... 125
4.2. Catalyseurs inactifs……. 127
5. Résumé et discussion…….. 130

Chapitre 5 *« Défauts et espèces carbonées désordonnées »* **……..... *133***

1. Couple référence éthanol-nickel…… 134
1.1. Introduction……134
1.2. Evolution du rapport G/D en fonction de la pression partielle d'éthanol……... 137
1.3. Evolution du rapport G/D en fonction de la température……141
1.4. Caractérisation structurale par microscopie électronique en transmission……. 143
1.5. Discussion……... 144
2. Autres précurseurs utilisés en combinaison avec le nickel…… 147
2.1. Evolution du rapport G/D en fonction de la température……147
2.2. Evolution des caractéristiques de la bande D en fonction de la température……..150
2.3. Energies d'activations et processus associés…….. 151
2.4. Conclusion sur le catalyseur nickel……152
3. Précurseurs utilisés en combinaison avec le cobalt……..153
3.1. Couple cobalt-éthanol……. 153
3.2. Couple cobalt-méthane……... 155
3.3. Couple cobalt éthylène……158
3.4. Couple cobalt acétylène…….. 159
3.5. Conclusion sur le catalyseur cobalt……163
4. Résumé et discussions……...…….. 163
4.1. Discussion à propos des énergies d'activation mesurées lors de l'étude cinétique…….. 165

Chapitre 6 *« Origines de la sélectivité structurale »* **……...*169***

1. Evolution des RBM en fonction des conditions de croissance…….... 171
1.1. Tous les couples catalyseur-précurseur……...…171
1.2. Couple référence nickel-éthanol……...….. 172
1.3. Présentation des expériences en deux étapes……..…. 178
2. Identification des processus impliqués dans la sélectivité en diamètre……..180
2.1. Domaine basse température - haute pression……..180
2.2. Domaine basse température haute pression…… 184
2.3. Expériences complémentaires à haute température…… 189
3. Discussion…….191

Conclusion……..... 195

Introduction

D'un point de vue scientifique, l'entrée dans le 21ème siècle a été marquée par l'avènement des nanosciences et des nanotechnologies. *Nano* est un mot d'origine grec signifiant « très petit » et qui est utilisé pour représenter le milliardième de l'unité de base. Les nanosciences portent sur les objets dont au moins une dimension caractéristique est de l'ordre du milliardième de mètre. A cette échelle, les propriétés physiques et chimiques varient fortement avec la structure, la taille et la forme des objets, au contraire de leurs équivalents macroscopiques. Les nanotubes de carbone, matériaux emblématiques de cette révolution annoncée, offrent deux perspectives particulièrement enthousiasmantes. Tout d'abord, l'incroyable versatilité de leurs propriétés en fonction de leur structure et de leurs dimensions en font des objets d'étude fondamentale uniques et originaux pour l'exploration du monde du très petit. D'autre part, leurs propriétés physiques exceptionnelles en termes de résistance mécanique, de conductivité électrique et thermique ou encore de propriétés optiques laissent entrevoir de nombreuses perspectives d'applications industrielles. Malgré ces perspectives prometteuses, de nombreuses difficultés demeurent, en particulier pour contrôler la fabrication de ces nanoobjets et empêchent encore les rêves germés à l'intérieur des esprits scientifiques de rejoindre la réalité.

Si des méthodes de production de masse ont bel et bien vu le jour ces dernières années, de nombreuses zones d'ombre persistent dans la compréhension des mécanismes de croissance. Pour tirer pleinement profit des potentialités des nanotubes de carbone, il est nécessaire de progresser significativement dans la compréhension des phénomènes contrôlant le rendement de synthèse, la pureté des échantillons, la qualité cristalline, la longueur ou encore la chiralité des nanotubes.

Ce manuscrit, comme son titre l'indique, est consacré à l'étude du mécanisme de croissance des nanotubes de carbone monofeuillets par spectroscopie Raman *in situ*. De par sa facilité de mise en œuvre et la quantité d'informations structurales fournies, la spectroscopie Raman est une technique puissante de caractérisation des nanotubes de carbone. Combinée à une approche *in situ*, elle permet d'envisager de corréler informations cinétiques et structurales.

Ce manuscrit est composé de six chapitres.

Le premier d'entre eux consiste en une revue bibliographique sur les nanotubes de carbone. Après avoir présenté leur structure, nous décrirons leurs propriétés et les principales méthodes de synthèse. Le cœur de ce chapitre sera ensuite consacré à dresser un état de l'art des mécanismes de croissance.

Le deuxième chapitre est consacré à la description technique du matériel et des méthodes utilisés au cours de cette thèse. Dans un premier temps, la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone sera explicitée. S'en suivra une description du dispositif et de la méthodologie de mesure, depuis la préparation des échantillons jusqu'à l'acquisition et le traitement du signal.

Le troisième chapitre s'attache à mettre en évidence les limites en température et en pression –les deux principaux paramètres de synthèse- du domaine de croissance des nanotubes de carbone monofeuillets. Les résultats des différentes expériences destinées à identifier les processus impliqués dans chacune des limites seront présentés. Enfin, un diagramme récapitulant les observations expérimentales et les interprétations proposées sera discuté.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la cinétique de croissance des nanotubes. Les données expérimentales seront comparées d'un point de vue qualitatif et quantitatif avec le modèle cinétique le plus utilisé à l'heure actuelle pour l'interprétation des cinétiques de croissance des nanotubes -modèle de Puretzky- . Dans un premier temps, nous mettrons en évidence les convergences existantes entre ce modèle théorique et nos mesures. Dans un deuxième temps, les divergences constatées seront analysées puis discutées.

Le cinquième chapitre s'intéresse à la qualité cristalline des nanotubes et à la coproduction d'espèces secondaires désordonnées lors des synthèses. Pour ce faire, nous nous sommes focalisés sur une zone particulière du spectre Raman, caractéristique des défauts structuraux présents dans les structures carbonées. Nous décrirons l'évolution de cette partie du spectre Raman en fonction des différents paramètres de croissance puis proposerons une interprétation permettant d'expliquer les résultats observés.

Le sixième et dernier chapitre se penche sur l'origine de la sélectivité chirale au cours de la croissance. Pour cela, on décrira d'abord la relation existant entre diamètre des nanotubes formés et conditions de croissance puis nous présenterons les résultats de diverses expériences spécialement conçues pour déterminer la nature des processus à l'origine de la sélectivité en diamètre.

Chapitre 1

« Etat de l’art »

1. Les nanotubes de carbone

1.1. Structure

Un nanotube de carbone monofeuillet, dans le cas où il est exempt de défauts, peut être défini comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et refermé, formant ainsi un cylindre constitué uniquement d'atomes de carbone. Ce cylindre est fermé à chacune de ses extrémités par une calotte contenant des cycles pentagonaux, semblable à un demi-fullerène *(Figure 1.1)*. Dans un nanotube comme dans un feuillet de graphène, chaque atome est lié à ses trois voisins par des liaisons d'hybridation sp^2. C'est la versatilité d'hybridation des atomes de carbone qui permet à la structure graphénique d'admettre une certaine courbure au niveau des calottes. Ainsi, en introduisant une certaine proportion de caractère sp^3 dans le réseau, il est possible d'engendrer la création de cycles à cinq ou à sept induisant une déclinaison de ± 60° et offrant ainsi la possibilité de former des nanostructures fermées présentant une forte courbure.

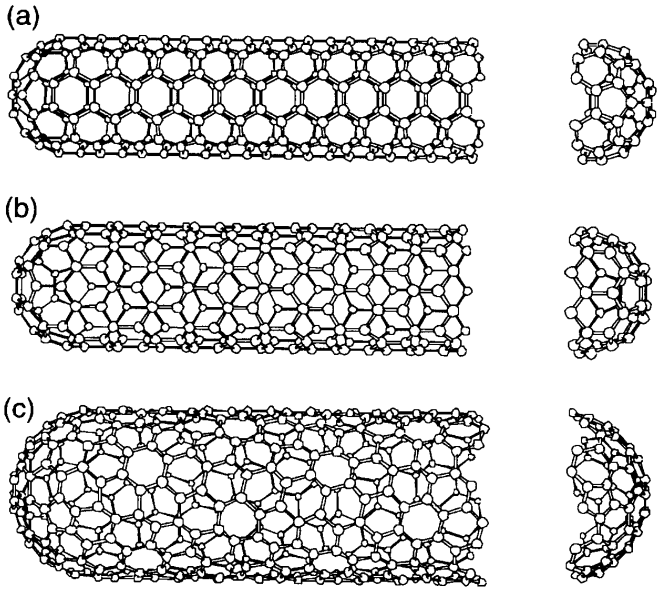

Figure 1.1. *Structure des nanotubes de carbone monofeuillets :(a) nanotube chaise, (b) nanotube zigzag, (c) nanotube chiral, d'après [1].*

En 1991, Sumio Iijima fut le premier à mettre en évidence les nanotubes de carbone au cours d'expériences de sublimation de graphite et à déterminer leur structure [2]. Il s'agissait de nanotubes multifeuillets *(multi-walled carbon nanotube – MWNT)*, c'est-à-dire constitués de plusieurs nanotubes monofeuillets imbriqués les uns dans les autres à la manière de poupées

russes et séparés d'une distance d'environ 0,34 nm (distance de Van der Waals proche de celle observée dans le graphite). Leurs diamètres allaient de 4 à 30 nm pour des longueurs atteignant 1 µm. Par la suite, Bethune et Iijima [3] remarquèrent séparément qu'en ajoutant une faible quantité de métal (Fe, Co, Ni) pendant la synthèse, on pouvait obtenir des nanotubes monofeuillets, constitués d'une seule paroi *(single-walled carbon nanotube – SWNT).*

Trois paramètres permettent de décrire totalement la structure du nanotube: le rayon r du tube, la longueur du cylindre et l'angle de chiralité θ qui détermine l'orientation du feuillet de graphène par rapport à l'axe du nanotube. Si θ vaut zéro, le nanotube est appelé nanotube "zigzag"; si θ vaut 30°, le nanotube prend le nom de nanotube "chaise". Ces deux types de nanotubes sont achiraux *(Figure 1.1)*. Les différents types de nanotubes sont en général décrits par un couple d'entiers (n, m), appelés indices d'Hamada, du nom de celui qui les introduisit pour la première fois en 1992 [4-6] (*Figure 1.2)*. Ces indices correspondent aux translations des deux vecteurs unitaires $\mathbf{a_1}$ et $\mathbf{a_2}$ du réseau de Bravais du plan de graphène nécessaires pour décrire une circonférence entière du cylindre. Ils décrivent à la fois le diamètre et l'angle de chiralité du nanotube. Les nanotubes « zigzag » sont ainsi indexés (n,0) et les nanotubes « chaise » (n,n).

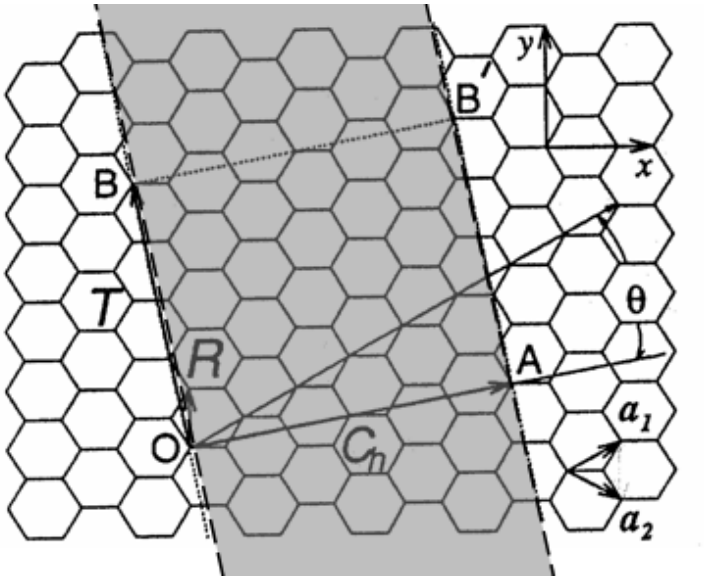

Figure 1.2. *Représentation du repère formé dans le réseau du plan de graphène par les deux vecteurs* $\boldsymbol{a_1}$ *et* $\boldsymbol{a_2}$ *et du vecteur* $\boldsymbol{C_h} = n.\boldsymbol{a_1} + m.\boldsymbol{a_2}$ *qui définit les indices de Hamada, d'après [7]*

1.2. Propriétés des nanotubes de carbone

Dès la découverte des nanotubes, de nombreuses études théoriques ont prédit des propriétés mécaniques, électroniques et chimiques exceptionnelles du fait de leur structure si particulière [4, 8-11]. Le parfait alignement du réseau le long de l'axe du tube donne aux nanotubes les propriétés du plan de graphène telles qu'une grande conductivité thermique et une excellente résistance mécanique, mais aussi des propriétés plus inhabituelles à l'échelle macroscopique telles qu'une structure électronique dépendant du diamètre et de l'angle de chiralité du tube. De manière générale, les effets de confinement qui résultent de cette structure quasi-unidimensionnelle font du nanotube un objet d'étude fondamentale unique et original.

1.2.1. Propriétés électroniques

Dès le début des recherches sur les nanotubes, les théoriciens s'attendaient à des propriétés électroniques inhabituelles du fait de leur double appartenance au monde macroscopique (par leur longueur) et au monde quantique (par leur diamètre). En 1992, Hamada *et al.* rapportaient des calculs montrant que les nanotubes étaient des conducteurs unidimensionnels pouvant supporter des densités de courant largement supérieures à celles des conducteurs traditionnels tel que le cuivre [4]. Plus précisément, le comportement électrique d'un nanotube de carbone monofeuillet dépend de son diamètre et de sa chiralité. Les nanotubes d'indices (n,m) avec (n-m) multiple de trois sont tous métalliques (un tiers des nanotubes), les autres sont semi-conducteurs (les deux tiers restant) [12]. Tous les nanotubes chaise sont donc métalliques alors que seul un nanotube zigzag sur trois est métallique (*figure 1.3*). Par ailleurs, pour un nanotube semi-conducteur, la largeur de la bande interdite diminue lorsque le diamètre augmente [13, 14]. Quand la courbure du nanotube devient très faible et donc le diamètre très grand, les propriétés électroniques des nanotubes tendent vers celles du plan de graphène.

Des applications sont envisagées en nanoélectronique à la fois en tant que fil conducteur moléculaire mais aussi en tant que composant électronique actif. La dépendance des propriétés de transport à l'environnement associée à la possibilité de fonctionnaliser leur surface permet également d'envisager la création de détecteurs chimiques ou biologiques spécifiques et ultrasensibles [15, 16].

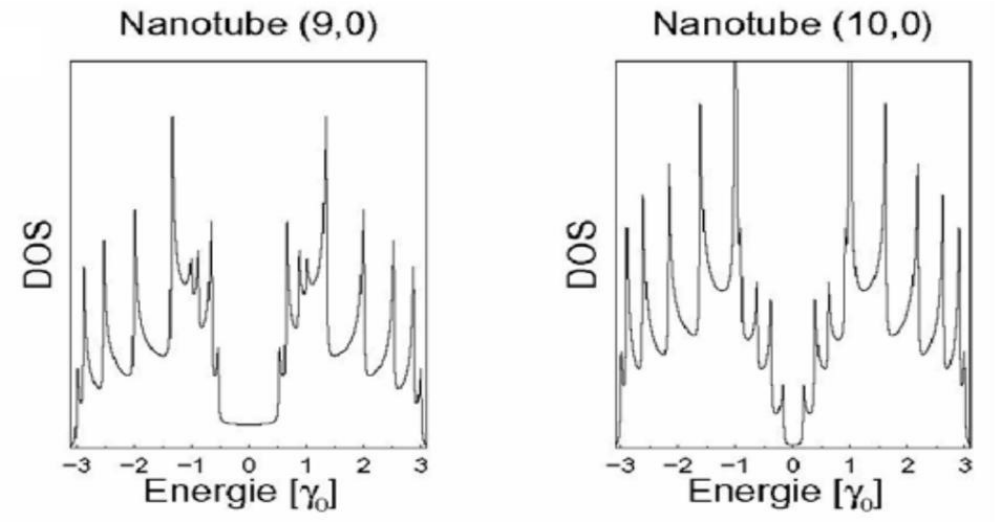

Figure 1.3. *Densité d'états électroniques d'un nanotube métallique (à gauche) et d'un nanotube semi-conducteur (à droite). Dans le cas d'un nanotube semi-conducteur, la densité d'états électroniques au niveau de Fermi (γ_0=0) est nulle. D'après J.C. Charlier [17].*

1.2.2. Propriétés optiques

En première approche, les propriétés optiques des nanotubes de carbone découlent directement de leur structure électronique. La structure électronique d'un nanotube de carbone est différente de la structure électronique d'un solide macroscopique caractérisé par une bande de valence et une bande de conduction. Dans le cas des nanotubes, la structure électronique est caractérisée par la présence de maxima discrets de densité d'états électroniques, appelés *singularités de Van Hove (figure 1.3).* Cette particularité est associée au caractère unidimensionnel de leur structure qui engendre des effets de confinement quantique . A partir de la densité d'états, il est possible de calculer le pseudo-gap qui existe entre chaque paire de singularités de Van Hove. Ces valeurs correspondent en première approximation aux transitions optiques possibles (AOT) pour l'émission ou l'absorption d'un photon (on sait aujourd'hui que les transitions optiques mettent en jeu des états excitoniques avec une énergie de liaison des excitons, paires électron-trou liées, de quelques centaines de meV [18, 19]). La structure électronique dépendant directement de la chiralité du nanotube, chaque nanotube (n,m) est caractérisé par des propriétés d'absorption et d'émission optiques spécifiques. Les énergies de transitions en fonction des diamètres des nanotubes sont répertoriées dans des diagrammes dits de Kataura [20] (*figure 1.4*). Il est important de souligner que ces énergies de transitions dépendent de l'environnement du nanotube : chaque environnement correspond à un diagramme de Kataura spécifique. A partir de la figure 1.4, on note trois points importants.

Premièrement, on observe que les énergies d'absorption/émission varient de manière discrète avec la chiralité du nanotube. Deuxièmement, on observe que ces énergies sont regroupées en branches suivant la nature métallique ou semi-conductrice du nanotube. Les branches sont bien séparées, en particulier à basse énergie et petit diamètre. Enfin, on relève que les énergies de transition augmentent lorsque le diamètre du nanotube diminue.

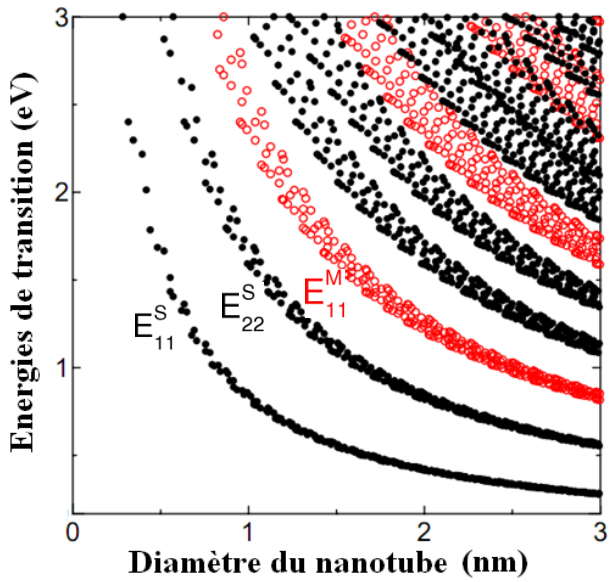

Figure 1.4. *Exemple de diagramme de Kataura : transitions optiques possibles calculées en fonction du diamètre pour les nanotubes monofeuillets. Les cercles noirs correspondent aux nanotubes semi-condurcteurs, les cercles rouges aux nanotubes métalliques, d'après [20].*

Les nanotubes semi-conducteurs donnent lieu à un phénomène de photoluminescence (PL) ou fluorescence. Le processus de PL se décrit en trois étapes (*figure 1.5*) : a) absorption d'un photon d'énergie E_{11}, E_{22}, E_{33}… (correspondant aux différences d'énergies entre les premières, deuxièmes, troisièmes paires de singularités de Van Hove) entrainant le passage d'un électron d'un état initial v2 à un état excité c2 et la création d'un trou sur v2, b) Désexcitation non-radiative de l'électron et du trou vers le gap (niveau excité d'énergie minimale) et formation d'un exciton, c) recombinaison de l'exciton accompagnée de l'émission d'un photon. Lors de ce processus radiatif, l'énergie du gap optique n'est pas proportionnelle à celle du gap électronique : elle est égale au gap électronique moins l'énergie de liaison de l'exciton.

Les SWNT métalliques ayant une densité d'états électroniques non nulle au niveau de Fermi, ils ne fluorescent pas. Les nanotubes semi-conducteurs fluorescent dans le proche infrarouge

entre 800 nm et 2500 nm. Cette région spectrale est requise pour des applications en imagerie biologique ou dans les télécommunications par fibre optique. Les propriétés de PL ont été mises en évidence par O'connell *et al* [21] en 2002 pour des dispersions de nanotubes individualisés. Il est à souligner que la PL est désactivée en cas de contacts entre nanotubes métalliques et semi-conducteurs. L'excitation de photoluminescence représente aujourd'hui la méthode la plus puissante de caractérisation structurale des SWNT grâce au procédé mis en place par Bachilo *et al* [22] et qui permet de caractériser la distribution chirale d'un échantillon massif (*figure 1.6.*).

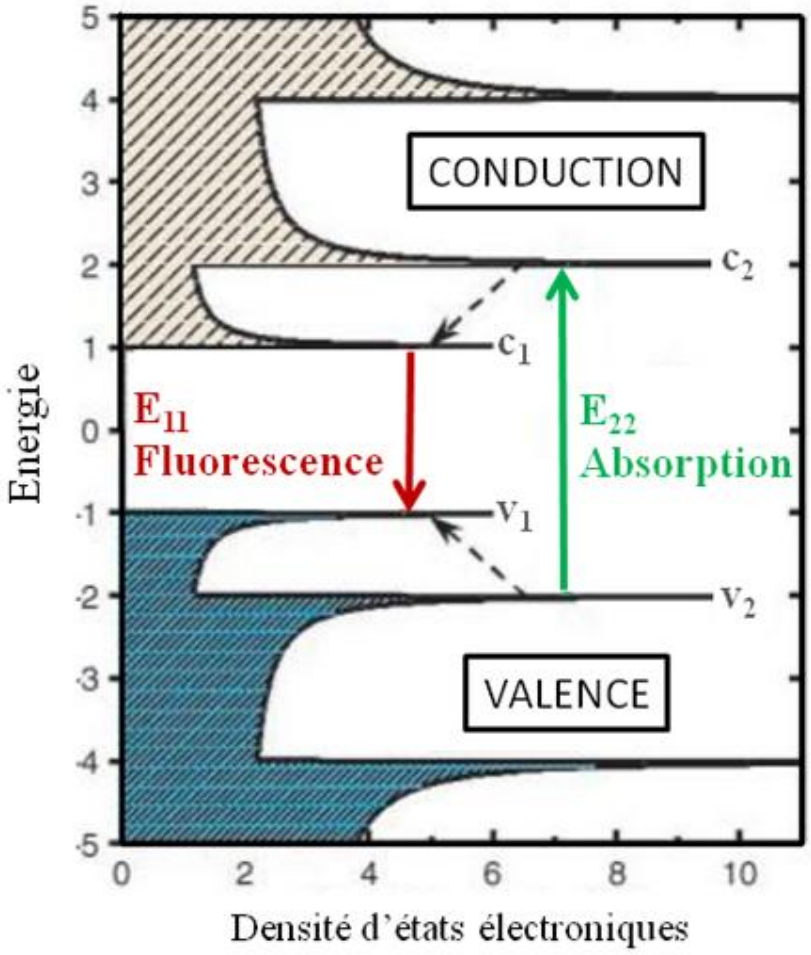

Figure 1.5. *Représentation du processus de photoluminescence pour un SWNT semi-conducteur à partir du schéma de la densité d'états électroniques. Les flèches en ligne continue décrivent les processus d'absorption/émission d'un photon, tandis que les flèches en pointillé décrivent les processus de relaxation non-radiatifs. D'après[22].*

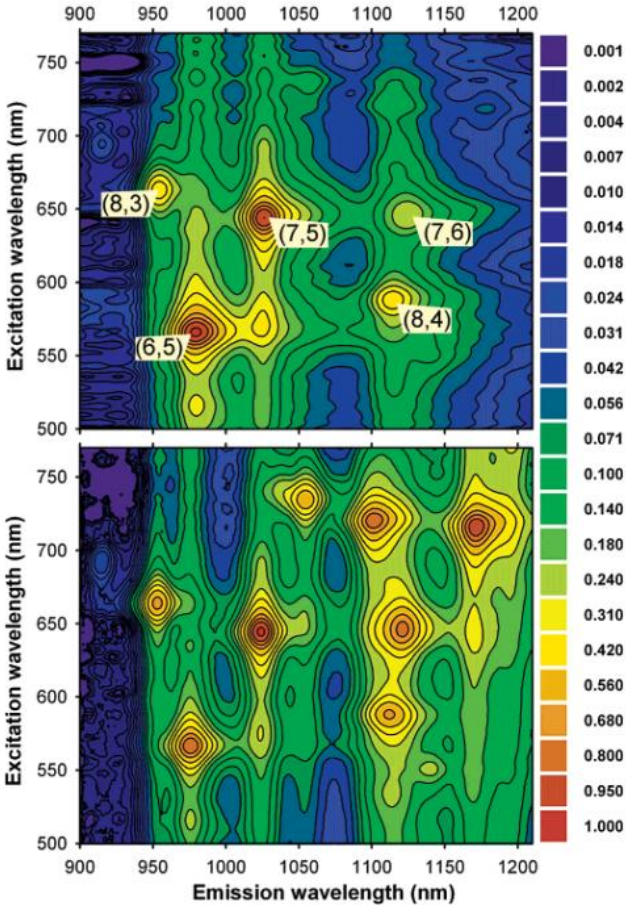

Figure 1.6. *Exemple de spectres d'excitation de photoluminescence montrant l'évolution en distribution chirale selon la pression de synthèse, d'après [23].*

1.2.3. Propriétés mécaniques

La première application envisagée pour les nanotubes de carbone a été dans le domaine du renfort de matériaux. Les nanotubes de carbone sont plus légers que les matériaux de renfort traditionnels et des études théoriques [9, 11, 24] leur prédisent des propriétés mécaniques exceptionnelles : étant donné que la liaison covalente C-C du graphène est l'une des plus fortes de la nature, les propriétés mécaniques axiale d'un nanotube devraient égaler celle des matériaux actuels les plus résistants. Les premières études théoriques à ce sujet prévoient des valeurs du module d'Young pour un nanotube monofeuillet de l'ordre de 1 TPa [25, 26]. Ces prédictions sont en bon accord avec les valeurs trouvées expérimentalement [27]. La réponse mécanique des nanotubes est également différente des autres espèces graphitiques du fait de leur structure creuse : ils peuvent supporter des déformations extrêmes en tension (40%) sans montrer de signes de déformations plastiques ou de rupture de liaisons. Une extension plastique de 280% à 2000°C a également été reportée par J.Y.Huang et collaborateurs [28].

Légers, flexibles et résistants, les nanotubes de carbone pourraient devenir d'excellents matériaux de renfort à condition d'être capable de produire en masse des nanotubes très longs, de bonne qualité (pureté et cristallinité) et de maîtriser les problèmes d'interface ce qui n'est pas encore le cas aujourd'hui.

1.2.4. Propriétés thermiques

En 1999, Hone et al. [29, 30] ont montré que la conductivité thermique d'un fagot de nanotubes pouvait varier entre 1800 et 6000 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à température ambiante. Des mesures similaires ont depuis été réalisées sur des nanotubes individuels et isolés et ont montré que la conductivité des MWNT à température ambiante pour un diamètre de 10 nm (2000 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [31]) est moins élevée que celle des SWNT (3500 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [32]). Ces valeurs sont supérieures à celles des meilleurs conducteurs thermiques connus, comme le diamant par exemple (autour de 1000 $W.m^{-1}.K^{-1}$). De tels résultats pourraient conduire au développement de composites à la conduction thermique améliorée ou à des systèmes microscopiques de mesure ou de régulation de température. Cependant, la mise en forme de tels matériaux demeure insuffisamment maîtrisée et les valeurs de conductivité thermique obtenues sur des fibres de SWNT alignés souffrent encore de la trop courte longueur des nanotubes, de la mauvaise qualité de leurs jonctions et de la porosité du matériau [33].

1.2.5. Propriétés chimiques

Les nanotubes de carbone ont d'abord été supposés chimiquement inertes du fait que leur seule surface exposée est le plan de graphène connu pour sa très faible réactivité. Des essais d'oxydation ont ensuite montré que les extrémités des tubes étaient plus réactives que les côtés et pouvaient être sélectivement ouvertes [34]. La présence de défauts pentagonaux ainsi que la courbure supplémentaire associée sont responsables de la plus grande réactivité des nanotubes et en particulier de leurs extrémités. Ainsi, les fonctions carboxyles générées par une simple oxydation par de l'acide nitrique ou du peroxyde d'hydrogène en milieu acide constituent des sites d'addition pour le greffage de nouvelles fonctions [35, 36]. Il est également possible de fonctionnaliser les nanotubes de façon non-covalente, en utilisant des molécules de la famille des pyrènes possédant plusieurs cycles aromatiques accolés et s'adsorbant de manière stable sur la paroi du nanotube [37, 38]. Ce procédé plus doux présente l'avantage d'une moindre modification de la structure et des propriétés des nanotubes. Ainsi, le greffage de fonctions chimiques ou biologiques sur les nanotubes permet d'envisager un meilleur contrôle de leur solubilité, de leur réactivité ainsi que la création de

nanodétecteurs spécifiques [39, 40]. Enfin, les nanotubes de carbone ont une caractéristique supplémentaire : le canal vide, droit et unidimensionnel en leur centre. De part la grande polarisabilité des nanotubes [41], cette cavité constitue un environnement unique pour étudier la réactivité chimique, offrant en outre un grand potentiel de stabilisation et de confinement spatial avec une taille de pore contrôlable.

2. Méthodes de synthèse

Il existe un nombre important de procédés permettant l'obtention de nanotubes de carbone. Ces procédés ont tous en commun de faire intervenir trois ingrédients essentiels : i) une source de carbone, ii) des nanoparticules de catalyseur, iii) un apport énergétique. La grande variété de méthodes de synthèse tient au fait que chacun des trois ingrédients peut être apporté de diverses façons.

2.1. Méthodes de synthèse à haute température

Ainsi, le carbone peut être apporté sous forme solide, liquide ou gazeuse. Dans le cas, d'un apport sous forme solide, on parlera de méthodes dites « haute température » car celles-ci font intervenir la sublimation du graphite qui ne se produit qu'à partir de 3200°C. Cette voie de synthèse consiste à sublimer les atomes de carbone du graphite puis à permettre leur condensation rapide en présence de catalyseur, dans une enceinte où règne un fort gradient de température. Les différentes méthodes utilisant ce principe se distinguent les unes des autres par le procédé de sublimation du graphite :

- **Arc électrique :** Les synthèses sont réalisées dans une enceinte remplie d'un gaz inerte (hélium ou argon). On impose une différence de potentiel entre deux électrodes de graphite généralement refroidies à l'eau qui sont ensuite approchées progressivement jusqu'à ce que la distance soit assez faible pour qu'un arc électrique se déclenche – phénomène de claquage- *(Figure 1.7).* L'anode est alors progressivement vaporisée avec création d'un plasma dans la zone inter-électrodes où les températures maximales peuvent aller jusqu'à 6000°C.

  En 1990, Krätschmer et Huffman utilisèrent cette technique pour produire des fullerènes [42]. C'est au cours de l'examen de molécules de fullerènes produites par arc électrique qu'Iijima mit pour la première fois en évidence les nanotubes de carbone [2]. En 1997 à

l'Université Montpellier II, Catherine Journet *et al.* réalisèrent pour la première fois la synthèse à grande échelle des nanotubes monofeuillets par cette technique grâce à l'ajout d'une faible quantité d'yttrium au catalyseur [43]. Ce procédé simple et peu onéreux est facile à mettre en œuvre mais la complexité des processus qui rentrent en jeu ainsi que le faible nombre de paramètres expérimentaux ajustables (différence de potentiel, natures et concentrations en catalyseur dans le graphite) en rendent le contrôle délicat.

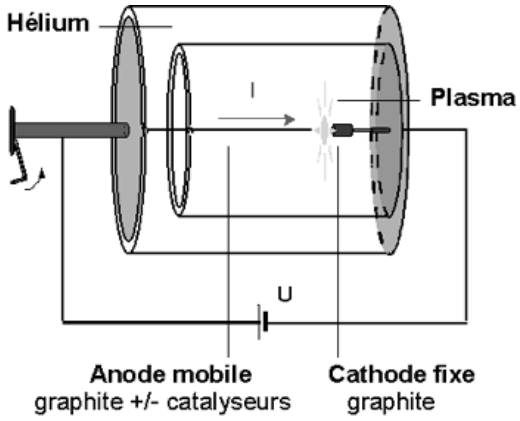

Figure 1.7. *Schéma du dispositif de l'arc électrique*

- **Ablation laser :** C'est en voulant recréer les conditions de formation des poussières interstellaires autour des étoiles que Kroto et Smalley [44] sublimèrent pour la première fois du graphite à l'aide d'un faisceau laser à impulsions, conduisant ainsi à la découverte des fullerènes. Depuis, cette technique est toujours utilisée, non seulement pour produire des fullerènes mais également des nanotubes de carbone.

  Une pastille de graphite est disposée au milieu d'un tube en quartz lui-même placé dans un four à température contrôlée [45, 46]. Après avoir évacué l'air du tube en quartz, la température du four est amenée à 1000-1200°C et le tube est rempli avec un flux de gaz inerte. Un faisceau laser, focalisé sur la pastille, vaporise le graphite en balayant sa surface de manière à maintenir une face plane et uniforme. Les espèces carbonées produites par la sublimation du graphite sont entraînées par le flux de gaz, se condensent en phase gaz puis sur un collecteur en cuivre refroidi.

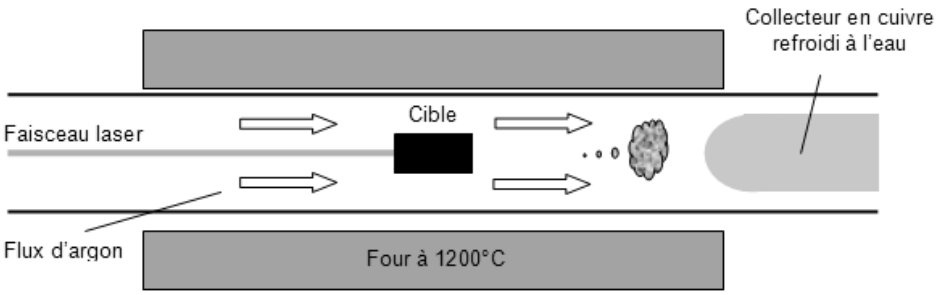

Figure 1.8. *Schéma du dispositif d'ablation laser*

L'intérêt d'une telle méthode est qu'elle se prête bien à la réalisation de diagnostics et d'observations *in situ* lors de la croissance des nanotubes. De telles études permettant la collecte d'un grand nombre d'informations ont par exemple été réalisées dans le groupe de D.B. Geohegan [47] et en France au LPS de l'ONERA à Châtillon [48]).

Ces deux méthodes « haute température » permettent d'obtenir des nanotubes multifeuillet dans le cas d'une cible ou d'une anode en graphite pur. Si on incorpore des métaux (fer, molybdène, cobalt, nickel, yttrium…) en faible quantité, on donne naissance à des tubes monofeuillets de très bonne qualité cristalline. Cependant, dans les deux cas, des co-produits carbonés sont également formés tels que des fullerènes, des suies (hydrocarbures et aromatiques) et du carbone amorphe. Le matériau obtenu contient également des traces de catalyseur métallique. Pour séparer les nanotubes de ces impuretés, plusieurs étapes de purification (centrifugation, traitement acide, oxydation, recuit sous vide…), dont certaines risquent d'endommager leur structure, peuvent être nécessaires suivant les applications visées. Ce type de synthèse est aujourd'hui quasiment abandonné principalement à cause du manque de contrôle sur les conditions de croissance (taille des particules, température, apport en carbone) et la grande diversité des produits qui en découle.

2.2. Méthodes de synthèse à moyenne température

La formation de filaments de carbone par décomposition catalytique d'un hydrocarbure en phase vapeur (ou CCVD pour *Catalytic Chemical Vapor Deposition*) sur des surfaces métalliques à des températures de l'ordre de 600-1200°C est connue depuis de nombreuses années [49]. Cependant, rien ne prouvait que cette méthode pouvait être utilisée pour

synthétiser des nanotubes de carbone jusqu'à ce que Yacamàn y parvienne en 1993 [50]. C'est aussi la seule voie de synthèse permettant la production de nanotubes parfaitement individuels. On distingue deux principaux modes de synthèse CCVD :

- **Les méthodes de synthèse avec catalyseurs formés *in situ* en phase gaz**

  Dans ce type de synthèse, un précurseur gazeux du catalyseur métallique est introduit dans le réacteur et les particules catalytiques sont formées *in situ* en phase gaz. Le précurseur de particules de catalyseur peut être sous forme de vapeur de composés organométalliques liquides ou solides, ou bien dissous dans un solvant organique qui servira également de précurseur carboné (aérosols de benzène, n-hexane, xylène, toluène [51]...). Cette méthode est utilisée pour une production en masse grâce au procédé HiPCO [52] qui emploie le pentacarbonyle de fer $Fe(CO)_5$ comme précurseur des particules de catalyseur, le monoxyde de carbone comme précurseur carboné, à une pression de 1 à 10 atm et à une température de 800 à 1200°C.

- **Les méthodes de synthèse avec catalyseurs supportés**

  Dans ce cas, le catalyseur est déposé sur un support choisi pour son inertie chimique. Un flux gazeux de précurseur carboné, classiquement des hydrocarbures (méthane[53], éthylène[54], l'acétylène[55]...) dilué dans un gaz vecteur (azote, hélium ou argon) est utlisé à des températures entre 500 et 1000°C *(Figure 1.9.*) et à des pressions totales allant de quelques Pa à la pression atmosphérique. Les particules métalliques catalysent la décomposition du précurseur carboné et la formation des nanotubes. La nature et la taille des particules de catalyseur sont deux éléments clef qui influence fortement l'organisation, la qualité et la quantité des nanotubes synthétisées. Jusqu'à récemment, les catalyseurs les plus utilisés étaient les métaux de transition Ni, Fe, Co. Cependant, il est possible de faire croître des nanotubes à partir d'une grande variété de métaux, y compris des métaux nobles [56, 57]. Il a même été rapporté récemment que des nanoparticules métalloïdes de semi-conducteurs du type germanium ou silicium pouvaient être utilisées [58-60]. Le catalyseur peut être déposé par *i)* dépôt à partir de suspensions de nanoparticules [61], *ii)* dépôt d'une couche mince par pulvérisation cathodique [59] ou évaporation sous vide [57] ou *iii)* par imprégnation par une solution de sel métallique ou d'un composé organométallique [62, 63]. Dans les deux derniers cas, les conditions de décomposition du précurseur et de démouillage de la couche pendant le prétraitement influenceront la formation des particules de catalyseur. Les substrats les plus couramment utilisés sont le

silicium oxydé en surface, la silice pure, l'alumine, le quartz, les zéolithes et l'oxyde de magnésium.

De manière générale, à trop basse température, le précurseur n'est pas décomposé par le catalyseur ; à température trop élevée, le précurseur s'auto-dissocie ou « craque » en phase gaz (autopyrolyse) avec formation de carbone amorphe et de dihydrogène et de nombreux autres composés dont la nature dépend du précurseur et des conditions. L'addition d'hydrogène dans le réacteur permet alors de contrôler la réaction de craquage du précurseur gazeux en déplaçant l'équilibre réactionnel dans le sens des réactifs ($CH_4 \leftrightarrows C + 2\ H_2$ pour le méthane par exemple).

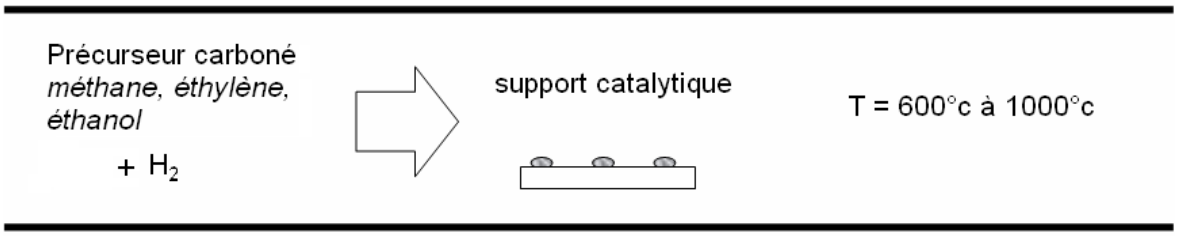

Figure 1.9. *Schéma du dispositif de synthèse CCVD*

Les nanotubes obtenus par ces méthodes présentent généralement une qualité cristalline moins bonne qu'avec les voies haute température. En revanche, ces procédés engendrent moins de d'impuretés carbonées car les conditions sont plus homogènes. La localisation du catalyseur facilite également son élimination. Il est possible d'orienter la croissance des tubes perpendiculairement au support en les synthétisant avec une grande densité. La croissance peut être localisée précisément à l'aide de motifs de catalyseur préparés par lithographie *(figure 1.10.A*). Il est également possible d'orienter les tubes selon le flux de gaz utilisé lors de la croissance *(figure 1.10.C)* [64] ou selon certaines directions cristallographiques de supports monocristallins comme le quartz *(figure 1.10.E)* [65]. Des développements récents tendent à montrer que l'ajout d'une faible quantité d'eau au flux de précurseurs hydrocarboné améliore sensiblement la vitesse de croissance, le rendement et la qualité des nanotubes [66-68]. Ainsi, ces dernières années ont vu l'émergence de l'utilisation de précurseurs carbonés et oxygénés, comme l'éthanol et le méthanol qui produisent des tubes de très haute pureté[69]. C'est grâce à la combinaison d'éthanol et d'eau que Wang *et al* détiennent depuis 2009 le très honorifique record du nanotube individuel le plus long avec plus de 18cm ! [70]*(Figure 1.10.B)*

Les procédés moyenne température permettent un bon contrôle des conditions de croissance et ainsi une amélioration de la sélectivité. Il est ainsi possible d'obtenir des échantillons fortement enrichis en tubes de faible diamètre et de chiralité proche « chaise » du type (6,5) et (7,5). Pour obtenir un tel résultat, Resasco *et al* [71] ont mis au point une méthode de synthèse baptisée « CoMoCat » qui fait appel à un catalyseur mixte contenant du cobalt en faible proportion dans une matrice de molybdène. Lors de l'introduction du précurseur carboné (monoxyde de carbone), il y a formation de carbure de molybdène avec ségrégation du cobalt. La faible taille et l'uniformité des nanoparticules de cobalt qui résultent de ce processus semblent être à l'origine de la sélectivité chirale caractérisant ce procédé.

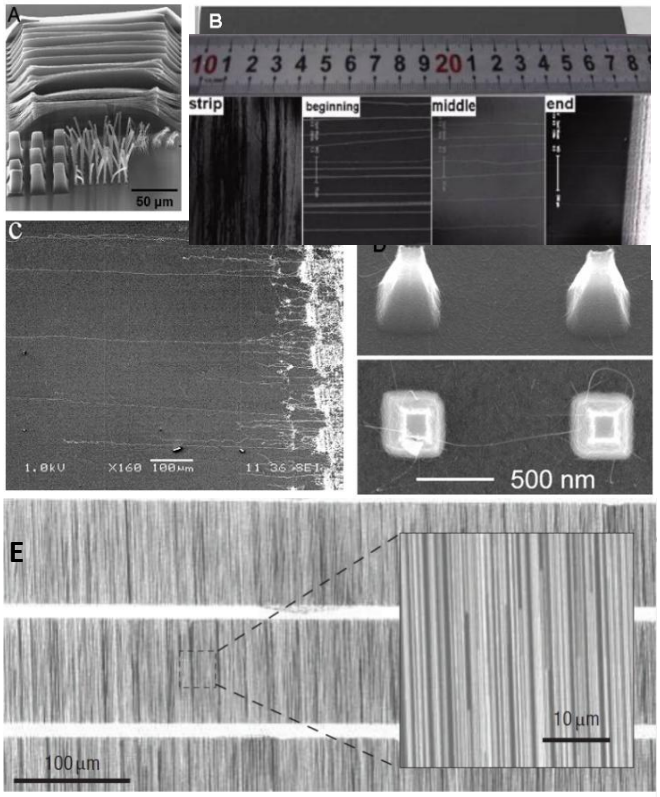

Figure 1.10. *Images MEB d'échantillons illustrant les capacités de la méthode CCVD. A : SWNTs synthétisés verticalement, la disposition du catalyseur lithographié permet la formation de tours et de feuilles de différentes largeurs (d'après [72]). B : nanotubes de longueur supérieure à 18cm (d'après [70]). C : SWNTs individuels synthétisés à partir d'îlots de catalyseur (parties blanches à droite) et orientés par le flux (d'après [73]). D : SWNTs individuels suspendus entre des plots lithographiés (d'après [74]). E: Réseau dense et parfaitement aligné de SWNTs orientés selon la direction [2110] du support en quartz (d'après [65]).*

Enfin, parmi les solutions envisagées pour améliorer le contrôle structural des nanotubes formés, les zéolithes et les silico-aluminates poreux offrent la possibilité de synthèses dites « template » (« gabarit » en français) qui consistent à confiner la croissance des tubes à l'intérieur de pores de géométrie et de diamètres contrôlés. Dans ce cas, on induit simultanément un contrôle spatial et une sélectivité en diamètre [75].

Un autre avantage des méthodes moyenne température est qu'elles peuvent être dimensionnées pour la production à grande échelle à l'instar des fibres de carbone, ce qui est difficilement envisageable pour les voies haute température. La majorité des travaux se concentrent aujourd'hui sur ce type de procédé.

2.3. Méthodes de synthèse à basse température

De nombreux efforts sont également produits à l'heure actuelle pour un abaissement des températures de synthèse, condition nécessaire à l'intégration directe de nanotubes dans des dispositifs et systèmes micro-électroniques ou optoélectroniques dont les autres composants ne résistent souvent pas à des températures élevées. Nous relevons ici deux voies de synthèses qui ont permis de substantielles avancées dans ce domaine ; elles sont inspirées des méthodes CCVD classiques mais font appel à une source d'énergie additionnelle non-thermique.

- **La CCVD assistée par plasma (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)**

  Dans ce cas, un plasma est utilisé pour dissocier le précurseur en composés plus réactifs (ions, radicaux) et permettre une synthèse à plus basse température. Le flux incident de particules chargées sur le support est un phénomène à considérer. Selon les conditions, celui-ci peut avoir un effet bénéfique (élimination du carbone désordonné) ou négatif (endommagement des nanotubes formés). Bien que la PECVD soit souvent classée dans la catégorie des procédés CVD, la composition de la phase gaz (ions, radicaux) en présence du plasma est très lointaine de celle à l'équilibre thermodynamique. De par leurs spécificités, les procédés plasmas émergent comme une alternative intéressante pour l'intégration directe de nanotubes de carbone dans des dispositifs électroniques ou, de manière générale, sensibles à la température.

- **La synthèse assistée par laser (LCVD – Laser-assisted Chemical Vapor Deposition)**
  Ici, l'énergie nécessaire à la réaction est apportée en partie ou en totalité par l'effet photo-thermique induit par un faisceau laser. L'apport énergétique est donc localisé spatialement. Le principal obstacle à la réalisation de synthèses LCVD est la conductivité thermique trop élevée des supports catalytiques ordinairement utilisés, ce qui limite drastiquement l'élévation de température. Pour pallier à ce problème, plusieurs groupes ont développé des techniques basées sur un support isolant ou isolé thermiquement. Ainsi, S. Chiashi *et al* [76] ont choisi d'utiliser des zéolithes mésoporeuses, alors que Y. Fujiwara *et al* [62] ont opté pour des nanoparticules d'alumine. Une autre possibilité est de jouer sur l'absorption sélective d'une longueur d'onde par les nanoparticules catalytiques grâce à l'effet de plasmon de surface comme l'ont montré David A. Boyd *et al* [77]. La méthode LCVD présente l'avantage d'un échauffement très local (de l'ordre de la taille du faisceau laser sur la surface) ce qui permet d'envisager des synthèses localisées de nanotubes [78]. Elle présente l'inconvénient d'un chauffage non-uniforme entre le centre du faisceau et ses bords et une inhomogénéité des espèces formées (nanotubes mono-paroi, multi-parois, fibres désordonnées, carbone amorphe) suivant la position [62].

3. Mécanisme de croissance

Malgré l'engouement scientifique et les potentialités formidables des nanotubes de carbone, leur mécanisme de croissance demeure à ce jour mal compris. En première approche, une analogie peut cependant être établie avec les mécanismes mieux connus de formation des filaments de carbone à partir de particules métalliques de taille microscopique [79-82]. En effet, la croissance de ces microstructures fait appel aux trois mêmes ingrédients essentiels : une source de carbone, des particules métalliques et un apport énergétique. Le modèle établi par Baker, illustré en figure 1.11, est le suivant :

A l'échelle moléculaire :

Une molécule de précurseur carboné, ici l'acétylène, diffuse en phase gazeuse jusqu'à adsorption à la surface d'une particule. Cette molécule se décompose sous l'effet catalytique du métal, libérant ainsi du carbone atomique. Les atomes de carbone diffusent à la surface ou dans le volume de la particule. Les atomes de carbone peuvent former des liaisons entre eux et engendrer la formation de structures graphitiques à la surface de la particule.

A l'échelle de la particule :

L'approvisionnement constant depuis la phase gazeuse entraine une augmentation de la concentration en carbone dans le métal jusqu'au point de sursaturation. Le carbone excédentaire précipite alors à la surface du métal. La ségrégation continuelle de carbone engendrée entraine la formation d'un filament. La croissance se poursuit jusqu'à ce que certains processus entraînent la désactivation du catalyseur.

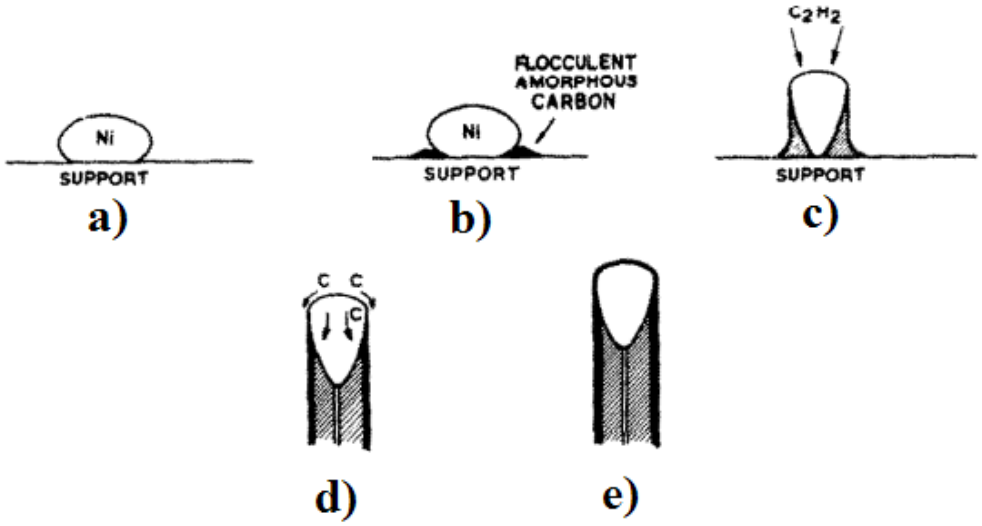

Figure 1.11 *Principales étapes du mécanisme de croissance des fibres de carbone, selon Baker et al. [83]*

A l'heure actuelle, ce mécanisme sert généralement de base à la description du mécanisme de croissance des nanotubes de carbone. Plusieurs questions restent cependant en suspens et de nouvelles questions se posent.

i. Quels sont les conditions pour qu'une particule initie la croissance d'un nanotube de carbone ?

ii. Quels processus contrôlent la vitesse de croissance ?

iii. Quelles sont les causes de l'arrêt de la croissance ?

iv. Quels processus contrôlent la chiralité du nanotube ?

Ces points sont au cœur des recherches actuelles sur les nanotubes et nous tenterons de l'illustrer lors de la suite de ce chapitre.

3.1. Activation/Nucléation

A l'exception de quelques procédés combinant l'utilisation d'eau et de support en alumine qui permettent d'atteindre des rendements importants, jusqu'à 84% [84], seule une minorité de nanoparticules sont actives avec les méthodes classiques. Les raisons qui font qu'une particule est active ou non demeurent obscures. Peu d'expériences permettent d'atteindre une résolution spatiale et temporelle suffisante pour fournir des informations sur les nanoparticules et les nanostructures carbonées au moment précis de la nucléation. Cependant, une multitude d'études indépendantes permettent d'apporter des informations sur l'étape d'activation du catalyseur. Nous allons en faire la revue ci-dessous.

En préambule, nous proposons de citer les caractéristiques attendues pour une particule de catalyseur active. Sur la base du mécanisme proposé par Baker, une nanoparticule doit :

1. Catalyser la décomposition du précurseur carboné en intermédiaires carbonés capables de s'auto-assembler en un réseau de carbone sp_2.
2. Permettre la diffusion des intermédiaires carbonés (en surface ou en volume) jusqu'à l'interface particule-nanotube.
3. Présenter une dimension compatible avec la nucléation d'un filament carboné de diamètre nanométrique.
4. Autoriser le détachement de la calotte tout en conservant la connexion avec l'extrémité ouverte du nanotube.

La température, en particulier, intervient à la fois sur les processus de décomposition, de diffusion (en surface et en volume) et d'adsorption/désorption. Les phénomènes de démouillage ou de coalescence qui jouent sur la taille des nanoparticules et la nature de l'interaction métal/nanotube sont également fortement influencés par la température. Ainsi, le domaine de nucléation correspond au recouvrement de plusieurs fenêtres en température qui dépendent à la fois de la nature du métal et du précurseur carboné

3.1.1. Quel est le rôle de la nature du précurseur carboné dans l'activation ?

La nature du couple précurseur/catalyseur détermine le flux d'intermédiaires carbonés créés à la surface en fonction des conditions et donc les gammes de température et de pression

partielle utilisables. Par exemple, Cantoro *et al* [85] ont rapporté la croissance de SWNTs à 350°C par décomposition d'acétylène à faible pression sur des nanoparticules de fer. A l'opposé, le méthane est généralement utilisé pur en association avec le fer à des températures de 800-900°C [86] et aucune activité n'est rapportée à notre connaissance en-dessous de 600°C.

Les précurseurs carbonés répertoriés pour la croissance de nanotubes sont nombreux et variés. Mais les données expérimentales ou théoriques concernant les énergies d'activation pour leur décomposition sur des surfaces métalliques sont rares. Ces énergies d'activation dépendent de la nature du métal et du précurseur, du site d'adsorption (face cristalline, marche, terrasse, défaut) et des molécules coadsorbées [87]. En première approche, les enthalpies de décomposition donnent cependant une indication sur la stabilité d'une espèce :

Précurseur	**$\Delta H_{déc}$ (kJ/mol)**	**$\Delta H_{déc}$ (eV)**	
Acétylène	-227	-2,35	*EXOTHERMIQUE*
CO *(dismutation)*	-172	-1,78	*EXOTHERMIQUE*
Éthylène	-52	-0,54	*EXOTHERMIQUE*
Benzène	-19	-0,20	*EXOTHERMIQUE*
Éthanol	-7	-0.73	*EXOTHERMIQUE*
(Décomposition avec formation d'H_2O)			
Méthane	75	0,78	*ENDOTHERMIQUE*
Éthane	85	0,88	*ENDOTHERMIQUE*

3.1.2. Quel est le rôle de la pression partielle en précurseur carboné dans l'activation ?

Pour chaque couple précurseur/catalyseur, il est observé une pression seuil en dessous de laquelle aucune croissance n'est observée. Cette pression seuil augmente avec la taille des nanoparticules selon Cheung *et al* [61, 88]. Cette observation est confortée par les simulations qui ont mis en évidence que la concentration en carbone en surface de particule catalytique doit dépasser une valeur critique pour initier la croissance [89, 90]. Cheung *et al* ont proposé que l'activation des nanoparticules soit déterminée par leur diamètre sous un certain approvisionnement en carbone. Selon eux, pour une certaine quantité de carbone en phase gazeuse, les particules de trop faible diamètre seraient suralimentées entrainant un

empoisonnement par précipitation d'une coque graphitique (désactivation). A l'inverse, les trop grosses particules seraient sous-alimentées et ne permettraient pas la précipitation du carbone pour former une calotte de nucléation (non-activation). Seules les particules de taille intermédiaire seraient alors actives [91] *(Figure 1.12)*. A l'heure actuelle, cette interprétation reste à vérifier.

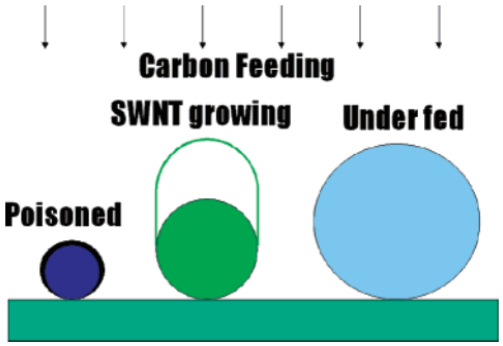

Figure 1.12. *Modèle d'activation sélective des nanoparticules en fonction de leur diamètre. A gauche, la petite particule est empoisonnée par une coque graphitique. A droite, la plus grosse particule est inactive en raison du trop faible approvisionnement en carbone. D'après [91].*

3.1.3. Existe-t-il une phase d'incubation ?

D'après les calculs de Ding *et al* [90], la formation de la calotte est précédée d'une étape d'incubation marquée par une augmentation de la concentration en carbone dans la nanoparticule. Une fois la concentration de sursaturation atteinte, les premières nanostructures carbonées stables (chaînes, cycles, …) se forment en surface, la concentration en carbone dans la particule diminue puis se stabilise pendant la croissance du nanotube. Sur la *figure 1.13*, est présentée l'une des rares études *in situ* en microscopie électronique à transmission (TEM) qui offre une résolution quasi-atomique [92]. On observe que la croissance rapide du nanotube est devancée par une période d'environ 30s lors de laquelle on remarque la formation d'une première calotte à 13.3s, qui semble disparaître avant qu'une nouvelle calotte apparaisse sur l'image. Qu'est-il advenu de cette calotte ? : a-t-elle désorbé dans le vide du microscope ? S'est-elle à nouveau dissoute dans la particule ? Est-elle simplement cachée par la particule ? Ces résultats montrent en tout cas l'existence d'une phase d'induction relativement longue durant laquelle la nanoparticule se charge en carbone jusqu'à formation d'une calotte stable qui donnera naissance à un nanotube. L'existence de la phase

d'incubation est confirmée par une étude similaire accomplie par Lin *et al* [93] qui a observé à l'échelle du nanotube individuel une phase d'une minute environ avant laquelle aucune élongation du nanotube n'est observée.

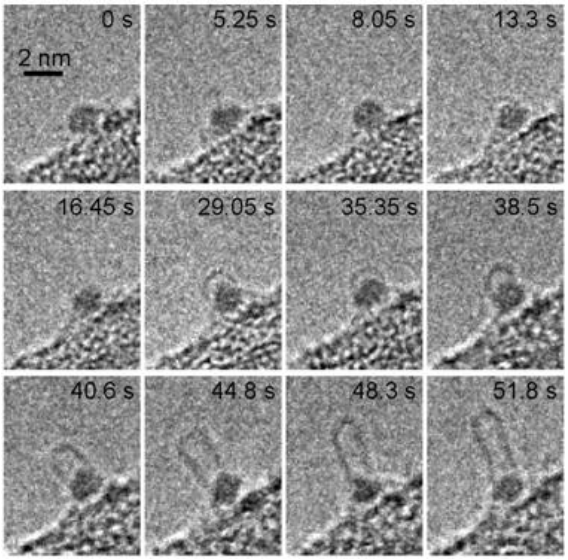

Figure 1.13. *Images TEM montrant chronologiquement la nucléation puis la croissance d'un nanotube de carbone à partir d'une nanoparticule de fer. Le précurseur gazeux utilisé ici est l'acétylène. D'après [94].*

3.1.4. Le carbone diffuse-t-il en surface ou en volume dans le métal ?

Cette question a donné lieu à de nombreux débats sans que les données expérimentales actuellement disponibles aient permis de trancher. Un certain nombre de prédictions théoriques ont cependant été proposées et ont mis en lumière que le mode de diffusion pouvait dépendre de la nature de la particule mais aussi de son état physique. Ainsi, Yazyev et Pasquarello [95] prédisent, en se basant sur une particule cristalline, que l'énergie d'activation pour la diffusion en volume est toujours plus élevée que pour la diffusion en surface. La position la plus stable se situe en sous-surface (sous la première couche atomique) pour le nickel et le platine alors qu'un dimère de carbone en surface est privilégié pour le cuivre, l'argent et l'or. La préférence pour une diffusion en surface pour une particule cristalline de nickel est confirmée par les simulations de Amara *et al* mais le comportement inverse est prédit dans le cas d'une particule métallique désordonnée [89]. De la même manière, F. Ding *et al* [96] prédisent une diffusion en surface à basse température lorsque l'agrégat de fer est solide et en volume à haute température lorsque le métal est liquide.

3.1.5. Quel est l'état chimique et physique de la nanoparticule pendant la croissance ?

L'état physique de la nanoparticule pendant la croissance est sujet à débat. Les fortes déformations de la particule observées par MET *in situ* pendant la croissance (*figure 1.14.A.*) peuvent suggérer que les nanoparticules sont sous forme liquide. D'après plusieurs études, la nanoparticule présente en effet une grande plasticité et est capable de se réarranger au cours de la nucléation et de la croissance [92, 97], et ce même pour des synthèses à relativement basse température (480°C) [98]. Cependant, les observations in situ par MET haute résolution [92, 98, 99] et en diffraction électronique [100] montrent sans ambiguïté que le métal est sous forme cristalline au moment de la croissance *(Figure 1.14. à droite).* Pour expliquer la faculté des particules à se réarranger, Hofmann *et al* [98] proposent que c'est la formation de marches destinées à épouser les couches de graphite en formation qui est la cause de la plasticité. Pour Rodriguez Manzo *et al* [101], la dissolution du carbone engendre la formation d'une pellicule fluide à la surface de la particule cristalline, permettant une certaine plasticité externe et par conséquent une bonne diffusion des atomes de carbone.

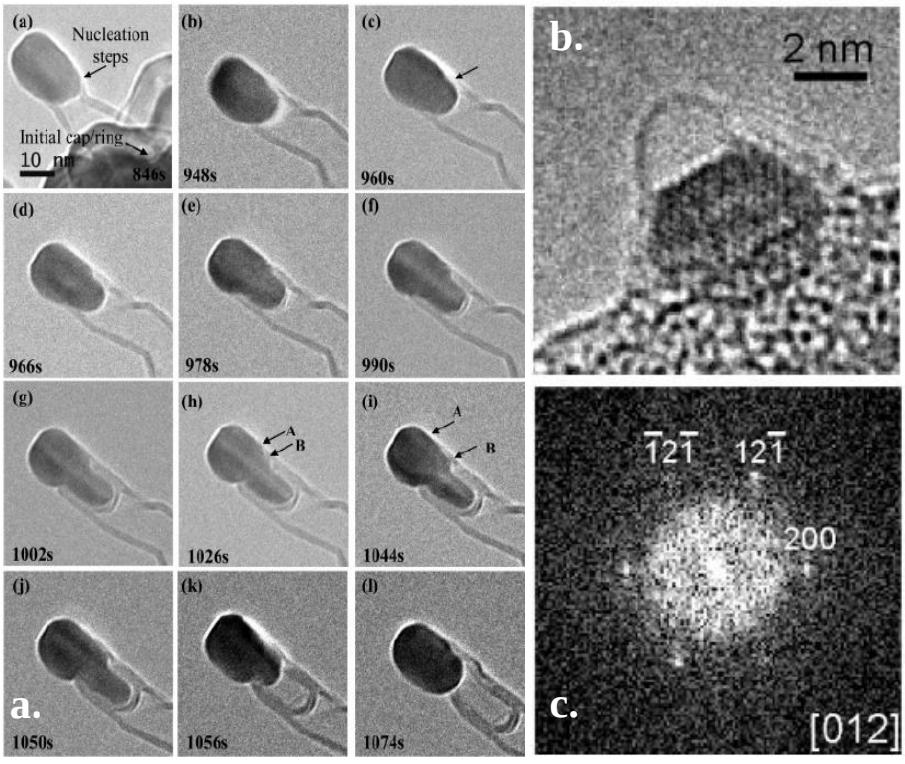

Figure 1.14. a : *Séquences d'images en microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM) montrant la croissance d'un nanotube de type bambou catalysée par une particule de nickel à 650°C, d'après [97]* ***b :*** *Image TEM haute résolution montrant l'état cristallin d'une particule de carbure de fer en cours de nucléation.* ***c*** *: transformée de Fourrier correspondante.*

Concernant l'état chimique de la particule, l'atmosphère réductrice résultant de la décomposition du précurseur carboné qui règne au contact des nanoparticules exclut à priori la forme oxydée du métal. Cette forme n'a d'ailleurs jamais été observée lors des observations MET in situ des processus de nucléation et de croissance. Les données expérimentales témoignent de la présence de carbure de fer du type cémentite Fe_3C [92, 102] et de métal sous forme cristalline pour le nickel et le cobalt [98, 100, 101, 103].

3.2. Origines de la désactivation

La compréhension des causes de la désactivation est le premier pas nécessaire vers un meilleur contrôle de la longueur des nanotubes synthétisés. Ce phénomène de désactivation limite également les rendements en nanotubes par masse de catalyseur. Il a pu être observé à la fois à l'échelle macroscopique d'un échantillon [94, 104, 105] *(Figure 1 .15 à gauche)* et à l'échelle de l'objet individuel [100, 106] *(Figure 1 .15. à droite).* Cette dernière observation suggère qu'un type de désactivation engendre une diminution progressive de la vitesse de croissance à l'échelle du nanotube. Par ailleurs, les études *in situ* de la cinétique de croissance [94, 104, 105, 107] ont montré que la vitesse de désactivation dépend des conditions de synthèse (température et pression partielle de précurseur).

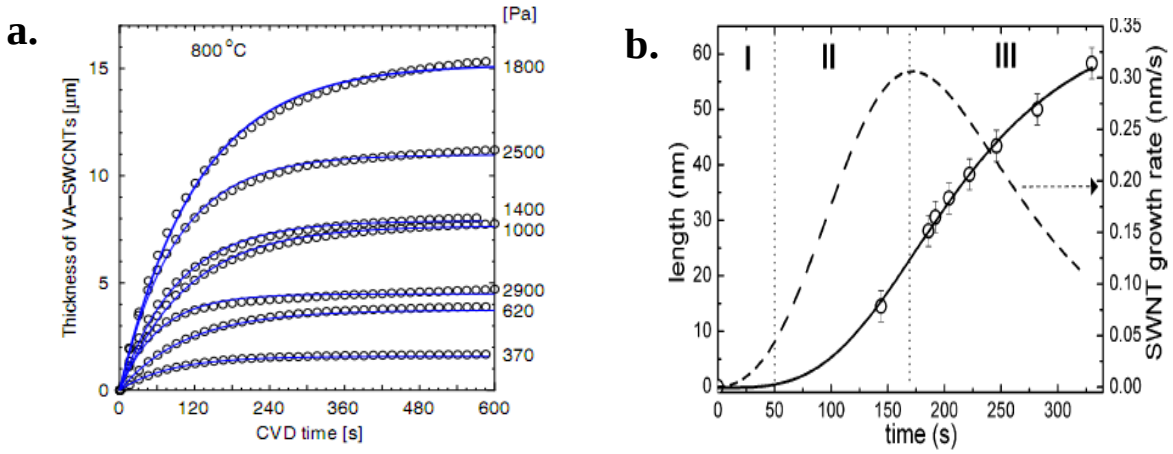

***Figure 1.15. a**: Evolution de la hauteur de forêts de nanotubes au cours du temps pour différentes pressions d'éthanol à 800°C [94]. **b:** Evolution de la longueur d'un tube unique au cours du temps, d'après [100].*

Quatre causes majeures de désactivation sont rapportées dans la littérature : l'encapsulation de la nanoparticule par des structures carbonées, l'insertion de défauts dans la structure du nanotube, la réaction du catalyseur avec le support et la coalescence des nanoparticules. Les deux premières causes de désactivation sont dites intrinsèques par opposition aux deux suivantes qui mettent en jeu une interaction avec un élément extérieur (désactivations extrinsèques).

3.2.1. Encapsulation des nanoparticules par des structures carbonées

Selon les prédicttions théoriques de Y. Shibuta *et al* [108], le phénomène d'encapsulation serait plus marqué pour les nanoparticules de plus petit diamètre en raison de leur rapport surface/volume plus élevé, Selon eux, pour une même portion de surface et donc pour un apport en carbone équivalent, une petite particule disposerait d'un volume moindre par rapport à une grosse particule. Les atomes de carbone seraient donc essentiellement en surface et la probabilité de rencontre de plusieurs atomes de carbone formant des îlots stables à sa surface serait donc plus élevée. Selon ce raisonnement, une petite particule a donc une plus grande propension à former une coque de carbone. A l'inverse, Lin *et al* [100] ont observé que le phénomène d'encapsulation dans une coque graphitique *(Figure 1 .16)* concernait préférentiellement les plus grosses nanoparticules. Mais une autre possibilité est que ces particules trop grosses n'aient pas atteint la sursaturation nécessaire à la nucléation d'un nanotube. Au cours du refroidissement, le carbone dissout aurait alors ségrégé en surface et formé une coque de plusieurs feuillets autour de la particule. De plus, il semble difficile de former une coque multicouche fermée autrement que par ségrégation du carbone à partir du volume de la particule. En effet, dès lors qu'une couche est formée, la particule devient inaccessible pour le précurseur présent en phase gazeuse.

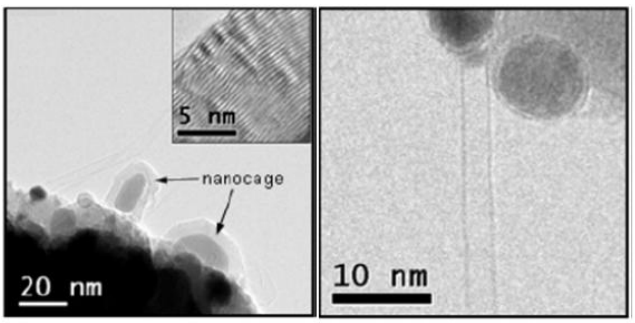

Figure 1.16. *Images TEM après croissance montrant l'encapsulation de nanoparticules de nickel de diamètre important par une coque de plusieurs feuillets [100].*

Ce processus de désactivation a été décrit par plusieurs groupes [109, 110] et modélisé par A.A. Puretzky *et al* [105]. Dans ce modèle, l'hypothèse est faite que la désactivation est la conséquence de l'encapsulation progressive du catalyseur par une couche de carbone formée en parallèle du nanotube. Il ressort de ce modèle que l'encapsulation est favorisée par un fort apport en carbone et une basse température. En effet, ces deux conditions engendrent à la fois une grande quantité de carbone et une vitesse de diffusion lente, maximisant ainsi la possibilité de formation de clusters carbonés en surface.

Dans ce modèle, l'évolution temporelle de la longueur d'un nanotube **L(t)** peut s'exprimer en fonction de υ la vitesse initiale de croissance et de τ la durée de vie caractéristique.

$$L(t) = \upsilon\tau(1-\exp(-t/\tau))$$

Ce modèle prévoit notamment que ν est proportionnel au flux F d'atomes de carbone générés à la surface de la particule tandis que τ est inversement proportionnel à F.

$$\nu \approx \frac{F}{z} \quad , \quad \tau \approx \frac{\alpha S n}{F}\frac{k_g}{k_d}$$

Avec F le flux d'atomes de carbone générés à la surface de la nanoparticule, z le nombre de feuillets du nanotube, α le nombre de monocouches désactivantes, S la surface de la nanoparticule, n la densité de surface d'une monocouche de carbone, k_g la constante de vitesse relative à l'intégration des atomes de carbone dans le nanotube, k_d la constante de vitesse relative à l'intégration des atomes de carbone dans la couche désactivante.

Puretzky *et al* proposent également un second modèle incluant une désactivation à haute température par auto-pyrolyse du précurseur entrainant le recouvrement des nanoparticules par une couche amorphe.

3.2.2. Insertion de défauts structuraux

La croissance d'un nanotube résulte de l'addition d'atomes de carbone à l'interface entre la particule de catalyseur et l'extrémité ouverte du nanotube en formation. Selon l'étud e *ab*

initio réalisée par Tomanek *et al* [111], cette addition passe par la création et la guérison de défauts. Selon ces auteurs, pour insérer un hexagone dans la structure d'un nanotube chaise, il est nécessaire de passer préalablement par la formation d'un pentagone comme illustré *figure 1.17.a.* Selon cette étude, le catalyseur permettrait de stabiliser cet état intermédiaire et l'insertion définitive d'un hexagone dans la structure. Le métal jouerait donc un rôle de catalyseur à la fois pour la décomposition du précurseur carboné et pour la guérison des défauts à l'interface nanotube/métal. L'inclusion de défauts dans les parois du nanotube résulterait d'une erreur lors de ce processus [112] *(figure 1.17.b).* Dans les nanotubes, la présence d'un défaut structural comme un pentagone ou un heptagone engendre un changement local de courbure : le nanotube devient conique. Soit un autre défaut vient compenser cette erreur et le nanotube poursuit sa croissance avec une nouvelle chiralité, soit la croissance du nanotube s'interrompt. Dans les deux cas, la croissance du nanotube de chiralité initiale est interrompue.

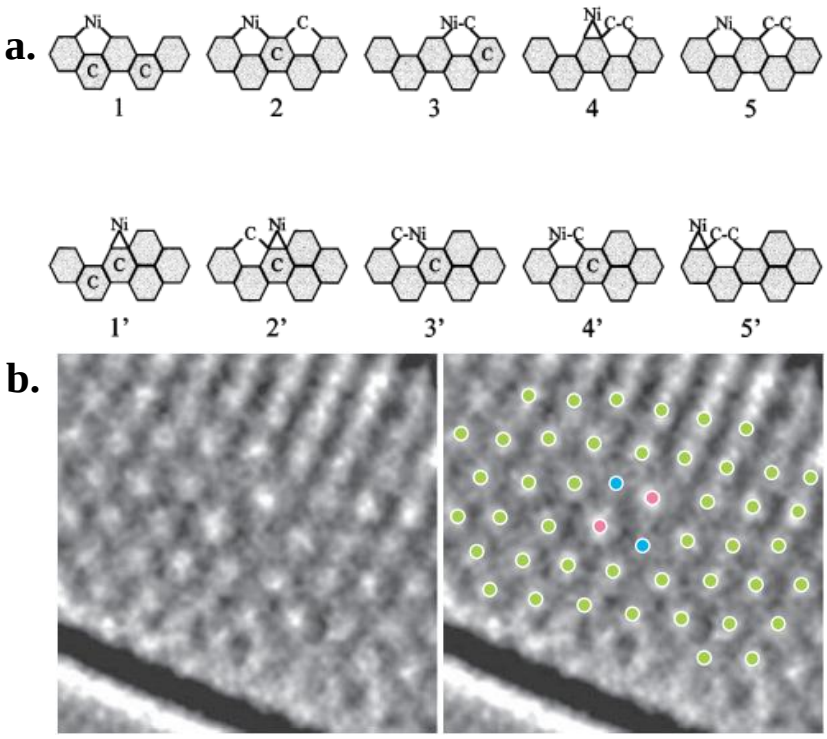

Figure 1.17.a. *Diagramme schématique représentant les différentes étapes impliquées dans la guérison des défauts pentagonaux de bord de tube selon Tomanek et al.* ***b :*** *Image METHR d'un nanotube monofeuillet. Chaque zone brillante correspond au centre d'un hexagone (points verts à droite). Les défauts sont identifiés par un point rouge (heptagone) ou par un point bleu (pentagones).*

3.2.3. Interaction avec le support

Une source de désactivation avérée à haute température est la réaction du catalyseur avec son support. La diffusion du métal dans le support a été clairement mise en évidence par plusieurs auteurs [113, 114] (*figure 1.18*). Elle s'accompagne de la formation de siliciures métalliques dans le cas d'un support de type SiO_2/Si. Une des solutions pour pallier ce problème est l'utilisation de supports créant une bonne barrière de diffusion (SiO_2 oxydé thermiquement, MgO, ZnO, TiO_2, Al_2O_3…) et de températures de synthèse suffisamment basses.

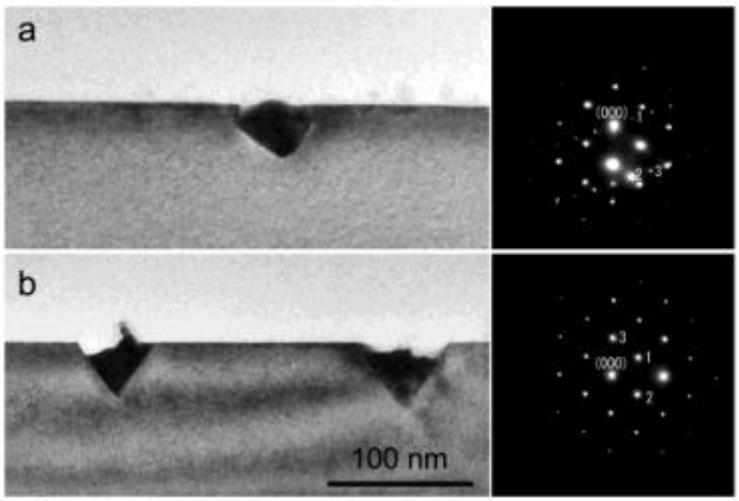

Figure 1.18. *Images MET en tranche de nanoparticules de fer (a.) et de cobalt (b.) déposées sur un wafer de silicium (SiO_2 natif sur Si) après un traitement sous CH_4 à 1000°C et 950°C respectivement. Sur la droite, les clichés de diffraction montrent la formation de $FeSi_2$ et $CoSi_2$.*

3.2.4. Mûrissement d'Ostwald

B. Maruyama et P. Amama ont proposé que la fin de la croissance résulte d'un mûrissement d'Ostwald des particules de catalyseur [115]. Le mûrissement d'Ostwald résulte des échanges de matière entre particules à haute température et de la plus grande stabilité thermodynamique des particules de grande taille : les particules de petites tailles disparaissent au profit des plus grosses. Le mûrissement d'Ostwald engendre la diminution du nombre de nanoparticules et l'augmentation de leur taille moyenne, comme expliqué sur le schéma de la *figure 1.19.* Les auteurs montrent que l'addition d'une faible quantité d'eau et l'utilisation d'un support en alumine permettent de limiter le mûrissement d'Ostwald. Pour l'expliquer, ils proposent que la diffusion des atomes de catalyseur soit ralentie par formation de fonctions hydroxyles à la surface du support en alumine.

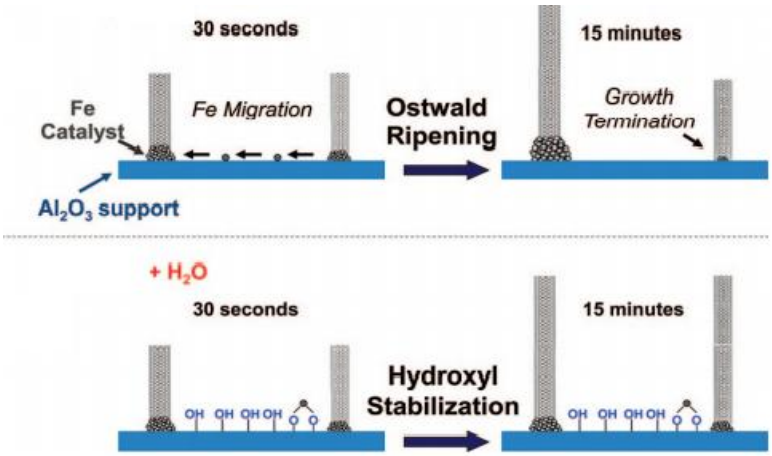

Figure 1.19. *Représentation schématique du processus de mûrissement d'Ostwald du catalyseur lors de la croissance, sans et avec addition d'eau, d'après [115].*

3.3. Quels processus déterminent la structure chirale ?

Le contrôle de la chiralité des nanotubes fait aujourd'hui figure de Graal pour la communauté des nanotubes. En effet, tirer pleinement profit des propriétés des nanotubes nécessite des échantillons mono-chiraux ou enrichis en certaines chiralités. Même si les techniques de tri sélectif ont permis de substantielles avancées ces dernières années dans la séparation des nanotubes en fonction de leur diamètre [116], de leur nature semi-conductrice ou métallique [117-120] et de leur angle chiral [121], ces processus sont incompatibles avec de nombreuses applications, voire inapplicables à une échelle industrielle.

Plusieurs rapports montrent qu'il est possible d'induire une sélectivité importante en jouant sur les paramètres de synthèse CCVD, dont les deux principaux sont la température et la pression de précurseur. Ainsi, l'étude en pression de monoxyde de carbone sur un catalyseur mixte Co-Mo de Wang *et al* [23] a montré un enrichissement en tubes de petits diamètres proches chaise (6,5), (7,6) et (7,5) pour une pression de CO élevée. De la même manière, Li *et al* [122] ont mis en évidence une dominance en chiralité (6,5) pour les basses températures en utilisant le couple précurseur-catalyseur CH_4-FeRu *(figure 1.20)*. Toutefois, la grande variété de systèmes catalytiques utilisés n'a jusqu'alors pas permis de dégager une tendance générale et la complexité des effets de la température et de la pression sur chaque étape du mécanisme de croissance rendent les interprétations difficiles.

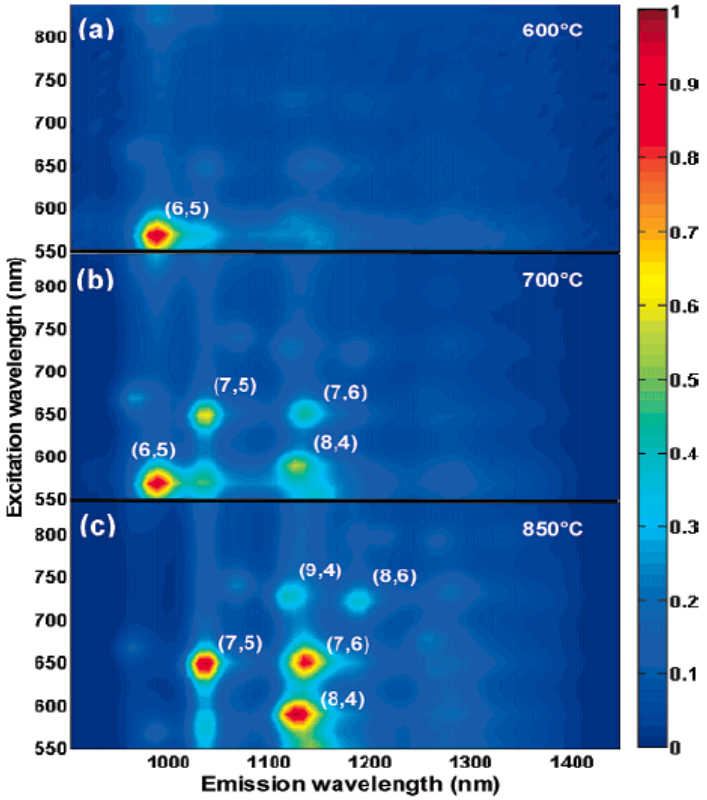

Figure 1.20. *Spectres de photoluminescence montrant l'enrichissement en nanotubes de chiralité (6,5) à basse température pour le couple CH_4-FeRu, d'après [122].*

Lors de ce paragraphe, nous nous intéresserons aux processus qui pourraient être à l'origine de cette sélectivité chirale : stabilité thermodynamique intrinsèque des nanotubes, stabilité thermodynamique en présence des particules de catalyseur, taille des nanoparticules, interaction métal-carbone et cinétique de croissance.

3.3.1. Stabilité thermodynamique des nanotubes de différentes chiralités.

En première approche, la prépondérance de certaines chiralités pourrait être expliquée par une plus grande stabilité thermodynamique des nanotubes eux-mêmes (ou de leurs calottes). Ce raisonnement considère l'énergie d'interaction nanotube/nanoparticule comme négligeable. Ainsi, selon Reich *et al* [123], les rendements quasi nuls observés pour les nanotubes de diamètre inférieur à 7,2A° ((6,4) et (7,3) par exemple) résulteraient de l'instabilité de leurs calottes de nucléation qui présentent toujours au moins deux pentagones adjacents. Une autre explication proposée est que le nombre de calottes possibles augmente avec le diamètre du nanotube [124]. De cette manière, les tubes de très faible diamètre ne possèdent qu'un seul germe de nucléation possible, limitant ainsi statistiquement leur formation : un nanotube (9,0) a une seule calotte possible, un (10,0) en a 7 et un (11,0) en a 12. La stabilité

thermodynamique intrinsèque n'explique cependant pas la variation de la distribution chirale en fonction des paramètres de croissance.

3.3.2. Influence de la taille de la nanoparticule

Si on peut affirmer que le diamètre de la nanoparticule constitue une limite supérieure pour le diamètre du nanotube [100, 103], la question de la limite inférieure fait débat. Les études menées par Julie Gaillet ont observé par MET ex situ des particules catalytiques connectées à des nanotubes de diamètre bien moindre [125, 126]. D'un point de vue expérimental, les études en METHR *in situ* montrent unanimement que le diamètre du tube reproduit celui de la particule [92, 98, 100] *(figure 1.21).* Il semble donc que l'évolution en forme et en taille des particules au cours de la croissance et du refroidissement rende les interprétations post-synthèse compliquées.

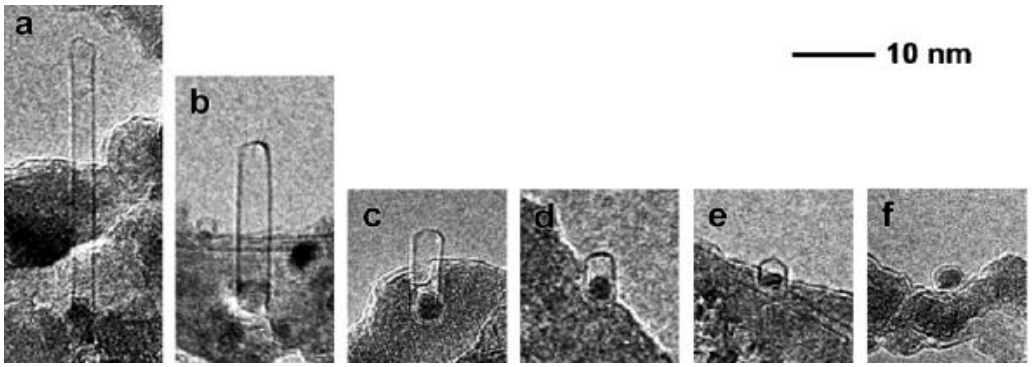

Figure 1.21. *Images TEM de différents nanotubes en début de croissance, montrant l'adéquation entre la taille de la particule et le diamètre du tube, d'après [103].*

A l'échelle du nanotube individuel, Yao *et al* [127, 128] ont montré qu'une augmentation de température en cours de croissance induisait une diminution réversible du diamètre *(figure 1.22)*. A l'inverse, diminuer la température engendre une augmentation de diamètre du nanotube. Des variations allant jusqu'à 7A° ont été rapportées pour un changement de température de l'ordre de 50°C. Cela suggère que le nanotube est largement ajustable en diamètre sans modification de la nanoparticule. D'autres phénomènes physiques semblent donc impliqués dans la détermination du diamètre.

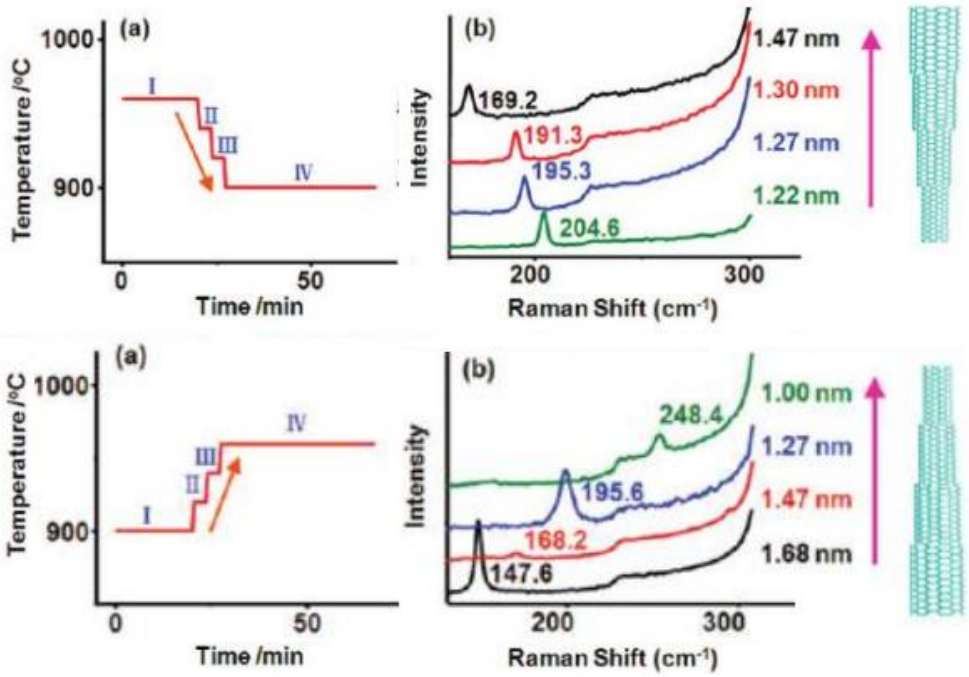

Figure 1.22. *Variations du diamètre d'un nanotube unique induites par ajustement de la température.*

3.3.3. Influence de la structure cristalline de la nanoparticule

Les calculs de Reich *et al* [129] prévoient que l'énergie de l'interface calotte-métal dépende fortement de la structure de la calotte, suggérant qu'il existe un effet d'épitaxie de la particule cristalline sur la structure de la calotte de nucléation. Ces calculs étant construits autour de l'hypothèse d'une surface plane, parfaitement cristalline et figée, on peut néanmoins s'interroger sur le réalisme de cette approche. En effet, les simulations de A. Borjesson *et al* [130] ont montré qu'une nanoparticule de nickel a la faculté de se réarranger pour épouser la structure du nanotube en formation. On peut ainsi également s'interroger sur l'existence d'un effet d'épitaxie inversé : du nanotube sur la nanoparticule.

3.3.4. Influence de l'interaction métal-carbone

Les travaux de Ding *et al* [131] soutiennent l'importance d'une adhésion carbone-métal (C-M) suffisante pour la nucléation d'un nanotube. Selon ces travaux, une faible interaction carbone-métal favoriserait une diminution du nombre de liaisons carbone-métal et donc une diminution du diamètre du nanotube. Ainsi, en poussant ce raisonnement à l'extrême, une très faible interaction empêcherait la formation de liaisons et donc la nucléation. A l'inverse, une

adhésion forte favoriserait une augmentation du nombre de liens C-M et une augmentation du diamètre du tube *(figure 1.23)*.

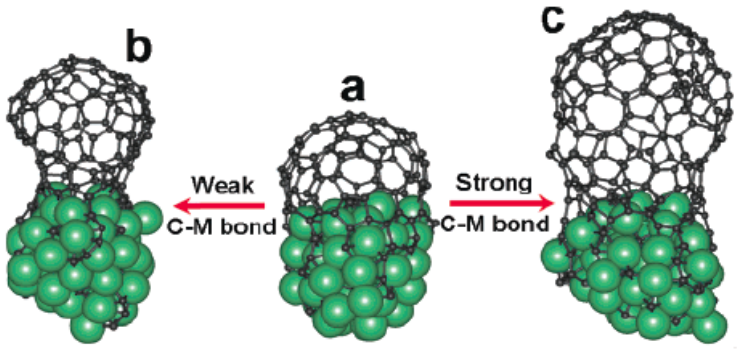

Figure 1.23. *Evolution de l'interface métal-nanotube pour une faible adhésion carbone-métal (à gauche) et une forte adhésion carbone-métal (à droite), d'après [131]*

En outre, l'énergie d'interaction tube-métal dépend de la nature du métal et de la chiralité du tube. Il est ainsi prévu par ces calculs que l'interface d'un nanotube (10,0) ait un maximum de stabilité sur une particule de fer alors qu'un tube (5,5) ou (3,3) serait le plus stable sur une particule de cobalt.

3.3.5. Influence de la cinétique de croissance

Une autre hypothèse pour expliquer l'origine de la distribution chirale d'un échantillon est de supposer que les vitesses de croissance individuelles de chaque tube déterminent la composition (n,m) finale. Très peu de données expérimentales sont disponibles à ce sujet mais il a tout de même été reporté par Yao *et al* [132] que des variations d'un facteur 2 de la vitesse de croissance de nanotubes individuels sont observées pour des nanotubes synthétisés dans les mêmes conditions. Ce facteur est évidemment trop faible pour expliquer les importantes modifications de chiralité observées mais il suggère que la cinétique de croissance varie selon les nanotubes. D'un point de vue théorique, des variations de vitesse avec le diamètre du nanotube ou le nombre de feuillets pourraient s'expliquer avec de simples arguments géométriques : à approvisionnement en carbone constant, plus le diamètre du tube est important, plus la vitesse de croissance est lente. Concernant l'angle chiral, F. Ding *et al* [133] proposent que la cinétique de croissance soit proportionnelle au nombre de dislocations de type chaise présentes sur la lèvre du tube. Le modèle s'appuie sur une plus rapide insertion des atomes de carbone à ce type de dislocation *(figure 1.24)*. Plus l'angle chiral est élevé, plus le bord de tube présente un grand nombre de dislocations de ce type. Il en résulte que la

croissance de tubes à fort angle chiral serait cinétiquement privilégiée par rapport aux tubes de structure proche zigzag. Il est à souligner que ce modèle suppose que l'insertion des atomes de carbone dans le nanotube constitue l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme.

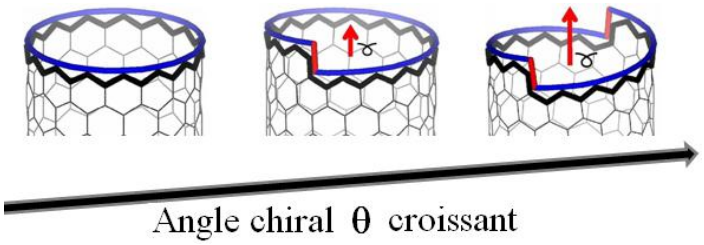

Figure 1.24. *Schéma montrant l'apparition de marches de type armchair sur la lèvre du tube en formation lorsque l'angle chiral augmente* [133].

3.4. Mécanisme général et questions ouvertes

Pour décrire le plus complètement possible le mécanisme global de nucléation et de croissance des nanotubes, il est proposé de synthétiser les données de la littérature à trois échelles différentes : *i)* à l'échelle moléculaire *ii)* à l'échelle nanoscopique *iii)* à l'échelle mésoscopique ; puis de terminer par une discussion sur l'influence des principaux paramètres sur le mécanisme de croissance.

i) A l'échelle moléculaire : ***les étapes élémentaires.***

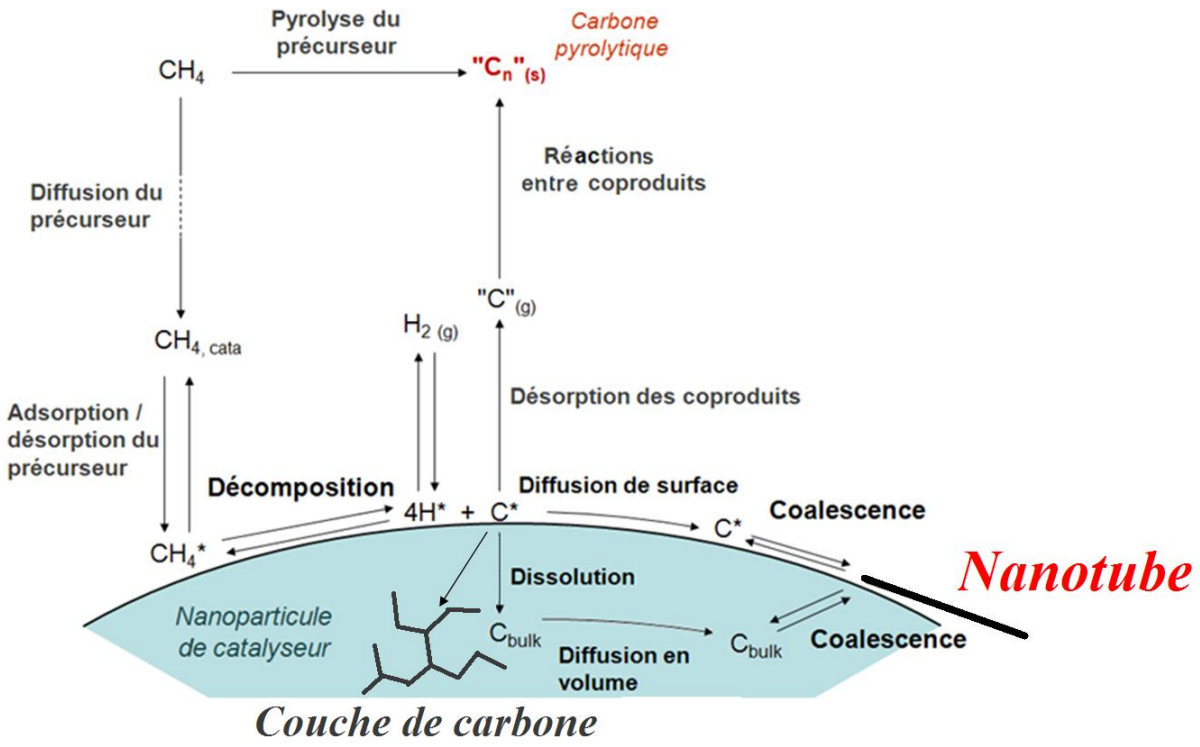

Figure 1.25*. Mécanisme de croissance à l'échelle moléculaire (le méthane est choisi comme exemple de précurseur) .*

La diffusion du précurseur en phase gazeuse jusqu'à une distance suffisamment proche de la nanoparticule autorise l'établissement d'un équilibre d'adsorption/désorption. Lorsque la molécule de précurseur est adsorbée à la surface de la nanoparticule, elle se décompose sous l'effet catalytique de celui-ci, engendrant la libération d'atomes de carbone et de coproduits de décomposition. Les atomes de carbone ainsi formés peuvent soit : *i)* être intégré dans le nanotube après diffusion sur la surface ou dans le volume, *ii)* être intégré dans des ilots

secondaires de croissance, *iii)* former un composé stable avec le métal (carbure) *iv)* désorber (avec ou sans l'assistance d'autres espèces).

Il convient donc de se demander de quelle manière les principaux paramètres de synthèse influencent chaque processus élémentaire du mécanisme :

I. La température joue à la fois sur les équilibres d'adsorption/désorption, de diffusion, de dissolution et de décomposition du précurseur. De manière générale, l'augmentation de la température active toutes les réactions chimiques thermiquement activées telles que les réactions secondaires entre coproduits de décomposition ou encore l'auto-pyrolyse du précurseur.
II. La nature du précurseur et la pression partielle employée joue sur les équilibres d'adsorption, de décomposition, d'auto-pyrolyse ainsi que sur la nature des coproduits issus de la décomposition et par conséquent de la composition chimique de l'atmosphère à proximité des nanoparticules.
III. Les interactions métal-précurseur et métal-carbone peuvent varier significativement selon la nature du catalyseur. Ainsi, le métal utilisé influence les équilibres d'adsorption et de décomposition, la diffusion et la dissolution des atomes de carbone.
IV. Enfin, la présence éventuelle d'additifs (H_2O, H_2, O_2...) peut influer sur l'équilibre de décomposition, sur la composition chimique de l'atmosphère de réaction. Les additifs peuvent également réagir avec les intermédiaires carbonés qui diffusent et avec les espèces carbonées en formation à la surface du catalyseur.

La multitude d'étapes élémentaires potentiellement mises en jeu rend le mécanisme complexe. Une question s'impose alors : parmi toutes les étapes élémentaires, laquelle est limitante ?

Contrairement au transport du précurseur en phase gazeuse, les réactions de surface qui consomment le précurseur sont thermiquement activées. A une température donnée, il doit donc exister une pression seuil de précurseur en deçà de laquelle l'étape limitante devient la diffusion des molécules de précurseur jusqu'à la nanoparticule. L'existence d'un tel régime a été mis en évidence par Shigeo Maruyama *et al* [134] pour des croissance de forêts millimétriques de SWNT alignés verticalement. A l'opposé, à une pression de précurseur

supérieure à la pression seuil, le gradient de concentration devient négligeable et les réactions de surface contrôlent la vitesse globale de réaction. Dans ce cas, quelle étape de surface constitue le processus limitant ? Est-ce la décomposition du précurseur, la diffusion du carbone, l'insertion des atomes dans le nanotube? Les résultats et les interprétations proposés dans la littérature divergent. Ainsi, les travaux de Hofmann *et al* ont montré, en mesurant les énergies d'activation pour la croissance des nanotubes, que dans le cas d'une CVD purement thermique, le processus limitant est la décomposition du précurseur. Des valeurs d'énergie d'activation apparentes plus basses sont relevées dans le cas d'une PECVD (CVD avec assistance plasma) : l'apport d'énergie par le biais du plasma permet d'aider à la décomposition du précurseur et l'étape limitante est alors interprétée comme la diffusion des atomes de carbone à la surface du catalyseur [135]. K Bartsch *et al* ont proposé une interprétation différente : les valeurs plus basses de l'énergie d'activation mesurée dans le cas d'une PECVD sont interprétées comme étant le signe que le bombardement ionique du plasma rend les nanoparticules plus liquides [136] . Cela a pour effet d'améliorer le coefficient de diffusion des atomes de carbone et ainsi de diminuer la barrière d'activation à franchir pour la diffusion. Les énergies d'activation sont alors attribuées à la diffusion, à la fois pour la CVD et la PECVD. De leur côté, N Yoshihara *et al.* ont également estimé les valeurs pour les barrières d'activation et les ont quant à eux attribuées à la décomposition du précurseur [137].

ii) *A l'échelle nanoscopique :* ***les différentes phases de la croissance.***

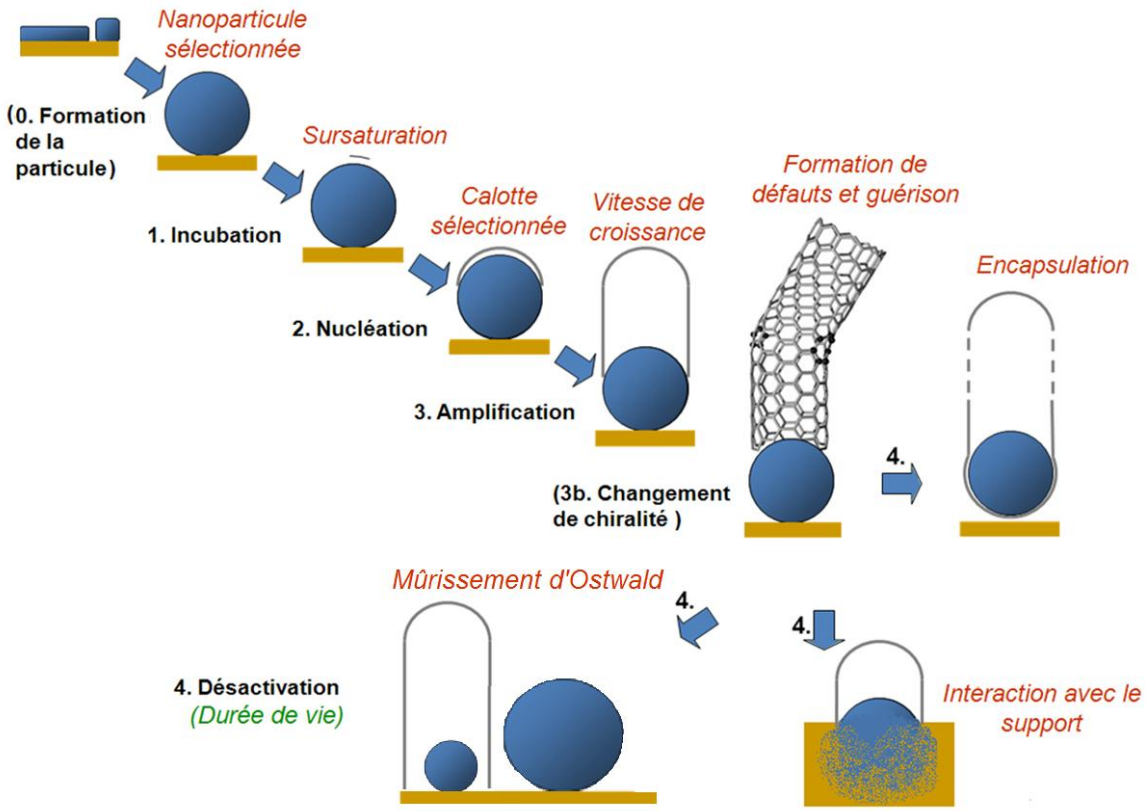

Figure 1.26*. Mécanisme de croissance à l'échelle du nanotube.*

Les nanoparticules jouent un rôle central dans le mécanisme de croissance. Seule une dimension adaptée permet la croissance de nanotubes, et on sait par ailleurs que le diamètre des nanoparticules a une importance déterminante sur la nature des nanotubes formés. Elles peuvent être obtenues par démouillage d'une fine couche de métal ou bien directement par dépôt direct d'une solution de nanoparticules. A l'échelle du nanotube, la nanoparticule sélectionnée se charge en carbone jusqu'à sursaturation et précipitation d'une calotte de carbone. Si cette calotte est suffisamment stable, elle peut donner naissance au nanotube par amplification ; cette étape est caractérisée par la vitesse de croissance. Lors de l'amplification du nanotube, un changement de chiralité peut survenir, soit par induction de défauts dans la structure, soit si les conditions thermodynamiques locales varient. La désactivation peut découler de différents processus comme l'encapsulation de la nanoparticule, l'intégration de défauts structuraux, la diffusion du métal dans le support, la modification de la taille de la particule. Cette dernière étape détermine la durée de vie de la croissance.

Les principaux paramètres de synthèse influencent chacune de ces étapes à l'échelle nanométrique :

I. La température influe sur l'étape de démouillage, donc sur la taille des nanoparticules. Elle influe également sur la solubilité du carbone dans la nanoparticule (étapes 1 & 2) et sur la vitesse de croissance. D'après les travaux de Ding et *al*. [131] la température influe aussi sur la stabilité des calottes formées lors de la nucléation. Cette étape agit sur la densité de particules actives mais aussi sur la chiralité des nanotubes formés. Aussi, en jouant sur la vitesse de diffusion du carbone sur le métal, la température influence les différents phénomènes de désactivation. Ainsi, une température peu élevée entraîne une faible vitesse de diffusion, donc favorise l'apparition de défauts structuraux et l'apparition d'ilots secondaires de croissance. En jouant sur la vitesse de diffusion du métal dans le support, la température agit enfin sur l'étape de désactivation par diffusion dans le support.

II. La nature du précurseur et la pression partielle utilisée jouent sur le flux de carbone sur/dans la particule, donc sur la vitesse de croissance. Par ailleurs, on rappelle que l'encapsulation par une couche de carbone découle d'un apport de carbone trop élevé par rapport à la vitesse de diffusion des atomes à la surface du catalyseur ; cela peut résulter d'une pression partielle élevée ou un précurseur très réactif.

III. La nature du catalyseur jouerait également sur la stabilité des calottes formées. Les différents métaux n'ont par ailleurs pas la même faculté à guérir les défauts structuraux qui apparaissent en cours de croissance. Enfin, la nature du métal influe sur l'interaction métal-support et donc sur la désactivation par diffusion dans le support.

iii) A l'échelle mésoscopique : ***les interactions entre nanoparticules et la dynamique des fluides.***

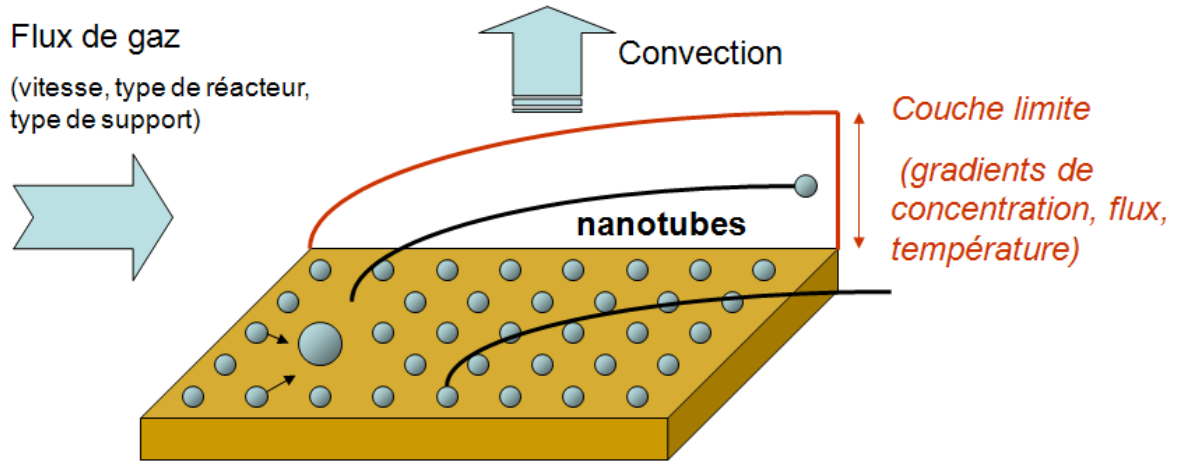

Figure 1.26*. Mécanisme de croissance à l'échelle mésoscopique.*

A cette dimension, le système catalytique doit également être décrit à l'aide d'autres grandeurs physiques pour permettre de rendre compte de la dynamique des fluides qui est déterminante dans l'agencement final du réseau de nanotubes. Ainsi, l'utilisation d'un flux de gaz laminaire dans le réacteur peut permettre d'obtenir un réseau de nanotubes alignés [138, 139]. Cet alignement résulte d'une double orientation : i) orientation horizontale donnée par l'écoulement du précurseur (convection forcée), ii) orientation verticale due au mouvement de convection naturelle résultant du gradient de température qui existe entre le substrat chaud et la phase gazeuse en surplomb qui permet au nanotube de flotter dans le flux de gaz à la manière d'un cerf-volant (« kite-growth »). Une telle configuration est favorisée par un faible flux de gaz associé à un réacteur tubulaire de petit diamètre [140]. Dans le cas de flux turbulents, les nanotubes se disposeront sans orientation préférentielle et donneront lieu à un enchevêtrement désordonné.

A cette échelle, on peut noter une source de désactivation évidente : le mûrissement d'Ostwald ou l'agglomération directe des nanoparticules, qui ont pour conséquence une diminution du nombre de nanoparticules et une augmentation de leur taille moyenne. Ce processus est favorisé par une forte mobilité des atomes de métal à la surface du support. Alors, comment limiter la diffusion des atomes de métal ? Plusieurs solutions sont envisageables : *i)* privilégier une faible densité de nanoparticules *ii)* utiliser des métaux avec

un point de fusion le plus élevé possible ou utiliser des nanoparticules sous forme oxydée (le point de fusion de l'oxyde métallique est supérieur à celui du métal) *iii)* utiliser un substrat prévenant la diffusion des atomes en surface (combinaison d'alumine et de vapeur d'eau par exemple, d'après [115])

Par ailleurs, il faut souligner que le régime de réaction chimique a une influence importance dans l'homogénéité de l'échantillon synthétisé. En effet, si on se trouve dans un régime où la vitesse de réaction est limitée par le transport des espèces en phase gazeuse, un gradient de concentration selon la direction du flux est engendré et les nanoparticules se trouvant en aval du flux de précurseur se verront moins approvisionnées en carbone que celles situées en amont. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser un flux de gaz important, un régime turbulent ou une concentration en espèces réactives élevée. Ainsi, une bonne maîtrise de la croissance commence en premier lieu par une bonne connaissance de la configuration macroscopique du réacteur de synthèse (géométrie, homogénéité de la température)

Références bibliographiques du chapitre 1

[1]. MS Dresselhaus *et al.*, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. 1996: Academic Press San Diego.

[2]. S.Iijima; *et al*, Nature, 1991. **354**: p. 56-58.

[3]. T. Ichihashi S. Iijima, *Nature* 1993. **363**: p. 603

[4]. N.Hamada; *et al*, Phys.Rev.Letters, 1992. **68**: p. 1579.

[5]. M.S.Dresselhaus; *et al*, Sol.Stat.Comm., 1992. **84**: p. 201.

[6]. M.S.Dresselhaus; *et al*, Phys.Rev.B., 1992. **45**: p. 6234.

[7]. M. S. Dresselhaus R. Saito, G. Dresselhaus, Physical properties of carbon nanotubes. Imperial college press, 2005.

[8]. Hongjie.Dai, Surface Science, 2002. **500**: p. 218-241.

[9]. B.I.Yakobson; *et al*, Phys.Rev.Letters, 1996. **76**: p. 2511.

[10]. D.H.Robertsn; *et al*, Phys.Rev.B., 1992. **45**: p. 12592.

[11]. D.Tomanek; *et al*, Z.Phys.D., 1993. **27**: p. 93.

[12]. R.Saito *et al.*, *Physical properties of carbon nanotubes*, ed. I.C. Press. 2004.

[13]. D.H. Robertson C.T. White, J.W. Nentmire *Phys. Rev. B* 1993. **47**: p. 5485

[14]. T. Yoshikawa Y. Saito, O. Nfitsumasa, F. Naoya, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, *J. Phys. Chem. Solids* 1993. ***54***: p. 1849

[15]. C.Cantalani; *et al*, Sensors and Actuators B : Chemical, 2003. **93**: p. 333.

[16]. S.Ghosh; *et al*, Science, 2003. **299**: p. 1042.

[17]. J.C. Charlier, Cours Ecole Nanotube Aussois, 2003.

[18]. J Maultzsch *et al.*, Physical Review B, 2005. **72**(24): p. 241402.

[19]. F Wang *et al.*, Science, 2005. **308**(5723): p. 838.

[20]. H Kataura *et al.*, Synthetic Metals, 1999. **103**(1-3): p. 2555-2558.

[21]. MJ O'connell *et al.*, Science, 2002. **297**(5581): p. 593.

[22]. SM Bachilo *et al.*, Science, 2002. **298**(5602): p. 2361.

[23]. Wang; *et al*, J. Phys. Chem. C, 2007. **111**: p. 14612.

[24]. D.H.Robertson; *et al*, Phys.Rev.B., 1992. **45**: p. 12592.

[25]. C.J. Brabec B.I. Yakobson, J. Bemholc *Phys. Rev. Lett.* , 1996. **76**: p. 2511

[26]. W. Zhong G. Overney, D. Tomanek *Z. Phys. D* 1993. **27**: p. 93

[27]. J.P.Salvetat; *et al*, Applied Physics A, 1999. **69**: p. 255-260.

[28]. J.Y.Huang; *et al*, Nature Brief Communications, 2006. **439**: p. 281.

[29]. M. Whitney J. Hone , A. Zettl, Met., 1999. **103**: p. 2498.

[30]. J. Hone *et al.*, Met., 1999. **103**: p. 2498.

[31]. M.Fujii; *et al*, PRL, 2005. **95**: p. 065502.

[32]. A.Majumdar; *et al*, Nano Letters, 2005. **5**: p. 1842.

[33]. LM Ericson *et al.*, Science, 2004. **305**(5689): p. 1447.

[34]. P. J. F. Harris S. C. Tsang, et M. L. H. Green *Nature* 1993. **362**: p. 520

[35]. R.C.Haddon; *et al*, Science, 1998. **282**: p. 95-98.

[36]. B.Yu; *et al*, ChemComm, 2006: p. 2356-2358.

[37]. DM Guldi *et al.*, Acc. Chem. Res, 2005. **38**(11): p. 871-878.

[38]. R.J.Chen; *et al*, JACS, 2001. **123**: p. 3838-3839.

[39]. M.Burghard, Small, 2005. **1**: p. 1148-1150.

[40]. C.Li; *et al*, JACS, 2005. **127**: p. 12484-12485.

[41]. L.Jensen; *et al*, J. Phys. Chem. B, 2000. **104**: p. 10462.

[42]. L.D. Lamb W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman *Nature* 1990. **347**: p. 354

[43]. C.Journet; *et al*, Nature, 1997. **388**: p. 756-758.

[44]. J.R. Heath H.W. Kroto, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley *Nature* 1985. **318**: p. 162

[45]. P. Nikolaev T. Guo, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley *Chem. Phys. Lett.*, 1995. **243**: p. 49

[46]. P. Nikolaev T. Guo, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* , 1995. **99**: p. 10694

[47]. A.Puretzky; *et al*, Physical Review B, 2002. **65**: p. 245425.

[48]. M.Cau; *et al*, Phys.stat.sol., 2006. **243**: p. 3063-3068.

[49]. J.F. Rakszawski P.L.Jr. Walker, G.R. Imperial *J. Phys. Chem.*, 1969. **63**: p. 133

[50]. M.M. Yoshida M.J. Yacamàn, L.Rendon, J.G. Santiesteban *Appl. Phys. Lett.* , 1993. **62**: p. 202

[51]. T.Saito; *et al*, J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 5849-5853.

[52]. Nikolaev *et al.*, Chem. Phys. Lett., 1999. **313**: p. 91.

[53]. J.Kong *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**. ***292***: p. 567.

[54]. J.H.Hafner *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**. ***296***: p. 195.

[55]. Lin Xiao; *et al*, Nanoletters, 2008. **8**: p. 4539-4545.

[56]. S.Esconjauregui; *et al*, Carbon, 2009. **47**: p. 659-669.

[57]. D.Takagi; *et al*, Nanoletter, 2006. **6**: p. 2642-2645.

[58]. S.Huang; *et al*, JACS, 2008. **131**: p. 2094-2095.

[59]. B.Liu; *et al*, JACS, 2008. **131**: p. 2082-2083.

[60]. A. Hirsch; *et al*, Angewandte Chemie, 2009. **48**: p. 5430-5434.

[61]. Chin Li Cheung; *et al*, J. Phys. Chem. B, 2002. **106**: p. 2429-2433.

[62]. Y.Fujiwara; *et al*, Japanes Journal of Apllied Physics, 2005. **44**: p. 1581-1584.

[63]. G.H.Hwan, Journal of Applied Physics, 2005. **98**: p. 124311.

[64]. Yu Liu; *et al*, Nanotechnology, 2009. **20**: p. 185601.

[65]. W.Zhou; *et al*, Nano Research, 2008. **1**(158-165).

[66]. S.Noda; *et al*, JJAP Express Letter, 2007. **46**: p. 399-401.

[67]. K.Hata; *et al*, Science, 2004. **306**: p. 1362-1364.

[68]. K.Hasegawa; *et al*, J. Nanosc. Nanotech., 2008. **8**: p. 6123-6138.

[69]. et al S. Chiashi Chem. Phys. Lett., 2004. **386**: p. 89.

[70]. X Wang *et al.*, Nano Letters, 2009. **9**(9): p. 3137-3141.

[71]. D.E.Resasco; *et al*, Journal of Nanoparticles Research, 2002. **4**: p. 131-136.

[72]. C.Zhang; *et al*, PNAS, 2005. **102**: p. 16141.

[73]. L.Huang; *et al*, J. Phys. Chem. B, 2004. **108**: p. 16451.

[74]. J.Lefebvre; *et al*, Phys.Rev.B., 2004. **69**: p. 075403.

[75]. J.Li *et al.*, Nature, 1999. **4002**: p. 253.

[76]. S.Chiashi; *et al*, Journal of Physics ; Conference Series, 2007. **59**: p. 155-158.

[77]. David A. Boyd; *et al*, Nanoletters, 2006. **6**: p. 2592-2597.

[78]. S.N.Bondi; *et al*, Carbon, 2006. **44**: p. 1393-1403.

[79]. Backer; *et al*, J. of Catal., 1972. **26**: p. 51-62.

[80]. Backer; *et al*, J. of Catal., 1973. **30**: p. 86-95.

[81]. Baker *et al*, Carbon, 1989. **27**: p. 315-323.

[82]. P.Chitrapu; *et al*, Carbon, 1992. **30**: p. 285-293.

[83]. RTK Baker *et al.*, Journal of catalysis, 1972. **26**(1): p. 51-62.

[84]. Don.N.Futuba; *et al*, J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 8035-8038.

[85]. M Cantoro *et al.*, Nano Letters, 2006. **6**(6): p. 1107-1112.

[86]. L Jodin *et al.*, Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase, 2006. **110**(14): p. 7328-7333.

[87]. GA Somorjai *et al.*, *Chimie des Surfaces et Catalyse, Ediscience International*. 1995, Paris.

[88]. C Lu *et al.*, J. Phys. Chem. B, 2006. **110**(41): p. 20254-20257.

[89]. Amara; *et al*, PRL, 2008. **100**: p. 056105.

[90]. Ding; *et al*, J. Phys. Chem. B, 2004. **108**: p. 17369.

[91]. Jie Liu Chenguang Lu J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 20254-20257.

[92]. Yoshida; *et al*, Nanoletters, 2008. **8**: p. 2082-2084.

[93]. Lin; *et al*, Nano Letters 2006. **6**: p. 449.

[94]. Einarsson; *et al*, Carbon, 2008. **46**: p. 923-930.

[95]. Yazyev; *et al*, PRL 2008. **100**: p. 156102.

[96]. F.Ding; *et al*, Carbon, 2005. **43**: p. 2215-2234.

[97]. Lin ;*et al*, Nano Letters, 2007. **7**: p. 2234-2238.

[98]. Hofmann; *et al*, Nano Letters, 2007. **7**: p. 602-608.

[99]. H.Zhu; *et al*, Small, 2005. **1**: p. 1180-1183.

[100]. Lin; *et al*, Nano Letters, 2006. **6**: p. 449-452.

[101]. Rodriguez Manzo; *et al*, Nature Nanotechnology, 2007. **2**: p. 307-311.

[102]. K.Nishimura; *et al*, Japanes Journal of Apllied Physics, 2004. **43**: p. 471-474.

[103]. Y.Zhang; *et al*, Applied Physics A, 2002. **74**: p. 325-328.

[104]. D.N.Futuba; *et al*, Phys.Rev.Letters, 2005. **95**: p. 056104.

[105]. Puretzky; *et al*, Applied Physics A, 2005. **81**: p. 223-240.

[106]. M.Marchand; *et al*, Nano Letters, 2009: p. DOI : 10.1021/nl901380u.

[107]. E.E.B.Campbell; *et al*, Chemical Physics Letters, 2008. **457**: p. 206-210.

[108]. Y.Shibuta; *et al*, Chemical Physics Letters, 2003. **382**: p. 381-386.

[109]. M.Stadermann; *et al*, Nano Letters, 2009. **9**: p. 738-744.

[110]. A.R.Harutyunyan; *et al*, APL, 2007. **90163120**.

[111]. Tomanek; *et al*, Phys.Rev.Letters, 1997. **78**: p. 2393-2396.

[112]. K.Suenaga; *et al*, Nature Nanotechnology, 2007. **2**: p. 358.

[113]. Y.Homma; *et al*, J. Phys. Chem. B, 2003. **107**: p. 12161-12164.

[114]. Goo-Hwan Jeaong; *et al*, Chemical Physics Letters, 2006. **422**: p. 83-88.

[115]. P.Amama; *et al*, Nano Letters, 2009. **9**: p. 44-49.

[116]. M.S.Arnold; *et al*, Nano Letters, 2005. **5**: p. 713-718.

[117]. M.S.Arnold; *et al*, Nature Nanotechnology, 2006. **1**: p. 60.

[118]. M.S.Strano; *et al*, Science, 2003. **301**: p. 1519.

[119]. T.Tanaka; *et al*, Applied Physics Express 2001. **1**: p. 114001.

[120]. R.Krupke; *et al*, Science, 2003. **301**: p. 344.

[121]. A.Nish; *et al*, Nano Letters, 2007. **7**: p. 3013.

[122]. Li; *et al*, JACS, 2007. **129**: p. 15770-15771.

[123]. S.Reich; *et al*, Physical Review B, 2005. **72**: p. 165423.

[124]. G.Brinkmann; *et al*, Chemical Physics Letters, 1999. **315**: p. 335-347.

[125]. J. Gavillet *et al.*, Physical review letters, 2001. **87**(27): p. 275504.

[126]. J Gavillet *et al.*, Carbon, 2002. **40**(10): p. 1649-1663.

[127]. Yao; *et al*, Nature Materials, 2007. **6**: p. 283.

[128]. Yao; *et al*, J. Phys. Chem. C, 2009: p. DOI : 10.1021/jp901336h

[129]. S.Reich; *et al*, Chemical Physics Letters, 2006. **421**: p. 469-472.

[130]. A.Borjesson; *et al*, Nano Letters, 2009. **9**: p. 1117-1120.

[131]. F.Ding; *et al*, Nano Letters, 2008. **8**: p. 463-468.

[132]. Yao; *et al*, J. Phys. Chem. C, 2007. **111**: p. 8407.

[133]. F.Ding; et al, PNAS, 2009. **106**: p. 2506-2509.

[134]. R Xiang *et al.*, Journal of physical chemistry. C, 2008. **112**: p. 4892.

[135]. S Hofmann *et al.*, Physical review letters, 2005. **95**(3): p. 36101.

[136]. K Bartsch *et al.*, Journal of Applied Physics, 2005. **97**: p. 114301.

[137]. N Yoshihara *et al.*, Journal of physical chemistry. C, 2007. **111**(31): p. 11577-11582.

[138]. S Huang *et al.*, Nano Letters, 2004. **4**(6): p. 1025-1028.

[139]. Y Liu *et al.*, Nanotechnology, 2009. **20**: p. 185601.

[140]. Z Jin *et al.*, Nano Lett, 2007. **7**(7): p. 2073-2079.

Chapitre 2

« Matériel et Méthodes»

A la lumière de l'étude bibliographique menée sur les mécanismes de croissance au chapitre précédent, on peut avancer que le rendement de croissance des nanotubes par CVD est contrôlé par trois principaux processus :

- l'activation des particules de catalyseur,
- la cinétique de croissance des nanotubes,
- la désactivation des particules de catalyseur.

Pour comprendre le mécanisme de croissance, il serait souhaitable de pouvoir étudier l'évolution de ces processus en fonction des paramètres de synthèses. L'approche *in situ* qui permet des mesures cinétiques directes lors d'une expérience de CVD apparait comme étant la plus prometteuse. La spectroscopie Raman a été choisie comme technique de mesure pour plusieurs raisons : *i)* elle donne une information statistique d'un ensemble de nanotubes sur une surface de quelques µm² (taille du spot laser dans nos mesures) contrairement par exemple aux études MET in situ qui ne permettent le suivi cinétique que d'un ou de quelques tubes à la fois, *ii)* grâce à l'effet de résonance, le signal des nanotubes est exalté par rapport à celui des autres espèces carbonées présentes dans l'échantillon, ce qui facilite l'interprétation des données, améliore le rapport/signal sur bruit et autorise donc de meilleures résolutions temporelles. *iii)* elle donne des informations structurales sur les espèces formées (nature, défauts, ...). Les travaux pionniers de Chiashi *et al.*[1] et de Kaminska *et al.*[2] ont démontré la faisabilité d'une telle étude Raman *in situ* mais sur un seul type de couple catalyseur-précurseur et sans parvenir à une résolution temporelle permettant une analyse quantitative des données cinétiques.

L'image de microscopie électronique à balayage (MEB) présentée en *figure 2.1.* donne une idée du nombre de tubes sondés au cours de nos expériences, les dimensions de l'image (environ 2 µm par 2 µm) correspondant approximativement à la surface du spot laser focalisé à la surface de l'échantillon (environ 4µm²). L'épaisseur de la couche est d'environ 10 nm d'après les observations MEB. Le grand nombre de tubes sous le spot laser permet d'envisager une bonne homogénéité du signal à la surface de l'échantillon et permet ainsi d'espérer un aspect statistique pour nos mesures.

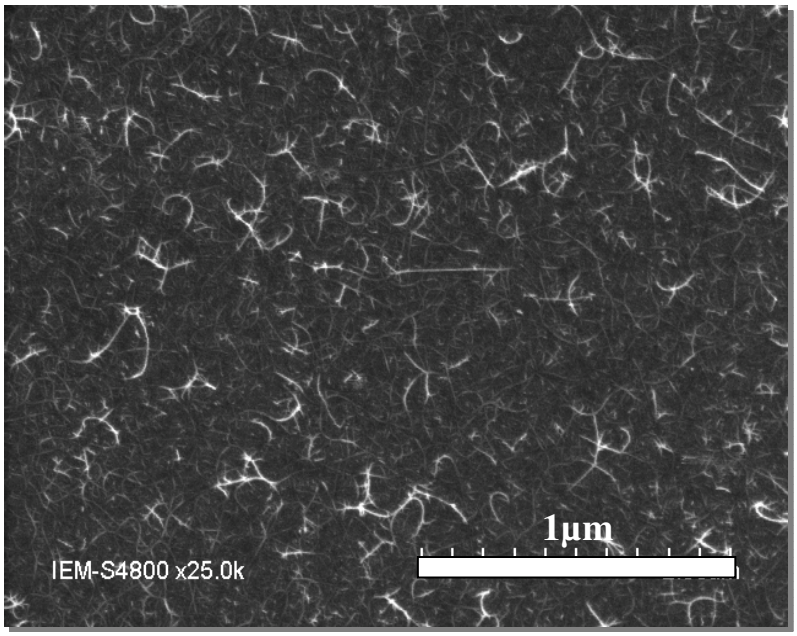

Figure 2.1. *Image MEB typique d'un échantillon après synthèse (éthanol/nickel, T=800°C, P_{EtOH}=59Pa)*

Un des aspects qui a rendu cette thèse passionnante est qu'il a fallu bâtir notre système de mesure depuis l'origine et l'optimiser de manière à le rendre performant, c'est à dire à obtenir des signaux de nanotubes intenses, homogènes, reproductibles et comparables d'une condition de synthèse à l'autre. Une bonne première moitié de la thèse a ainsi été consacrée à cette optimisation.

Après un rappel sur la diffusion Raman des nanotubes de carbone, ce chapitre sera consacré à expliciter les choix expérimentaux et à décrire les méthodes employées pour l'acquisition et le traitement du signal.

1. Propriétés vibrationnelles et spectroscopie Raman

Lors de cette revue bibliographique, nous décrirons les propriétés vibrationnelles des SWNT et leurs implications dans le cadre de la spectroscopie Raman. Pour une revue plus approfondie, le lecteur pourra se référer aux références [3-5].

Les phonons sont des modes de vibrations collectifs d'un ensemble d'atomes dans un solide. Leur analyse permet de fournir de nombreux renseignements essentiels sur la structure du matériau sondé. L'une des principales techniques expérimentales permettant d'étudier ces modes vibrationnels est la spectroscopie Raman. Elle est basée sur la diffusion inélastique de la lumière par les phonons. En effet, lorsqu'un échantillon est éclairé par une lumière monochromatique de fréquence υ_0, la lumière diffusée inclut trois composantes *(Figure 2.2.)* :

- Une composante élastique, de même fréquence que l'onde incidente υ_0. C'est la diffusion Rayleigh, la plus intense.
- A des fréquences plus faibles $\upsilon_0 - \upsilon_1$, la diffusion Stokes correspond au remplissage de niveaux vibrationnels excités (création de phonons de fréquence υ_1)
- A des fréquences plus élevées $\upsilon_0 + \upsilon_1$, la diffusion anti-Stokes correspond au dépeuplement de niveaux vibrationnels excités (annihilation de phonons de fréquence υ_1). Elle est moins intense que la diffusion Stokes conformément à la loi de Maxwell-Boltzmann car les états initiaux excités sont de probabilité plus faible. Sauf cas particuliers, on étudie donc généralement la diffusion Stokes.

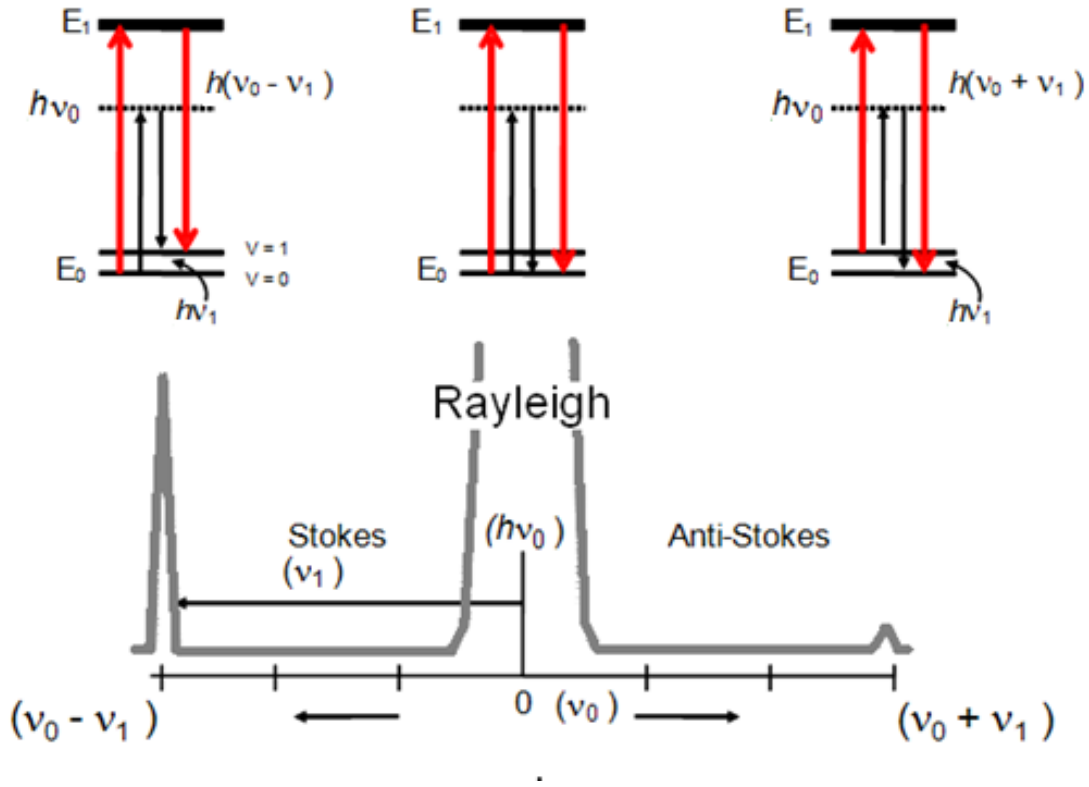

Figure 2 .2. *Schéma des processus de diffusion de la lumière: diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique (Stokes et anti-Stokes).*

Parmi les modes de vibration des SWNT, ceux qui sont les plus faciles à mesurer, les plus caractéristiques des nanotubes et qui offrent le plus d'informations sont les modes d'élongation tangentielle (TM pour "tangential modes"ou bande G) et de respiration radiale (RBM pour "radial breathing modes"), qui mettent en jeu des mouvements atomiques respectivement dans le plan de la feuille de graphène et perpendiculaires à l'axe du nanotube *(figure 2.3.)*. Le RBM présente un intérêt particulier : sa fréquence est directement reliée au diamètre du nanotube. Cette particularité fait du Raman une méthode de caractérisation particulièrement pertinente, car en relevant la valeur de la fréquence associée à ce type de vibration, on peut remonter à la valeur du diamètre *d* du tube sondé *(équation 1).* Il est à noter que les valeurs des constantes A et B varient avec l'environnement du nanotube : selon qu'ils soient individuels ou en faisceaux et selon la nature de la phase dispersante, du support ou de l'atmosphère gazeuse [4, 6-9]. Ces valeurs pour des environnements donnés font l'objet de nombreux débats à l'heure actuelle. A titre d'exemple, A=204 cm^{-1}.nm et B=27 cm^{-1} pour des nanotubes isolés et suspendus selon [7] et A=248 cm^{-1}.nm et B=0 cm^{-1} pour des nanotubes déposés sur substrat selon [8].

$$\upsilon_{RBM} = A/d+B \qquad \textit{Avec d en nm ; } \upsilon \textit{ en } cm^{-1} \qquad (1)$$

Les mouvements d'élongation tangentielle comptent trois modes de symétrie différents dans le cas de tubes achiraux chaise (armchair) et zig-zag, et six dans le cas des tubes chiraux. Le mode le plus intense en Raman est le mode A_{1g} (mode tangentiel sur *la figure 2.3.*). La bande TM résultante se situe autour de 1585 cm^{-1} avec des épaulements visibles à plus basse fréquence (entre 1500 et 1580 ,cm^{-1}), appelés bandes G-.

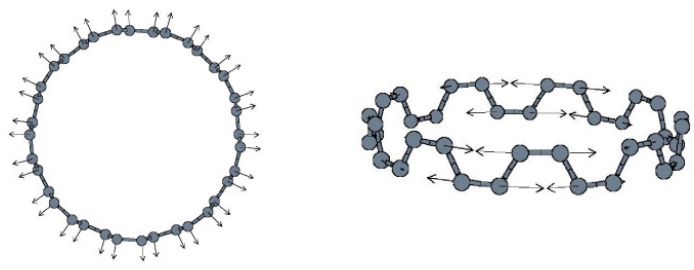

Figure 2.3. *Déplacements atomiques associés aux modes RBM (à gauche) et TM (à droite).*

Un autre pic Raman, plus large, est fréquemment observé au voisinage de 1300 cm^{-1} et est appelé bande D. Cette bande n'est théoriquement pas active selon les règles de sélection Raman car le mode de vibration correspondant n'est pas un mode de centre de zone de Brillouin. Ce mode est activé par un processus de double résonance mettant en jeu un phénomène de diffusion des électrons par les défauts structuraux des systèmes carbonés. L'intensité de cette bande est donc reliée à la quantité de défauts. Il est a noter que la fréquence, la largeur et l'intensité de la bande D varient avec l'énergie excitatrice. La *figure 2.4.* présente un spectre caractéristique de nanotubes monofeuillets synthétisés au cours de nos expériences.

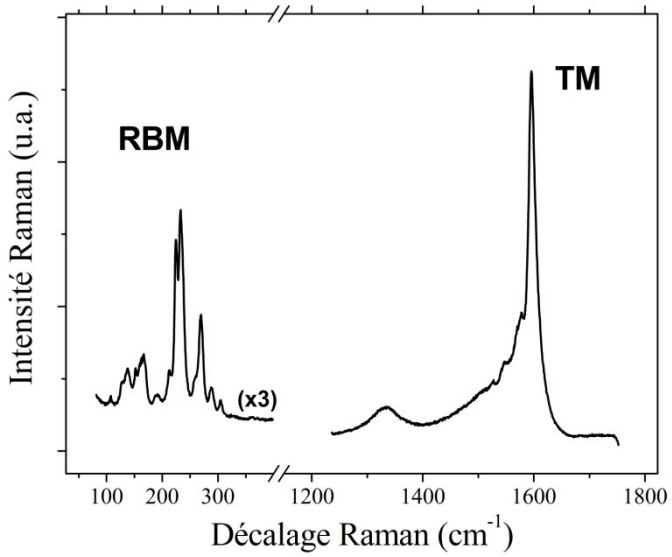

Figure 2.4. *Spectre typique de nanotubes de carbone monofeuillets (conditions de croissance : support de silicium avec une couche d'oxyde thermique de 100 nm surmonté d'une couche de 5Å de nickel, P_{EtOH}=59Pa, T=700°C), excitatrice Raman : λ=532 nm.*

Lorsque l'énergie de l'onde incidente est proche d'une énergie d'absorption optique d'un nanotube[1], le processus Raman est résonnant : la transition électronique se fait vers un état réel propre du système (flèches rouges sur la *figure 2.2.*). L'effet de résonance a pour

[1] Les sections efficaces d'absorption sont élevées uniquement pour une polarisation parallèle à l'axe des tubes. Les transitions correspondantes mettent en jeu des états excitoniques associés aux paires symétriques de singularités de van Hove caractéristiques des systèmes unidimensionnels (cf. chapitre 1. *Propriétés électroniques*)

conséquence l'exaltation du signal du nanotube par plusieurs ordres de grandeur. Cet effet d'exaltation a pu être estimé à 20-50 pour des nanotubes dispersés en solution lors de la thèse de Fabienne Dragin effectuée au laboratoire [10]. Les énergies de transitions électroniques correspondantes se situent dans le visible et le proche infrarouge et dépendent directement de la structure du nanotube, c'est-à-dire de son diamètre et de son angle chiral. Lorsque l'on étudie un échantillon contenant plusieurs types de SWNT, seuls contribuent au signal les nanotubes résonnants. De ce fait, il est nécessaire de choisir judicieusement la source monochromatique incidente en fonction des tubes que l'on souhaite observer. Le diagramme de Kataura *(figure 2.5.)* répertorie les énergies d'absorption optique des nanotubes monofeuillets et permet donc de prévoir quels nanotubes sont résonnants pour une énergie incidente donnée [11]. Il existe différents diagrammes de Kataura dans la littérature, en fonction de la valeur de l'énergie de recouvrement choisie dans le calcul par le modèle liaisons fortes de la structure électronique des nanotubes [12]. Cependant, l'approximation utilisée dans ces modèles qui consiste à négliger les interactions électroniques et les effets excitoniques engendrés par la courbure des nanotubes, induit une erreur prononcée en particulier pour les nanotubes de faible diamètre (inférieurs à 1,4 nm). Jorio *et al* ont ainsi proposé un diagramme tenant compte de ces différents effets [13]. Il existe également un certain nombre de diagrammes expérimentaux mesurés sur des faisceaux secs [14], sur des forêts de nanotubes synthétisés par CVD [15], sur des suspensions de nanotubes individuels [13, 14, 16] ou sur des nanotubes individuels sur substrat [17]. D'un type d'échantillon à l'autre, les valeurs d'énergie de transition optique obtenues varient sensiblement, ceci mettant en évidence l'influence importante de l'environnement physico-chimique sur les transitions optiques des nanotubes. Par ailleurs, la largeur Γ de la fenêtre de résonance de chaque nanotube est fortement influencée par l'environnement comme le rapporte le travail de Fantini *et al* [14] qui ont mesuré Γ=60 meV pour des nanotubes en suspension dans une solution de SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), Γ=120 meV sous la forme de faisceaux secs et Γ=8 meV pour un nanotube isolé sur substrat.

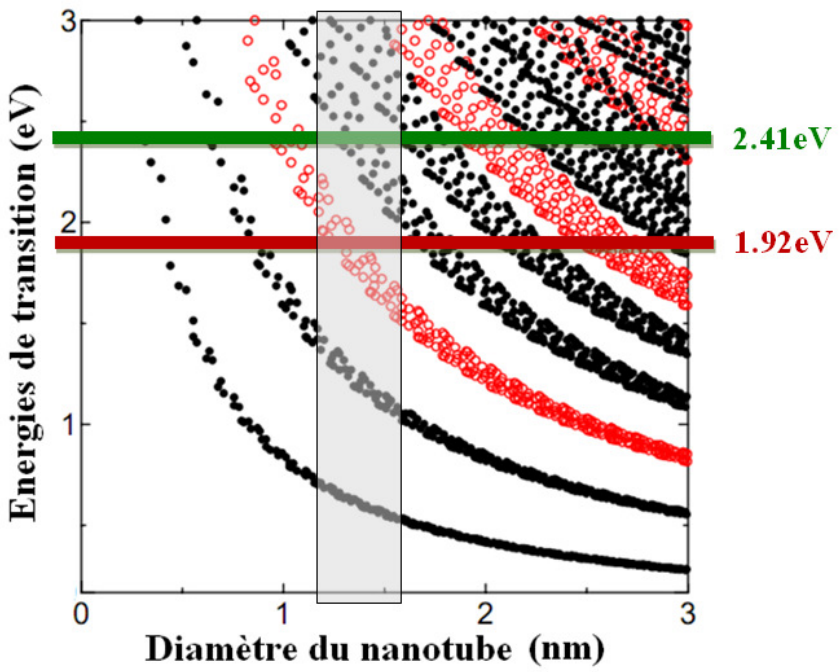

Figure 2.5. *Diagramme de Kataura d'après [18](tubes métalliques en rouge, semi-conducteurs en noir). Pour un échantillon de nanotubes produits par arc électrique (diamètres compris entre 1.2 et 1.6 nm : zone grisée), le diagramme permet d'attribuer les spectres mesurés à 2.41 eV et 1.92 eV respectivement aux nanotubes semi-conducteurs et métalliques.*

Le caractère résonnant de la diffusion Raman des nanotubes de carbone est facilement mis en évidence par la variation du profil des modes tangentiels et des modes RBM selon l'énergie d'excitation laser. Pour illustration, lorsque des nanotubes de diamètres compris entre 1,2 et 1,6 nm (échantillon Nanoledge® produits par arc électrique) sont étudiés en Raman à 2,41 eV puis à 1,92 eV, le profil des TM est significativement modifié *(figure 2.6.).* A 2,41eV, les TM mesurés sont étroits et symétriques. On retrouve principalement deux composantes dont la plus intense à 1592 cm^{-1} et une autre moins intense à 1565 cm^{-1}. La variation du profil des TM est expliquée par la signature distincte des nanotubes semi-conducteurs et métalliques. Selon le diagramme de Kataura, seuls les nanotubes semi-conducteurs sont résonnants dans cette gamme de diamètre. Lorsque le même échantillon de nanotubes est étudié avec une énergie d'excitation de 1,92 eV, le profil TM obtenu présente toujours une composante étroite et symétrique à 1592 cm^{-1} mais la composante basse fréquence autour de 1550 cm^{-1} est devenue intense, large et asymétrique *(Figure 2.6.).* Cette allure, typique des SWNT métalliques est liée à un phénomène de couplage électron-phonon [19]. Ainsi, le profil des modes TM renseigne sur le caractère métallique ou semi-conducteur des nanotubes résonnants.

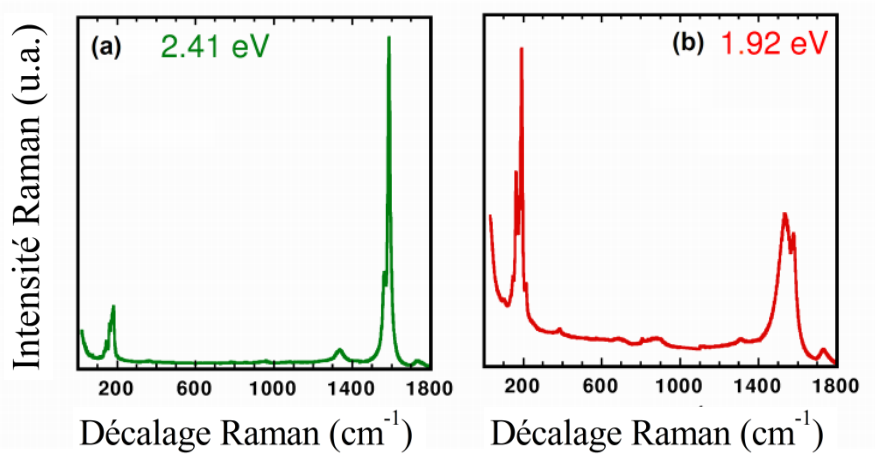

Figure 2.6. *Spectres Raman d'un échantillon de nanotubes produits par arc électrique à 2.41 eV et 1.92 eV et mise en évidence de la variation des conditions de résonance.*

Grâce à l'effet de résonance, la spectroscopie Raman est donc une technique très puissante pour la caractérisation des nanotubes. Il est primordial de garder à l'esprit qu'un spectre Raman pour un échantillon de nanotubes est essentiellement représentatif des espèces résonnantes et que la signature des autres espèces carbonées présentes dans l'échantillon (nanotubes non résonnants, carbone amorphe, fibres de carbones, MWNT, espèces graphitiques…) est indétectable même pour des concentrations non négligeables et ne devient significative que lorsque celles-ci sont présentes en quantités très importantes. Ce dernier cas sera largement abordé à l'occasion du chapitre 5 « défauts et espèces carbonées désordonnées ».

2. Dispositif et protocole pour mesures Raman *in situ*

2.1. Présentation du microréacteur CVD à fenêtres optiques

Les synthèses CVD ont été effectuées dans une cellule à température et atmosphère contrôlables et munie de fenêtres optiques *(Linkam(R) TS1500)*. Présentée en *figure 2.7*, cette cellule permet de chauffer localement un creuset circulaire de 7 mm de diamètre permettant des rampes de chauffe et de refroidissement rapides (jusqu'à 120°C/min) et donnant accès à des températures jusqu'a 1500°*C*. La mesure de la température est effectuée grâce à un thermocouple intégré dans le creuset. La température du creuset est régulée à une précision de

1°C. Le refroidissement des parois est assuré par une circulation d'eau. La cellule possède une entrée et une sortie pour les flux de gaz dont les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques. La présence de deux fenêtres optiques rend possible des mesures spectroscopiques en réflexion et en transmission. Nous avons effectue des mesures par caméra infrarouge pour connaitre l'homogénéité de la température a l'intérieur du creuset. Cette étude a montré que la température d'un substrat de silicium de 5 mm placé à l'intérieur du creuset est homogène à +/- 5°C. Des tests d'étanchéité ont été également effectués à l'aide d'un traceur à Hélium (détecteur de fuites de haute sensibilité à spectromètre de masse à hélium, équipé d'une pompe à vide turbo-moléculaire) et n'ont révélé aucune fuite sous une surpression de 1 bar ainsi que sous vide à 10^{-5} mbar.

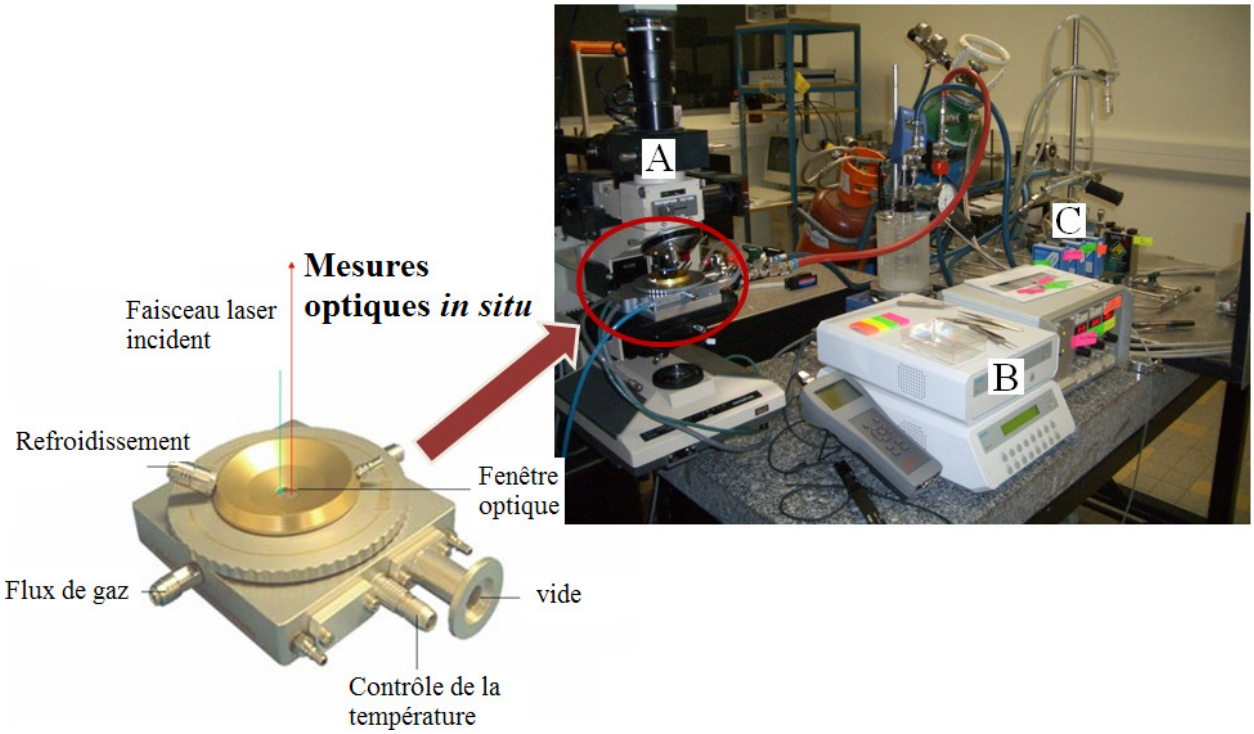

Figure 2.7. *Montage typique pour les mesures Raman in situ. A: microscope optique du spectromètre Raman. B: Interface informatique permettant le contrôle de la température. C: débitmètres massiques permettant le contrôle des flux de gaz.*

2.2. Choix stratégiques

2.2.1. Longueur d'onde

Les mesures Raman ont été effectuées avec un spectromètre micro-Raman *Jobin Yvon T-64000* équipé d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. Le laboratoire dispose de nombreuses sources laser, allant du proche infrarouge (1064 nm ou 1.16 eV) au visible (488 nm ou 2.54 eV) ; plusieurs de ces sources ont été testées. Le domaine du proche infrarouge s'est rapidement révélé inadapté à des mesures *in situ* en raison de l'intensité d'émission thermique (rayonnement de corps noir) qui devient très importante dès 300°C, noyant le signal des nanotubes. De plus, la proximité en énergie du gap de Si (1.1eV) rend l'utilisation des supports classiques à base de silicium difficile à cause de la forte photoluminescence. Pour le reste, l'arbitrage entre les différentes longueurs d'ondes du visible s'est fait en fonction de la puissance du laser utilisé. En effet, pour compenser la perte d'intensité Raman due à l'anharmonicité à haute température (perte d'un facteur 3 à 800°C, *cf. partie 2.3.3.*) et procéder à des mesures *in situ* avec une bonne résolution temporelle, il est nécessaire de travailler à une puissance laser relativement élevée. Ainsi, la source à 532 nm (2.33 eV) *(référence : millennia pro S-series, diode pumped CW)* qui permet d'atteindre une densité de puissance de l'ordre de 50 $mW.\mu m^{-2}$ sur l'échantillon avec une particulièrement grande stabilité et sans limitation de durée s'est imposée naturellement.

S'il parait clair que l'utilisation d'une forte puissance est nécessaire à l'obtention de signaux Raman intenses, il convient néanmoins de veiller à ce que la puissance lumineuse utilisée n'engendre pas de modifications locales des conditions de croissance et du signal Raman par échauffement. Pour trouver un compromis entre ces deux exigences, plusieurs puissances ont été testées sur un échantillon typique. Pour étudier l'échauffement par le laser, nous avons utilisé la diminution de la fréquence des modes de vibrations Raman lorsque la température augmente. Le déplacement attendu est de $25°C/cm^{-1}$ d'après nos propres travaux (cf. 2.3.2) et ceux de Chiashi *et al* [1]. Sur la *figure 2.8.*, on constate qu'aucun échauffement détectable ne se produit avant 48 mW. A cette puissance, le décalage de 2 cm^{-1} vers les faibles nombres d'onde correspond à une augmentation de la température de l'ordre de 50°C. Pour s'affranchir de ce problème, il a été choisi de travailler bien en dessous de cette puissance critique, soit à 12 mW. La taille du spot focalisé à la surface de l'échantillon étant de 4 μm^2 environ, la densité de puissance correspondante est estimée à 3 $mW.\mu m^{-2}$. Il est a noter que le support en silicium a ici une forte influence sur l'évacuation de la chaleur car, pour des échantillons de

poudres de nanotubes, nous avons observé un échauffement pour des puissances bien plus faibles.

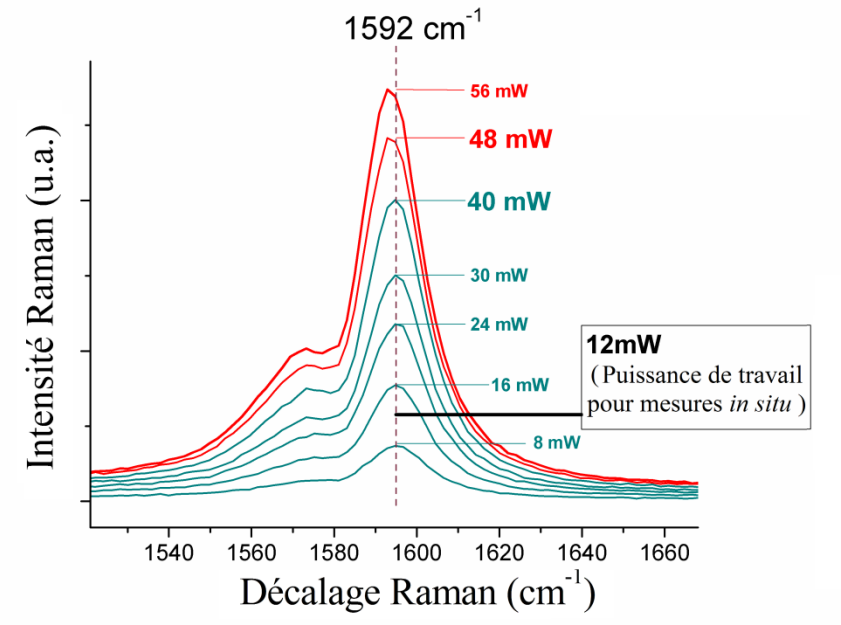

Figure 2.8. : *Influence de la puissance laser sur les modes TM. Pas d'échauffement de l'échantillon jusqu'à 40 mW.*

2.2.2. Support de catalyseur

2.2.2.1. Nature du support

Dans un premier temps, notre intérêt s'était porté sur des supports du type grille pour microscopie électronique à transmission (grilles TEM spi®) qui présentent l'avantage de permettre à la fois des mesures en transmission et une localisation spatiale des zones sondées grâce à un système de repères lithographiés à leur surface. Ainsi, il devenait envisageable de coupler directement les mesures par spectroscopie Raman avec des mesures en microscopie électronique à transmission. Ces supports ont donné lieu à de faibles rendements et à une grande inhomogénéité d'une zone à l'autre des échantillons. Dans un premier temps, ce résultat a été attribué à la mauvaise qualité de l'oxyde de surface SiO_x. Malheureusement, les recuits thermiques des grilles n'ont permis aucune amélioration. La présence d'impuretés pourrait alors être responsable même si nous n'avons pas pu en établir de preuves directes. Nous nous sommes tournés vers des supports standards du type plaquette de silicium avec une couche d'oxyde thermique (fournisseur IBS : Wafer 4 pouces, type [100], 100 nm d'oxyde

thermique) qui ont cette fois permis l'obtention de signaux intenses, homogènes et reproductibles *(figure 2.10.)*.

Des mesures en TEM post-synthèse ont quand même pu être réalisées avec ces supports grâce à la technique mise au point par Xuan Tinh Than au laboratoire en 2009. Cette technique, basée sur les précédents travaux de Meyer *et al* [20] permet de transférer par gravure au KOH les espèces synthétisées depuis la plaquette de silicium vers un support troué (grilles TEM Quantifoil). Une deuxième technique consiste à gratter la surface du substrat à l'aplomb d'une grille TEM à l'aide d'une pointe en diamant afin d'arracher des éclats de silice amorphe sur lesquels se trouvent les espèces carbonées formées. Les éclats ainsi récupérés sur la grille sont observés directement au microscope électronique. Cette double approche a donc permis de corréler les informations statistiques apportées par la spectroscopie Raman avec des mesures locales de microscopie électronique.

2.2.2.2. Nettoyage des supports

Afin de bénéficier d'un système à la fois performant et reproductible, il apparait primordial de disposer de supports les plus propres possible. Nous considérons un substrat propre s'il possède au maximum un objet de quelques nanomètres au plus par 25 µm² ; ce critère arbitraire est utilisé classiquement au laboratoire pour la préparation de surfaces de haute propreté. La propreté des substrats est contrôlée par microscopie à force atomique (AFM). Pour parvenir à ce niveau de propreté de surface, nous avons employé un procédé de lavage classique en salle blanche qui a fait ses preuves au laboratoire et qui se déroule en plusieurs étapes:

1. La première étape consiste à rincer abondamment les substrats sous un flux de trichloroéthane puis de les placer dans un bécher de trichloroéthane ultrapur (99,999%) (environ 10 mL par échantillon) sous ultrasons pendant 5 min.

2. Après avoir récupéré les substrats, ils sont de nouveau rincés sous flux soutenu d'acétone technique, puis remis sous ultrasons dans de l'acétone ultra-pur (99,999%) pendant 5 min dans les mêmes conditions. Ces deux premières étapes visent à éliminer les impuretés organiques.

3. La même procédure est répétée avec de l'éthanol de manière à éliminer les impuretés hydrosolubles.

4. Le lavage se finit par un rinçage sous flux soutenu d'eau ultra-pure à 18MΩ. L'expérience de cette thèse a montré que cette étape est la plus déterminante pour la propreté finale des substrats.

Les tests de vérification de propreté des surfaces et de densité des dépôts ont été faits par AFM en mode Tapping. Les substrats utilisés sont des wafers de silicium possédant une couche d'oxyde thermique de 100 nm d'épaisseur qui sont découpés manuellement en carrés de 5 mm de côté à l'aide d'une pointe en diamant. L'image AFM caractéristique d'un substrat après nettoyage est présentée en *Figure 2.9*. Les impuretés sont efficacement éliminées et la rugosité d'un tel substrat est mesurée de l'ordre d'1 nm.

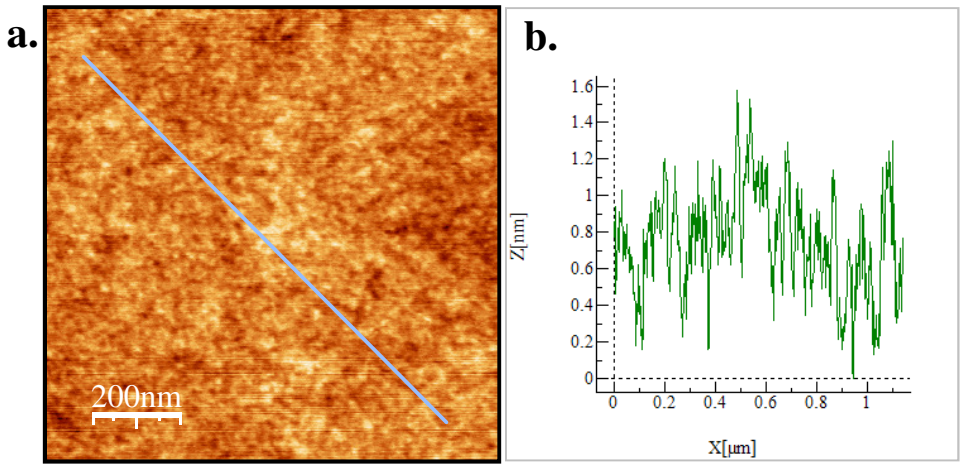

Figure 2.9. a : *Image AFM d'un substrat propre (1µm par 1µm).* ***b :*** *profil topographique associé à la ligne bleue sur A.*

2.2.2.3. Dépôt du catalyseur

La croissance de nanotubes se faisant à partir de nanoparticules métalliques, l'approche la plus naturelle consiste à utiliser des solutions colloïdales de nanoparticules individuelles et à les déposer sur le substrat (par *spin coating* par exemple). Au laboratoire, nous disposons de plusieurs sources de nanoparticules de nature chimique et diamètre différents : nickel 5 nm, fer 12 nm, fer 2 nm, et cobalt 5 nm. Ces échantillons proviennent de synthèses effectuées au laboratoire [21] ou bien ont été fournies par le groupe de Brunot Chaudret du laboratoire de chimie de coordination de Toulouse [22]. De nombreux essais de dépôt ont été effectués mais aucun d'entre eux n'a permis d'atteindre une densité de particules suffisante pour obtenir un signal de nanotubes intense et exploitable pour un suivi cinétique *in situ* de la croissance. En

effet, les suspensions colloïdales présentent une limite intrinsèque en concentration au-delà de laquelle les nanoparticules commencent à s'agglomérer puis à précipiter. Dans notre cas, déposer une goutte de solution colloïdale à saturation ne permet pas d'atteindre une densité suffisante de nanoparticules. En outre, si l'on procède à plusieurs dépôts consécutifs, les nanoparticules ont tendance à se regrouper par îlots ce qui se traduit par une forte hétérogénéité spatiale et par une diminution globale du rendement lors de la synthèse. Cette voie de dépôt a donc été abandonnée. D'une manière générale, les solutions colloïdales de nanoparticules sont plutôt employées pour la synthèse de nanotubes individuels, même si elles ont récemment permis de générer des tapis de nanotubes très denses d'une hauteur de l'ordre de quelques millimètres lorsqu'on les utilise en combinaison avec les conditions de la super-croissance (présence d'eau et d'une sous couche d'alumine) [23].

Une approche alternative consiste à déposer une fine couche de catalyseur à la surface du support par évaporation sous vide [24-26]. Dans ce cas, les nanoparticules se forment *in situ* par démouillage de la couche métallique à haute température. Ce procédé, réalisé en salle blanche à l'Université de Montpellier 2, est applicable à de nombreux métaux (nickel, fer, cobalt, or, aluminium…) et permet le dépôt de couches très fines (de l'ordre de quelques Å) et homogènes. Ainsi, en utilisant le dépôt par évaporation sous vide sur une galette de silicium (wafer) oxydé préalablement nettoyée selon le protocole décrit ci-dessus, on est capable d'effectuer des synthèses de nanotubes produisant des signaux intenses, homogènes et très reproductibles, comme montré sur la *figure 2.10*. Concernant l'épaisseur de la couche déposée, des essais ont été effectués à 3, 5 et 10 Å. L'épaisseur de 5Å ayant donné les meilleurs résultats en terme d'intensité finale, elle a donc été retenue pour la suite des expériences.

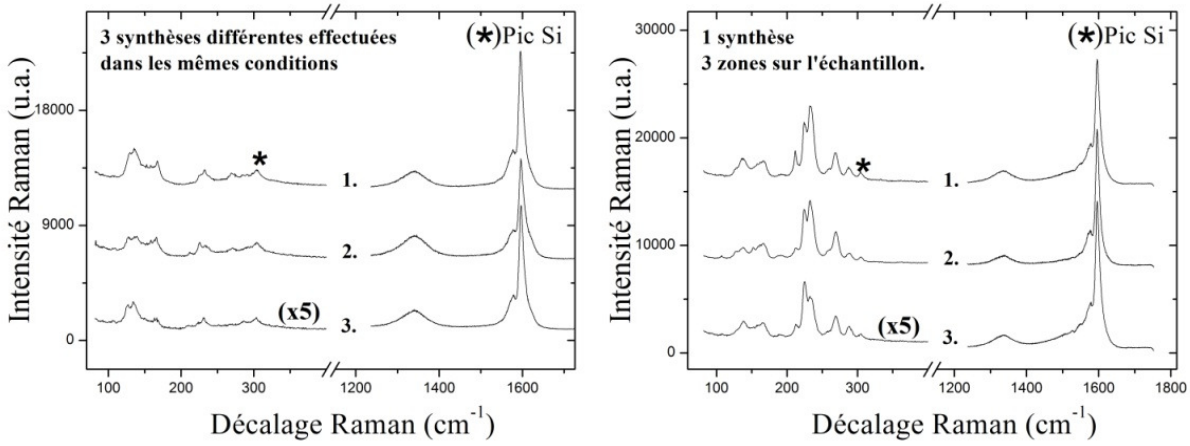

Figure 2.10. A gauche : *Spectres Raman enregistrés à température ambiante (TA) pour trois croissances différentes effectuées dans les mêmes conditions (support de silicium avec une couche d'oxyde thermique de 100 nm, couche de 5Å de nickel, P_{EtOH}=1.500Pa, T=625°C) montrant la bonne reproductibilité des synthèses.* ***A droite :*** *Trois spectres enregistrés à RT correspondant à trois zones prises au hasard sur un même échantillon montrant la bonne homogénéité des signaux à la surface du substrat (conditions de synthèse : support de silicium avec une couche d'oxyde thermique de 100nm, couche de 5Å de nickel, P_{EtOH}=56Pa, T=625°C).*

2.2.3. Protocole de synthèse

Les conditions de prétraitement (nature oxydante/réductrice, température, durée) sont très variables dans la littérature. Toutefois, une étape de réduction par le dihydrogène est très souvent utilisée avant l'introduction du précurseur carboné afin d'améliorer le rendement de croissance [27, 28]. Ce résultat empirique suggère que la forme oxydée du métal n'est pas ou peu active pour la croissance de nanotubes. Les récentes études TEM *in situ* confirment que pour les catalyseurs traditionnels (Ni, Fe, Co) la particule dans son état actif a la structure d'un métal (Ni et Co) ou d'un carbure (dans le cas du fer) mais jamais celle d'un oxyde. Toutefois, il a rapidement été mis en évidence que dans notre cas, un prétraitement de nature oxydante était très favorable à la quantité et à la qualité des nanotubes produits. Une explication quant aux causes de l'efficacité du prétraitement oxydant sera d'ailleurs proposée à l'occasion du chapitre 4. Cette contradiction peut s'expliquer par le fait que plusieurs études *in situ* et *ex situ* montrent que le méthane et l'acétylène réduisent facilement des nanoparticules de Fe_2O_3 –oxyde relativement stable- dans les conditions classiques de croissance de nanotube [29-32].

Des mesures Raman *in situ* ont été effectuées pendant le prétraitement oxydant du support catalytique (couche mince de 5Å de cobalt sur silicium oxydé thermiquement) sous oxygène pur depuis la température ambiante jusqu'à 700°C *(figure 2.11)*. Entre les différentes signatures du substrat de silicium, on peut observer l'apparition d'un pic à 670 cm^{-1} (fréquence mesurée à température ambiante) pour une température de traitement de ou supérieure à 250°C. Ce pic n'est pas observé sur un substrat vierge ou sur des supports avec une couche de fer ou de nickel. En se basant sur les données de la littérature, ce pic est attribué à l'oxyde de cobalt Co_3O_4 [33, 34]. Dans le cadre de la thèse de Hugo Navas au laboratoire, des mesures sur des couches épaisses de catalyseur (50 nm) ont permis de mettre en évidence les autres pics caractéristiques du spectre Raman de Co_3O_4 et de confirmer l'attribution. En tenant compte de l'élargissement et de la baisse d'intensité intrinsèques des raies Raman avec l'augmentation de la température, le pic d'oxyde de cobalt apparaît stable sous atmosphère d'oxygène de 290°C à 700°C. Le pic de Co_3O_4 n'est pas modifié si l'échantillon est placé sous atmosphère d'argon à haute température (jusqu'à 850°C) pendant une dizaine de minutes. Parmi les différents catalyseurs utilisés, seul l'oxyde de cobalt a pu être étudié car il est le seul à donner un signal caractéristique visible sur nos spectres Raman. Toutefois, compte tenu de la facilité avec laquelle le catalyseur de cobalt s'oxyde pendant le prétraitement, il est raisonnable de généraliser ce comportement aux autres catalyseurs utilisés, nickel et fer.

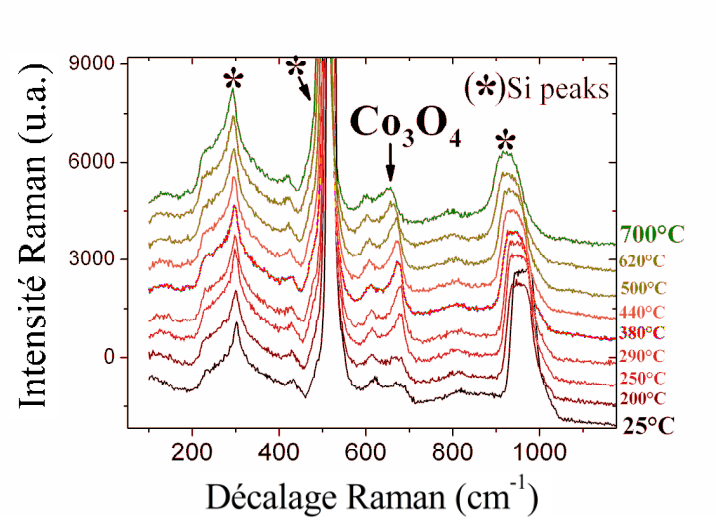

Figure 2.11. *Evolution du signal Raman de Co_3O_4 (670 cm^{-1}) pendant le prétraitement oxydant (1 atm d'O_2 de température ambiante à 700°C).*

Nous avons donc opté pour une montée en température sous dioxygène. Dans le souci de pouvoir comparer toutes les synthèses entre elles, il a également été décidé de faire subir exactement le même prétraitement à tous les échantillons avant synthèse, soit un prétraitement de 5 min à 700°C sous flux d'O_2 pur à 0,7 L/min.

Avant d'injecter le précurseur carboné, il est nécessaire d'éliminer toute trace de dioxygène dans la cellule de réaction. Pour cela, on purge avec de l'argon pendant 10 min à un débit de 4 L/min, ce qui correspond à environ 1000 renouvellements d'atmosphère de la cellule. Le précurseur carboné est ensuite injecté et sa pression partielle est ajustée par dilution dans l'argon, le tout à un flux total invariable de 1.4 L/min. Pour le cas particulier de l'éthanol liquide, nous avons utilisé un bulleur rempli d'éthanol et traversé par de l'argon. La pression partielle est ajustée en jouant sur la température du réservoir d'éthanol et sur le débit d'une ligne de dilution d'argon pur ; la pression partielle correspondante est calculée à partir des tables de pression de vapeur saturante. Suivant le système catalytique utilisé, la durée typique d'une synthèse (durée pendant laquelle la bande G augmente) varie entre 10 s et 120 min. Une fois que le signal Raman des nanotubes a cessé d'évoluer, on redescend à température ambiante sous atmosphère de synthèse.

Lors du déroulement des expériences, une attention toute particulière a été portée au respect scrupuleux de la durée de chaque étape, condition nécessaire à une bonne reproductibilité des synthèses. Le protocole de croissance, présenté en *figure 2.12,* a été voulu le plus simple possible (absence d'additifs du type H_2 ou H_2O, pas de sous couche du type alumine, synthèses à débit total constant, prétraitement constant), ceci pour limiter le nombre de paramètres et mettre en évidence les paramètres les plus influents.

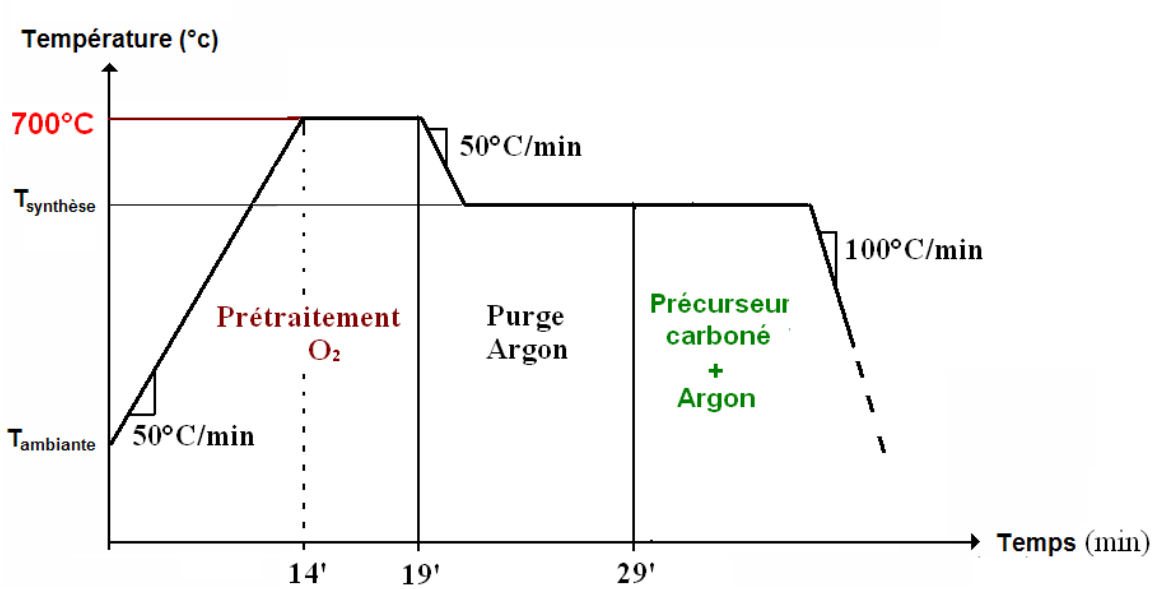

Figure 2.12. *Protocole de synthèse CVD.*

2.3. Protocole d'acquisition des données cinétiques

2.3.1. Choix de la zone spectrale

A l'évidence, l'option la plus excitante serait d'étudier indépendamment les cinétiques de croissance de chaque type de nanotube (n,m) en mesurant les cinétiques des RBM correspondants. Cependant, les modes RBM sont nettement moins intenses que les TM dans nos conditions de mesure (de l'ordre de 10 à 20 fois moins intense que les TM à 532 nm). Pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant, le temps d'acquisition minimum est de l'ordre de 30s pour les RBM, imposant une résolution temporelle rédhibitoire pour de nombreuses conditions de synthèse. De plus, l'élargissement des raies, la diminution d'intensité et la modification des conditions de résonance à haute température rendent le suivi et l'attribution des pics difficiles (au-delà de 600°C, tous les RBM présents se fondent en deux bandes larges et peu intenses *cf. figure 2.13)*.

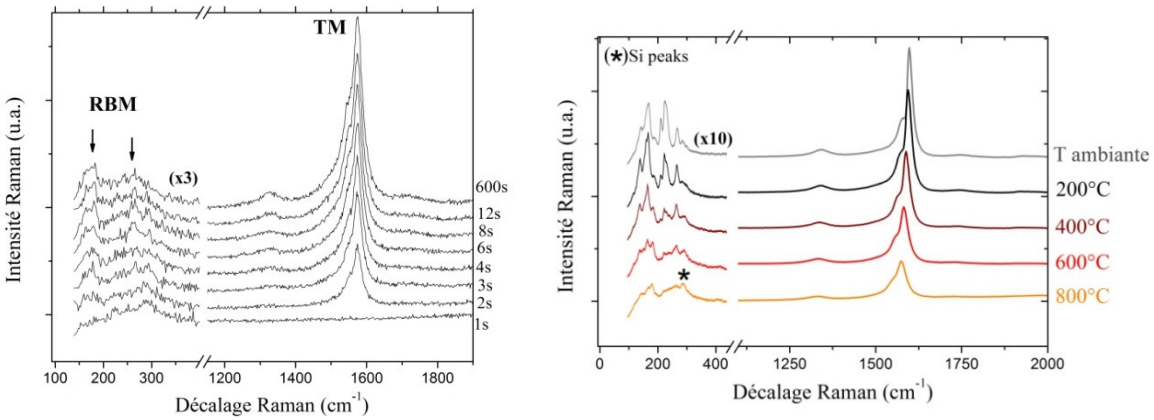

Figure 2.13. A gauche : *Evolution du signal Raman au cours d'une synthèse (conditions de croissance : éthanol/nickel, T=800°C, P_{EtOH}=533Pa), spectres de 1s. A* ***droite :*** *Evolution du spectre Raman d'un échantillon de nanotubes chauffés de TA à 800°C.*

La bande G (TM), de loin la plus intense, est le seul signal caractéristique des nanotubes à présenter une intensité suffisante à température de synthèse pour un suivi cinétique *in situ* dans nos conditions de mesure. Si on fait l'hypothèse que la section efficace de diffusion d'un nanotube ne varie pas significativement avec la longueur du tube comme le suggèrent les travaux de Rahmani *et al [35]* (pas de variation significative de la section efficace au-delà de quelques dizaines de nanomètre) et qu'il n'y a pas d'orientation privilégiée des nanotubes dans le plan du substrat, l'intensité de la bande G peut alors être considérée comme proportionnelle à la longueur globale de tous les nanotubes en résonance. Une question vient alors : *la population des nanotubes résonnants est-elle représentative de l'ensemble des nanotubes de l'échantillon ?*

Pour savoir quels sont les nanotubes qui contribuent le plus aux spectres mesurés à 532 nm, il est d'abord nécessaire d'estimer la fenêtre de résonance des nanotubes de nos échantillons et de choisir un diagramme de Kataura adapté. Or on sait que les valeurs des énergies de transition optique ainsi que la largeur des fenêtres de résonance de chaque nanotube varient sensiblement selon l'environnement physico-chimique (*cf. § 1 de ce chapitre*). Dans une moindre mesure, les constantes A et B qui définissent la relation entre diamètre du nanotube et fréquence RBM sont également fonction de l'environnement. De ce point de vue, attribuer à chaque RBM une chiralité donnée nécessiterait une étude à part entière et la construction d'un diagramme de Kataura expérimental adapté à nos échantillons. Cette étude est d'ailleurs en cours de réalisation dans le cadre de la thèse d'Hugo Navas au laboratoire. On propose

donc simplement ici de citer quelques exemples de nanotubes résonnants à 532 nm, sur la base des valeurs d'énergie de transition rapportées dans la littérature. Nous considérons d'une part les valeurs d'énergie utilisées par Michel *et al* à partir des calculs de Popov [1, 2], qui sont probablement surestimées de quelques dizaines de meV pour nos échantillons car il s'agit de valeurs pour des nanotubes individuels. D'autre part, nous considérons les valeurs d'énergie calculées et validées expérimentalement par Jorio *et al* [3] et Maultszch *et al* [4] qui sont probablement surestimées de quelques dizaines de meV pour nos échantillons car leurs nanotubes sont dispersés dans des suspensions aqueuses. La fenêtre de résonance considérée est de 120meV, conformément à la valeur rapportée par Fantini *et al* [5] pour des nanotubes en faisceaux.

- armchair semi-conducteurs (20,0) (32,0)
- armchair métallique (10,0)
- proche zig-zag semi-conducteurs (10,9) (13,12)
- zig-zag métallique (7,7)
- chiraux semi-conducteurs (10,4) (8,5)
- chiraux métalliques (9,3) (9,6) (10,1) (8,5)

A 2.33eV (532 nm), une grande variété de nanotubes (chiraux, zig-zag, armchair, semi-conducteurs et métalliques), qui couvre toute la gamme de diamètres, est donc en résonance. La portion de nanotubes résonnants à 532 nm inclut donc suffisamment d'espèces de diamètres et d'angles chiraux différents pour que l'intensité de la bande G puisse être considérée comme représentative d'un ensemble et non d'un type de tube particulier. Par conséquent, on considère que l'augmentation de l'aire de la bande G durant une mesure cinétique traduit la croissance globale de l'ensemble des nanotubes. Cependant, les sections efficaces varient fortement d'un tube à l'autre en condition de résonance optimale [6] et il faudra garder en mémoire que si la distribution de diamètre évolue avec les conditions de synthèse, la section efficace apparente de la bande G, c'est à dire l'intensité par unité de masse, pourra elle aussi varier de façon sensible [7, 8].

2.3.2. Acquisition, dépouillement et normalisation des données

L'optimisation du système catalytique ayant permis l'obtention de signaux intenses à température de synthèse, la durée d'acquisition des spectres a pu être abaissée à 1s. Le temps de latence imposé par le cycle de fermeture-réouverture de l'opercule du spectromètre entre deux enregistrements étant d'environ 1s, la période temporelle de mesure est donc de 2s. Pour obtenir l'évolution temporelle de l'aire de la bande G à partir de l'ensemble des spectres enregistrés, un programme utilisant le langage GNU Octave® a été développé par Jean-Roch Huntzinger (Laboratoire GES à l'Université de Montpellier 2). Ce programme, dont le scripte est présenté en annexe, permet d'intégrer la surface de la bande G (méthode des trapèzes avec une correction de type ligne de base affine) et d'en tracer l'évolution en fonction du temps *(figure 2.14)*. Sauf cas particulier identifié au cours de l'analyse visuelle, les bornes d'intégrations de la bande G sont fixées à 1440 et 1700 cm^{-1}.

Le but étant de procéder à une étude systématique de l'évolution de la cinétique de croissance en fonction des conditions de synthèse, il est nécessaire de normaliser les courbes obtenues de manière à pouvoir les comparer entre elles. Tout d'abord, les mesures Raman n'étant pas toutes faites le même jour, il convient de tenir compte des dérives éventuelles au niveau de l'alignement du laser et de la partie optique du spectromètre. Une seconde source d'erreur provient de l'hétérogénéité en transmission de la fenêtre optique située au dessus de l'échantillon : dans une zone froide de la cellule, elle peut être un lieu de condensation des espèces carbonées issues de la décomposition du précurseur. La solution pour s'affranchir de ces deux dérives est de normaliser le signal de la bande G par rapport à un étalon interne. Le mode longitudinal optique F_{1g} du silicium à 521 cm^{-1}, intense et présent sur tous nos échantillons à intensité égale (à plus ou moins 5%) s'impose comme un choix évident. Parallèlement, il est nécessaire d'introduire un facteur correctif compensant la perte d'intensité des signaux avec l'augmentation de la température. Un étalonnage a ainsi été réalisé sur un échantillon à 532 nm pour estimer l'évolution de ce facteur en fonction de la température pour la bande G et pour le pic du silicium *(figure 2.15)*. La quantité de nanotubes L(t) peut alors s'exprimer comme suit :

$$L(t) = \frac{G(t).f\mathrm{G}}{Si.fsi}$$

où G(t) est l'aire de la bande G en cours de synthèse, f_G le facteur correctif en température de la bande G, Si l'aire du pic du silicium mesuré à température de synthèse et f_{Si} le facteur correctif en température du pic Si.

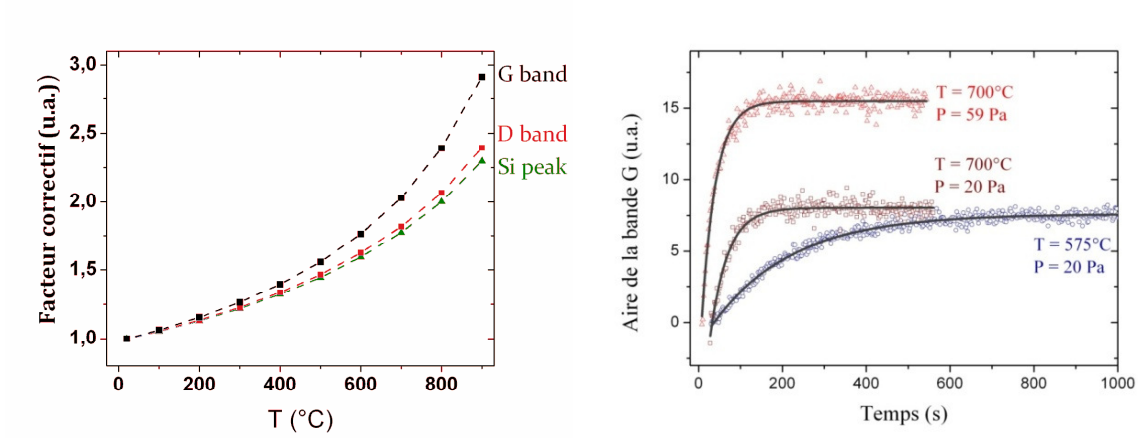

Figure 2.15. A gauche : *Evolution du facteur correctif en température.* ***A droite :*** *courbes cinétiques obtenues après intégration, normalisation et correction pour conditions de synthèse différentes.*

La cinétique de croissance CVD des nanotubes est étudiée depuis plusieurs années par le biais de mesures de réflectivité sur des tapis de nanotubes alignés verticalement [38-40]. Les courbes cinétiques obtenues sont caractéristiques d'un processus d'auto-désactivation exprimé par l'équation différentielle (1) :

$$d^2L/dt^2 = -1/\tau \, . \, dL/dt \qquad (1)$$

Après intégration, on obtient :

$$L(t) = \upsilon.\tau \, (1 - \exp(-t/\tau)) \qquad (2)$$

où L(t) est l'évolution temporelle de la quantité de nanotubes (longueur globale), υ la vitesse initiale de croissance (pente à l'origine de la courbe ajustée) et τ la durée de vie caractéristique. On notera que la quantité finale de nanotube (quand t tend vers l'infini) est égale au produit de la vitesse initiale par la durée de vie.

En ajustant nos courbes expérimentales avec la fonction (2) *(lignes noires sur la figure 2.14)*, on peut donc extraire deux grandeurs cinétiques indépendantes : υ qui renseigne sur les processus de croissance et τ qui renseigne sur les processus de désactivation. Dans la majorité

des cas, cette fonction ajuste de façon très satisfaisante les points expérimentaux, mais nous verrons dans la suite de ce manuscrit qu'elle est moins appropriée dans certains cas.

Lorsque la croissance est terminée, la cellule est redescendu a TA et on procède à des mesures à cinq endroits différents pour vérifier la bonne homogénéité du signal à la surface. Il nous a semblé raisonnable de considérer que l'homogénéité était correcte si au moins 4 spectres sur 5 sont dans une fenêtre de variation relative inférieure à 30%. Dans le cas où l'échantillon ne remplit pas cette condition, la synthèse est recommencée. Dans le même temps, cela permet de comparer les signaux provenant de zones hors et sous spot laser, on peut ainsi vérifier que le laser n'induit pas de modification locale des conditions de croissance et que les espèces produites sous le spot laser sont équivalente à celles produites sur le reste du substrat.

2.3.3. Exploitation et interprétation du rapport bande G sur bande D

Il a été vu plus haut que la surface de la bande G peut être considérée comme proportionnelle à la quantité totale de nanotubes et que la surface de la bande D peut être considérée comme proportionnelle à la quantité de défauts. Ainsi, le rapport d'aire de la bande G sur la bande D (noté G/D) est une indication de la densité de défauts dans les nanotubes synthétisés. Il faut néanmoins rappeler que d'autres espèces carbonées peuvent être formées lors d'une synthèse : en effet, la présence de coproduits carbonés désordonnés tels que des fibres, des nanotubes multifeuilletsss ou du carbone plus ou moins désordonné sont susceptibles de contribuer à l'intensité de la bande D. Ainsi, on distinguera la contribution des nanotubes à la bande D (bande D intrinsèque) et les contributions éventuelles des autres espèces carbonées (bande D extrinsèque). L'exaltation de l'intensité de la bande D intrinsèque due à son caractère résonnant entraîne que la contribution extrinsèque sera generalement negligeable. Néanmoins, nous verrons dans la suite de ce manuscrit (chapitre 5. « Défauts et espèces carbonées désordonnées ») que dans certaines conditions de croissance, la production massive d'espèces désordonnées entraine une bande D extrinsèque significative qu'il conviendra de ne pas négliger. Un bon indicateur pour permettre de distinguer ces deux contributions est la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum ou FWHM) de la bande D : la bande D intrinsèque des défauts des nanotubes est plus étroite que celle provenant des espèces carbonées désordonnés. Ainsi, pour un nanotube individuel de faible diamètre (inférieur à 1,4nm), la FWHM de la bande D est de l'ordre de 20 cm^{-1} [41]. La position de la bande D pouvant varier de 40 cm^{-1} en fonction du diamètre du nanotube [41], on peut alors considérer

50-60 cm^{-1} comme étant une valeur réaliste de FWHM pour un mélange de nanotubes avec une large distribution en diamètres (comme c'est la cas pour nos échantillons, telle que le montre la large distribution de pics RBM sur la *figure 2.4.*). Pour illustration, dans nos conditions de mesure, la FWHM de la bande D d'un échantillon commercial de nanotubes HiPCo est de 45 cm^{-1}. Dans le cas où la distribution en diamètre des nanotubes de l'échantillon serait particulièrement resserrée, on s'attend à ce que la FWHM prenne des valeurs inférieures à 45 cm^{-1}. En revanche, la littérature montre que les FWHM de bande D du carbone amorphe peuvent aller de 100 à 300 cm^{-1} en fonction du type de carbone désordonné et de l'énergie excitatrice [42]. On ne pourra par conséquent considérer une bande D comme intrinsèque uniquement si elle présente une FWHM inférieure ou égale à 60 cm^{-1}. Au-delà de cette valeur, il faudra considérer que la bande D est la somme des deux contributions intrinsèque et intrinsèque. Ce point sera discuté en détail à l'occasion du chapitre 5 « défauts et espèces carbonées désordonnées ».

Pour calculer le rapport G/D de chacun de nos échantillons, les bandes G et D ont été intégrées sur le spectre de fin de synthèse à température ambiante grâce au logiciel Origin®. Les bornes d'intégrations choisies pour tous les spectres sont 1220-1450 cm^{-1} pour la bande D et 1450-1700 cm^{-1} pour la bande G. L'intégration se fait entre les points expérimentaux et une ligne de base affine comme le montre la *figure 2.16*, Pour mesurer la largeur à mi-hauteur de la bande D, celle-ci est modélisée par une fonction Lorentzienne à l'aide du logiciel Peakfit® en prenant comme bornes 1220-1440 cm^{-1} pour tous les échantillons.

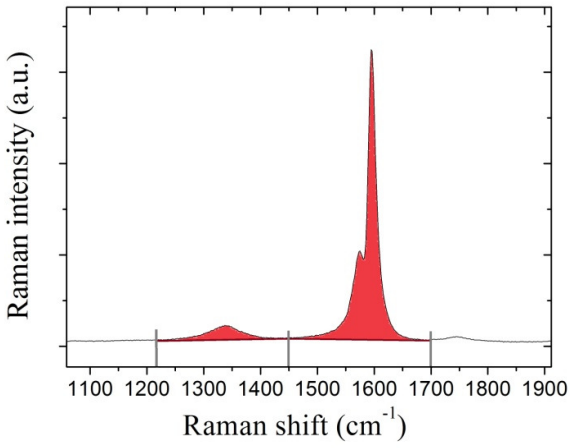

Figure 2.16. *Exemple d'intégration des bandes D & G par le logiciel Origin®. La partie intégrée est colorée en rouge (entre 1220 cm^{-1} et 1440 cm^{-1} pour la bande D et 1450 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} pour la bande G). Le spectre correspond au résultat d'une synthèse classique (Ethanol et Nickel) et a été enregistré à température ambiante et à 532nm.*

Références bibliographiques du chapitre 2

[1]. S. Chiashi; et al, Chemical Physics Letters, 2004. **386**(89-94).

[2]. K. Kaminska *et al.*, Nanotechnology, 2007. **18**: p. 165707.

[3]. M. S. Dresselhaus R. Saito, G. Dresselhaus, Physical properties of carbon nanotubes.Imperial college press, 2005.

[4]. C. Thomsen S. Reich, J. Maultzsch. , Basic Concepts and Physical Properties Wiley-VCH, 2004.

[5]. E. Anglaret J.-L. Sauvajol, S. Rols, L. Alvarez. , Carbon, 2002. **40**: p. 1697-1714.

[6]. H. Telg J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen., Phys.Rev.B., 2005. **72**: p. 205438.

[7]. JC Meyer *et al.*, Physical review letters, 2005. **95**(21): p. 217401.

[8]. A Jorio *et al.*, Physical review letters, 2001. **86**(6): p. 1118-1121.

[9]. S Rols *et al.*, The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 2000. **18**(2): p. 201-205.

[10]. F. Dragin, *Structure et propriétés électroniques de nanotubes de carbone en solution polyélectrolyte* 2008, Université de Montpellier 2. p. p162-180.

[11]. H.Kataura *et al.*, Synth. Met., 1999. **103**: p. 2555.

[12]. R Saito *et al.*, Applied Physics Letters, 1992. **60**(18): p. 2204-2206.

[13]. A Jorio *et al.*, Physical Review B, 2005. **71**(7): p. 75401.

[14]. C Fantini *et al.*, Physical review letters, 2004. **93**(14): p. 147406.

[15]. PT Araujo *et al.*, Physical review letters, 2007. **98**(6): p. 67401.

[16]. H Telg *et al.*, Physical review letters, 2004. **93**(17): p. 177401.

[17]. T Michel *et al.*, Physical Review B, 2007. **75**(15): p. 155432.

[18]. H Kataura *et al.*, Synthetic Metals, 1999. **103**(1-3): p. 2555-2558.

[19]. M Lazzeri *et al.*, Physical Review B, 2006. **73**(15): p. 155426.

[20]. JC Meyer *et al.*, Applied Physics Letters, 2008. **92**: p. 123110.

[21]. L.Khuat-Duy, Synthèse de nanoparticules métalliques monodisperses et croissance catalytique de nanotubes de carbone monofeuillets individuels. Ecole polytechnique de Montréal. rapport de stage de maîtrise du stage - LCVN (Montpellier), 2005.

[22]. T. Ould Ely *et al.*, Chem. Mater., 1999. **11**: p. 526.

[23]. Hidekazu Nishino *et al.*, The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(48): p. 17961-17965.

[24]. L. Huang; et al, J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 11103-11109.

[25]. Y. Joon Yoon; et al, Chemical Physics Letters, 2002. **366**: p. 109-114.

[26]. Chien-Chao Chiu; et al, Surface and coating technology, 2006. **200**: p. 3199-3202.

[27]. J. P. Edgeworth *et al.*, Small, 2007. **3**(5).

[28]. G. D. Nessim *et al.*, Nano Letters, 2008. **8**(11): p. 3587-3593.

[29]. K.Nishimura; *et al*, Japanes Journal of Apllied Physics, 2004. **43**: p. 471-474.

[30]. T. de los Arcos *et al.*, J. Phys. Chem. B, 2004. **108**(23): p. 7728-7734.

[31]. Y.Homma; *et al*, J. Phys. Chem. B, 2003. **107**: p. 12161-12164.

[32]. Naoki Yoshihara *et al.*, The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(31): p. 11577-11582.

[33]. J. Llorca *et al.*, Chem. Mater, 2004. **16**(18): p. 3573-3578.

[34]. F. M. Liu *et al.*, Thin Solid Films, 2005. **471**(1-2): p. 257-263.

[35]. A Rahmani *et al.*, Physical Review B, 2002. **66**(12): p. 125404.

[36]. A Jorio *et al.*, Physical Review B, 2005. **72**(7): p. 75207.

[37]. J Jiang *et al.*, Physical Review B, 2005. **71**(20): p. 205420.

[38]. Geohegan; *et al*, APL, 2003. **83**: p. 1852.

[39]. Puretzky; *et al*, Applied Physics A, 2005. **81**: p. 223-240.

[40]. Einarsson; *et al*, Carbon, 2008. **46**: p. 923-930.

[41]. B Gao *et al.*, The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(22): p. 8319-8323.

[42]. AC Ferrari *et al.*, Physical Review B, 2001. **64**(7): p. 75414.

Chapitre 3

« Limites du domaine de croissance et processus associés »

1. Introduction : le domaine de croissance

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence de nombreuses conditions où aucune croissance de nanotubes monofeuillets n'est observée, soit parce qu'il n'y a aucune croissance d'espèces carbonées, soit parce-que les espèces carbonées formées ne sont pas des nanotubes monofeuillets. Nous avons observé que chaque système (couple précurseur/catalyseur, présence ou non de gaz additionnels, nature du prétraitement) est caractérisé par un domaine de croissance qui lui est propre. La détermination du domaine de croissance requiert une étude systématique complète en fonction de la température et de la pression partielle de précurseur.

Une étude complète a été effectuée pour le couple nickel-éthanol. L'évolution de l'aire finale de la bande G en fonction de la température et de la pression partielle de précurseur carboné pour le couple éthanol-nickel est présentée en *figure 3.1*. On peut observer que le domaine où il est possible de faire croitre des nanotubes est limité à la fois en température et en pression partielle. Dans le cas du couple nickel-éthanol, on peut définir quatre limites au domaine de croissance :

i) une limite basse température (zone bleue) : pour les températures plus basses, aucune espèce carbonée n'est observée.

ii) une limite basse pression (zone jaune) : pour les pressions partielles plus faibles, aucune espèce carbonée n'est observée.

iii) une limite basse température - haute pression (zone verte) : pour les températures plus basses, et les pressions plus hautes, on observe la signature Raman d'espèces carbonées désordonnées mais plus de signal Raman de nanotubes monofeuillets.

iv) limite haute température - haute pression (zone rouge) : pour les températures et pressions plus élevées, on observe d'abord la formation rapide de nanotubes monofeuillets puis d'espèces carbonées désordonnées en grande quantité.

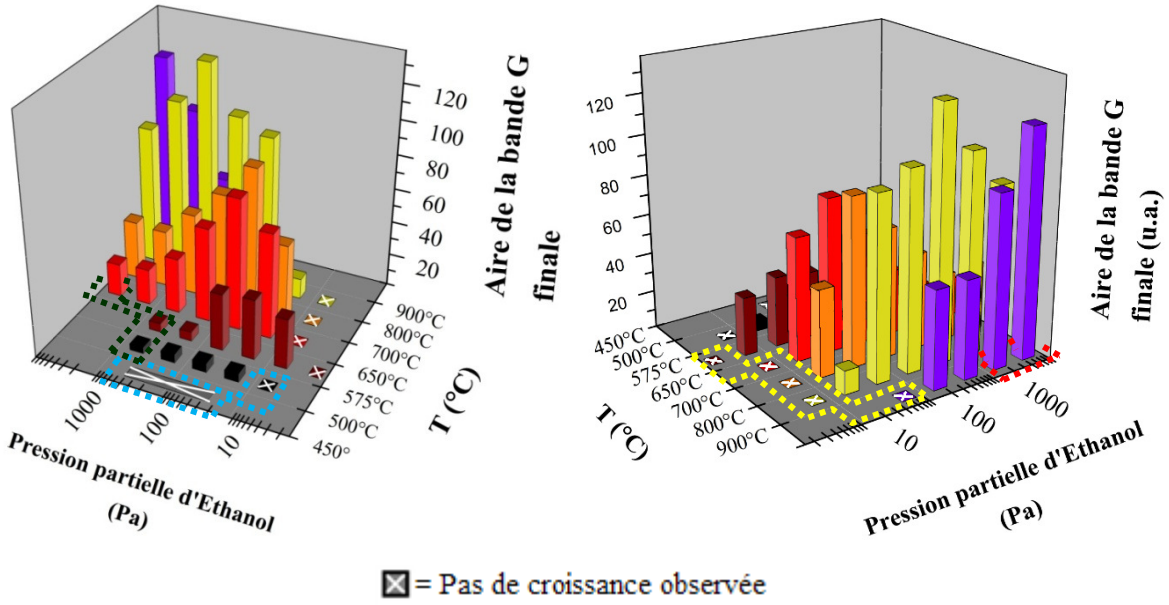

Figure 3.1. Evolution de l'aire de la bande G finale en fonction des paramètres de synthèse (Température et pression partielle d'éthanol) sous deux angles de vue différents.

Dans la suite de ce chapitre, on s'intéressera séparément à chacune des quatre limites du domaine de croissance et on tentera de déterminer quels processus en sont la cause.

2. Limite basse température

En dessous de cette limite, l'introduction de précurseur n'entraîne l'apparition d'aucun signal d'espèce carbonée dans le spectre Raman (zone bleue sur la *figure 3.1*). On peut en conclure qu'une réaction thermiquement activée et impliquée dans l'activation ou la croissance des nanotubes fixe cette limite basse température. Trois processus sont particulièrement susceptibles d'être impliqués : i) la réduction du catalyseur, ii) la décomposition catalytique du précurseur, iii) la structuration des atomes de carbone en une structure tubulaire.

i) La réduction du catalyseur

Il convient de rappeler qu'avant l'introduction du précurseur, le catalyseur est oxydé comme attesté dans le cas du cobalt par la présence du pic de Co_3O_4 (cf. partie 2.2.3. du chapitre « Matériel et méthodes »). Comme le montre la *figure 3.2*, dès que le précurseur carboné est injecté, le pic d'oxyde disparaît rapidement et la bande G, caractéristique des nanotubes de

carbone n'apparait qu'une fois que le pic d'oxyde de cobalt a complètement disparu (*figure 3.2*). Ce comportement est observé pour tous les précurseurs utilisés avec le cobalt et pour toutes les températures du domaine de croissance, y compris les basses températures. Même dans le cas du couple faiblement actif cobalt-éthylène, il a pu être observé que le pic d'oxyde disparait peu après l'introduction du précurseur. Il aurait été intéressant d'élargir ces observations aux oxydes d'autres métaux. Malheureusement, seul l'oxyde de cobalt Co_3O_4 a donné un signal suffisamment intense pour être observé pendant mes travaux.

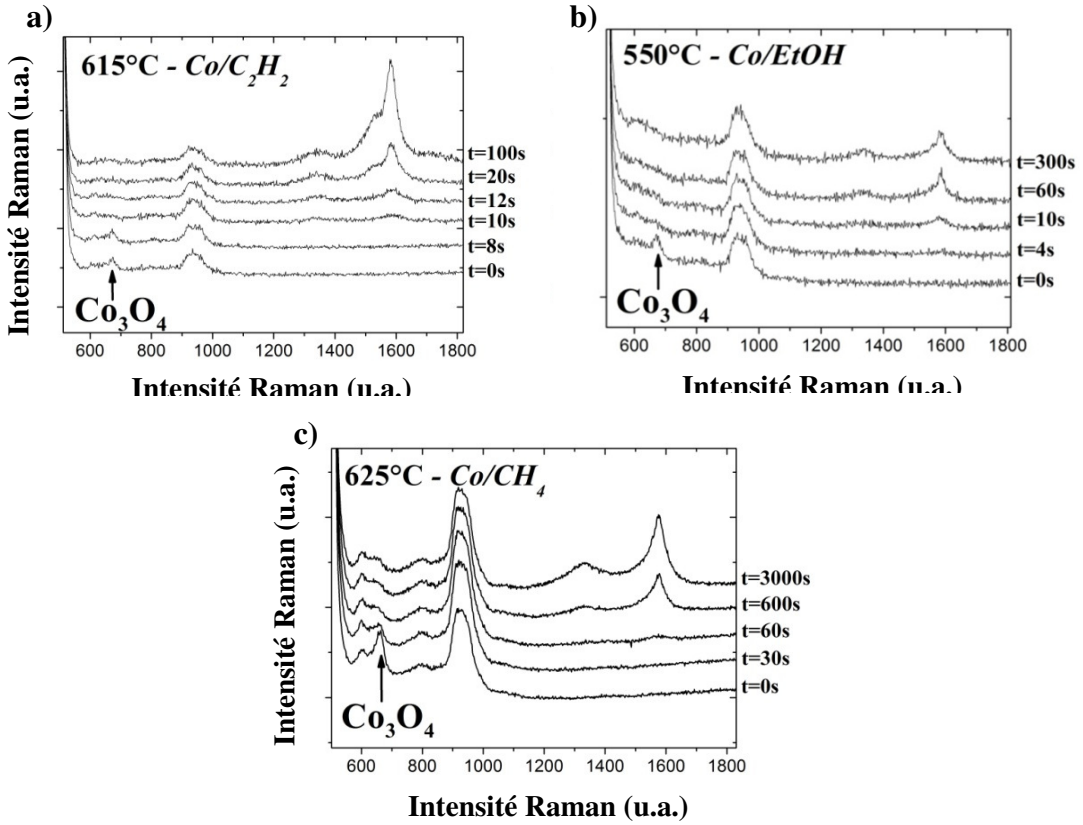

Figure 3.2. *Spectres Raman enregistrés à différents temps de synthèse et montrant la diminution rapide du pic d'oxyde de cobalt après introduction du précurseur carboné* ***a)*** *acétylène****, b)*** *éthanol,* ***c)*** *méthane*

Ces observations suggèrent que la réduction du catalyseur est une condition nécessaire à la croissance.

ii) La décomposition du précurseur

Ceci étant, la réduction du catalyseur ne constitue pas forcément une étape limitante à basse température. Pour vérifier ce point, il est intéressant de se pencher sur la présence ou non d'espèces carbonées à la température seuil de réduction du catalyseur. Dans ce sens, des travaux récents de mon équipe sur des couches épaisses de catalyseur (thèse de Hugo Navas) ont montré que l'introduction d'éthanol engendrait la disparition des oxydes de cobalt (*figure 3.3*), fer (III) et nickel à partir des températures seuils de 400, 450 et 400°C respectivement. A ces températures, on constate la formation d'espèces carbonées en quantités mesurables pour les trois couches épaisses de catalyseurs. Cependant, la signature Raman obtenue indique qu'il s'agit d'espèces carbonées désordonnées (bande D large et intense, rapport G/D proche de 1). Ces observations suggèrent que la décomposition du précurseur est possible dès que le catalyseur est réduit. On peut d'ailleurs noter que ces deux processus sont liés car la réduction du catalyseur nécessite une décomposition au moins partielle du précurseur carboné.

Cantoro *et al* [1] ont montré qu'il est possible de faire croître des nanotubes avec l'acétylène à une température de 350°C à condition *i)* de procéder à une réduction préalable du catalyseur par H_2 ou NH_3 *ii)* d'utiliser une pression de précurseur très faible ($P_{C2H2} < 10^{-2}$ mbar). Ces données viennent confirmer que la décomposition du précurseur ne fixe pas la limite de croissance que nous avons observée à basse température.

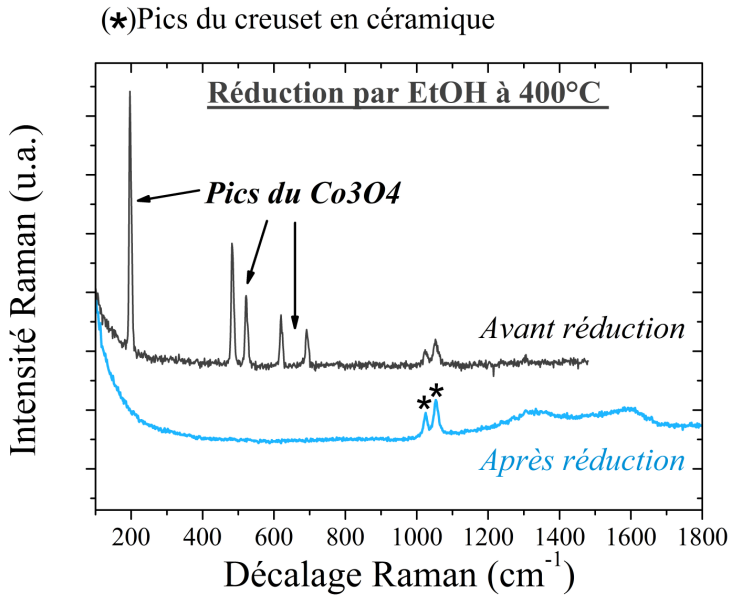

Figure 3.3. *Spectre Raman mesuré à 647 nm et à température ambiante qui montrent la disparition des pics de l'oxyde de cobalt Co3O4 après réduction par l'éthanol à T = 400°C et* P_{EtOH} *= 59 Pa.*

iii) La structuration des atomes de carbone

Comment expliquer que la température limite que nous avons observé (500°C) soit 100°C supérieure à celle requise pour la réduction de couches épaisses de catalyseur et la formation d'espèces carbonées ? Il est probable qu'avec les fines couches de catalyseur utilisées (5 angstrom), les quantités de carbone formées entre 400 et 500°C soient trop faibles pour être détectées. Le désordre des couches formées à 400°C plaident en faveur d'une limite du domaine de croissance des SWNTs à basse température fixée par la structuration des atomes de carbone. Ce processus de structuration est lié à la capacité du système à prévenir la formation de défauts (mobilité élevée des atomes de carbone) et à la faculté à guérir les défauts formés. En effet, la production d'espèces désordonnées à très basse température se comprend bien si l'on considère que dans ce domaine, la faible mobilité des atomes de carbone engendre la formation de structures désordonnée et la faible capacité du système à réarranger les défauts une fois formés. Cette hypothèse explique de façon satisfaisante pourquoi une très faible pression de précurseur est requise pour la synthèse à très basse température rapportée par Hofmann *et al* ($P_{C2H2} < 10^{-2}$ mbar à T = 350°C).

3. Limite basse pression

Comme décrit ci-dessus, il existe une pression seuil en deçà de laquelle la croissance est totalement inhibée (zone jaune sur la figure 3.1). Dans le domaine des moyennes et hautes températures (entre 575°C et 900°C), cette pression seuil augmente lorsque la température augmente. Pour déterminer si cet état inactif est permanent, nous avons dans un premier temps introduit de l'éthanol en dessous de la pression seuil pour cette température puis nous avons augmenté la pression partielle par paliers. L'évolution de l'aire de la bande G en fonction du temps a été enregistrée pendant l'expérience (*figure 3.5*). Le résultat confirme qu'en dessous de la pression seuil, aucune croissance n'est observée même après plusieurs minutes. En revanche, lorsque la pression seuil est atteinte, la croissance s'enclenche et se poursuit à une vitesse élevée conforme à celle attendue dans ces conditions. Cette expérience démontre qu'en-dessous de la pression seuil, les particules sont inactives mais pas désactivées

de manière permanente ; elles peuvent être activées en augmentant la pression partielle de précurseur au-dessus de la pression seuil.

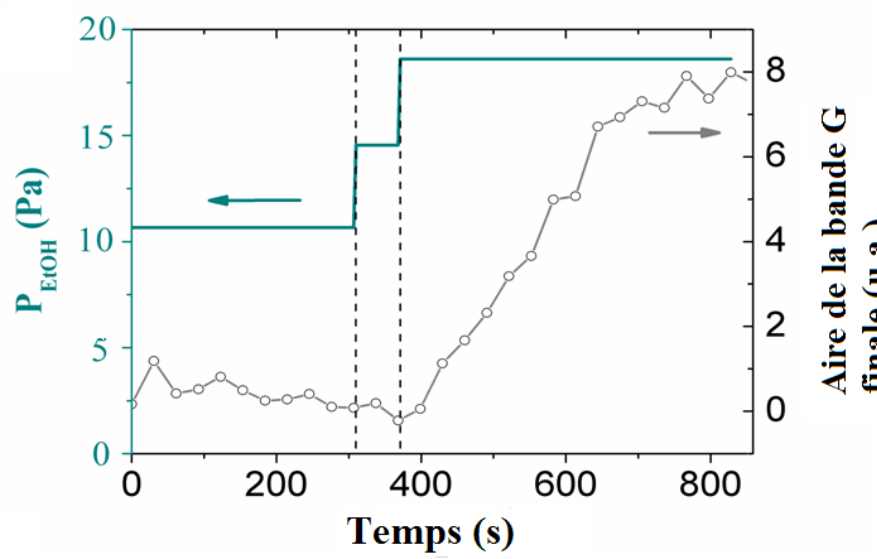

Figure 3.5 *Evolution temporelle de l'aire de la bande G (ligne grise) pendant une synthèse à 850°C avec une pression partielle de précurseur carboné croissante (ligne bleue) démontrant l'existence d'une pression partielle de précurseur minimale nécessaire à l'initiation de la croissance de nanotubes de carbone.*

Comment interpréter l'existence de cette pression seuil et son augmentation avec la température ? Plusieurs simulations indiquent que la concentration surfacique en carbone doit dépasser une valeur critique dite de sursaturation pour que la croissance d'une structure carbonée soit initiée [2, 3]. Ce résultat est conforme aux modèles classiques de germination-croissance cristalline. Une fois que la densité critique d'atomes de carbone est atteinte, des chaînes stables se forment et réticulent pour former la calotte qui engendrera éventuellement la nucléation d'un nanotube. Il est tentant d'attribuer la pression seuil observée expérimentalement à la pression de précurseur nécessaire pour atteindre cet état de sursaturation de la particule. Mais l'augmentation de la pression seuil avec la température est-elle cohérente avec cette interprétation ? Plusieurs explications peuvent être envisagées.

i) En référence aux théories de germination-croissance cristalline, la taille critique d'un germe de nucléation augmente avec la température à cause du désordre engendré [4].

ii) La concentration surfacique en carbone est dépendante de la pression de précurseur carboné gazeux et de la concentration de carbone en volume via l'équilibre entre la phase gaz et la surface et l'équilibre entre la surface et le volume. L'équilibre entre phase gaz et surface dépend de la compétition cinétique entre adsorption dissociative et désorption. En catalyse hétérogène, l'adsorption dissociative est l'étape la plus rapide sauf à hautes températures où la désorption prédomine. La concentration surfacique passe donc par un maximum avant de diminuer à haute température. Concernant l'équilibre entre surface et volume, les diagrammes de phase montrent une augmentation de la solubilité en carbone avec la température.

Nos résultats soutiennent donc fortement l'existence d'une concentration critique de nucléation dépendante de la température.

4. Limite haute température - haute pression

Pour les températures et pressions les plus élevées (T=900°C, P_{EtOH}>1000 Pa), un comportement nouveau est observé : la bande G décroît continuellement juste après avoir atteint son maximum (*figure 3.6*). Cette évolution est associée à une diminution importante de l'intensité du pic principal du silicium et à une augmentation de l'intensité de la bande D. Ce phénomène est attribué à une production quantitative de carbone amorphe recouvrant la surface de l'échantillon. En l'absence de catalyseur, ce phénomène n'est cependant pas observé démontrant que ce phénomène implique l'action de la couche de catalyseur et ne résulte pas d'une simple auto-pyrolyse du précurseur en phase gaz. Dans ce domaine, la croissance de nanotube est donc limitée par la formation simultanée de quantités importantes de nanostructures carbonées désordonnées, donnant lieu à une production d'échantillons de nanotubes de moins bonne pureté.

A ce stade, plusieurs explications peuvent être envisagées : *i)* l'évolution du catalyseur à haute température (augmentation de la taille moyenne par coalescence et/ou murissement d'Oswald) qui favorise la formation de fibres désordonnées, *ii)* la désorption de co-produits de la décomposition catalytique de l'ethanol (favorisée à haute température) qui réticuleraient en phase gaz et se deposeraient sous forme d'une couche de carbone amorphe. Pour trancher, une analyse de la phase gaz et des images MEB ou MET seraient utiles.

NB : pour ces conditions particulières, la valeur de l'aire de la bande G finale retenue pour les figures 3.5.a. et 3.5.b. correspond à la valeur maximum atteinte avant la diminution.

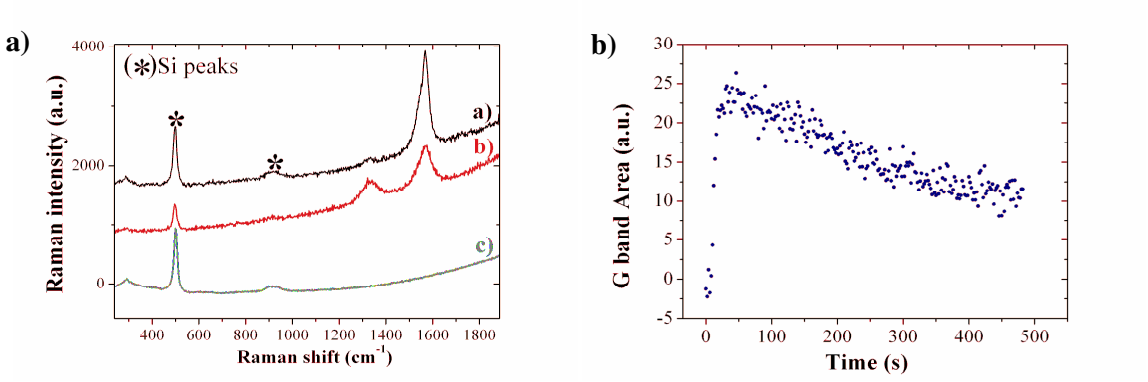

Figure 3.6. ***a)*** *Spectres Raman enregistrés (a) à t=40 s après le début de la croissance (T=900°C – 4800 Pa) (b) 300s après le début de la croissance montrant une augmentation significative de la bande D (1300 cm^{-1}), associée à des diminutions de la bande G (1570 cm^{-1}) et du pic du silicium (510 cm^{-1}). (c) Spectre Raman obtenu dans les mêmes conditions de synthèse en l'absence de catalyseur. (mesuré à 532 nm)* ***b)*** *Evolution temporelle de l'aire de la bande G avec une diminution progressive à partir de t=40 s.*

5. Limite qualitative basse température - haute pression

Dans cette région, les rendements obtenus sont très faibles. La signature Raman correspondant à une température de 500°C et une pression partielle d'éthanol de 533 Pa (cercle vert sur la *figure 3.7.a*) est présentée en *figure 3.7.b*. On observe une bande TM de faible intensité ainsi que l'absence de RBM et d'épaulement G-. De plus, on note que le rapport G/D (ici de l'ordre de 1), qui donne une indication de la qualité structurale des structures carbonées formées, est faible. Le signal obtenu est donc caractéristique d'espèces carbonées désordonnées et on ne peut pas conclure à la présence de SWNT. Ce résultat se comprend si on considère qu'à basse température et haute pression, on apporte plus d'atomes de carbone à la surface du catalyseur sans leur donner l'énergie nécessaire pour diffuser et trouver une position stable. Ce domaine de croissance sera l'objet d'une discussion approfondie à l'occasion du chapitre 5 « défauts et structures désordonnées ».

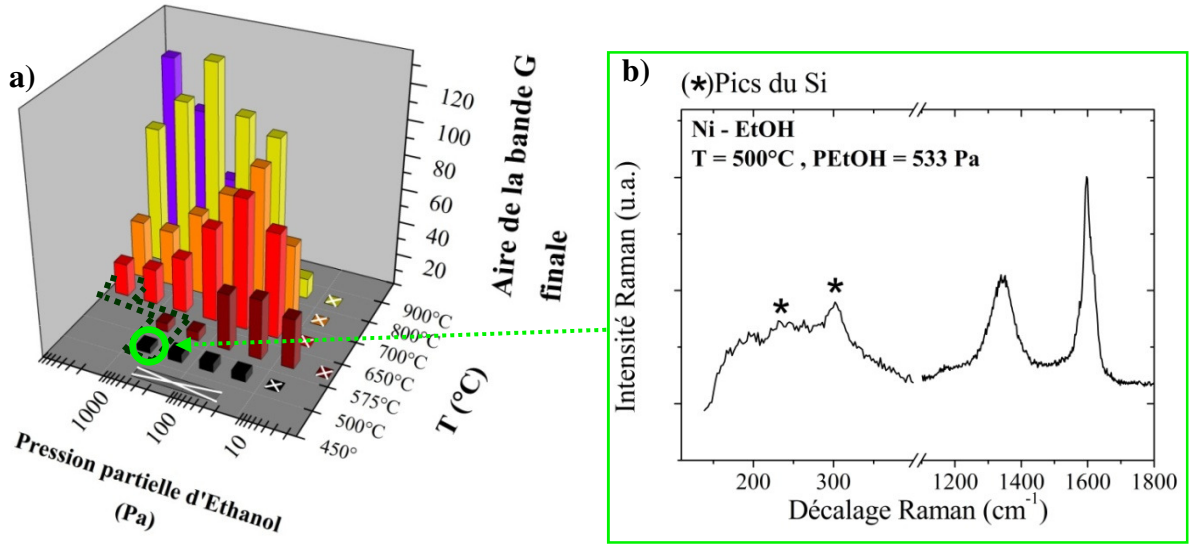

Figure 3.7. a) *Evolution de l'aire de la bande G finale en fonction des paramètres de synthèse (température et pression partielle d'éthanol)* ***b)*** *Spectre Raman mesuré post-synthèse, à 532 nm et à température ambiante pour les conditions T = 500°C , P_{EtOH} = 533 Pa.*

6. Conclusion

Le domaine de croissance est délimité par quatre limites de natures et d'origines différentes. Ces limites sont résumées sur le schéma ci-dessous avec l'interpretation que nous en proposons.

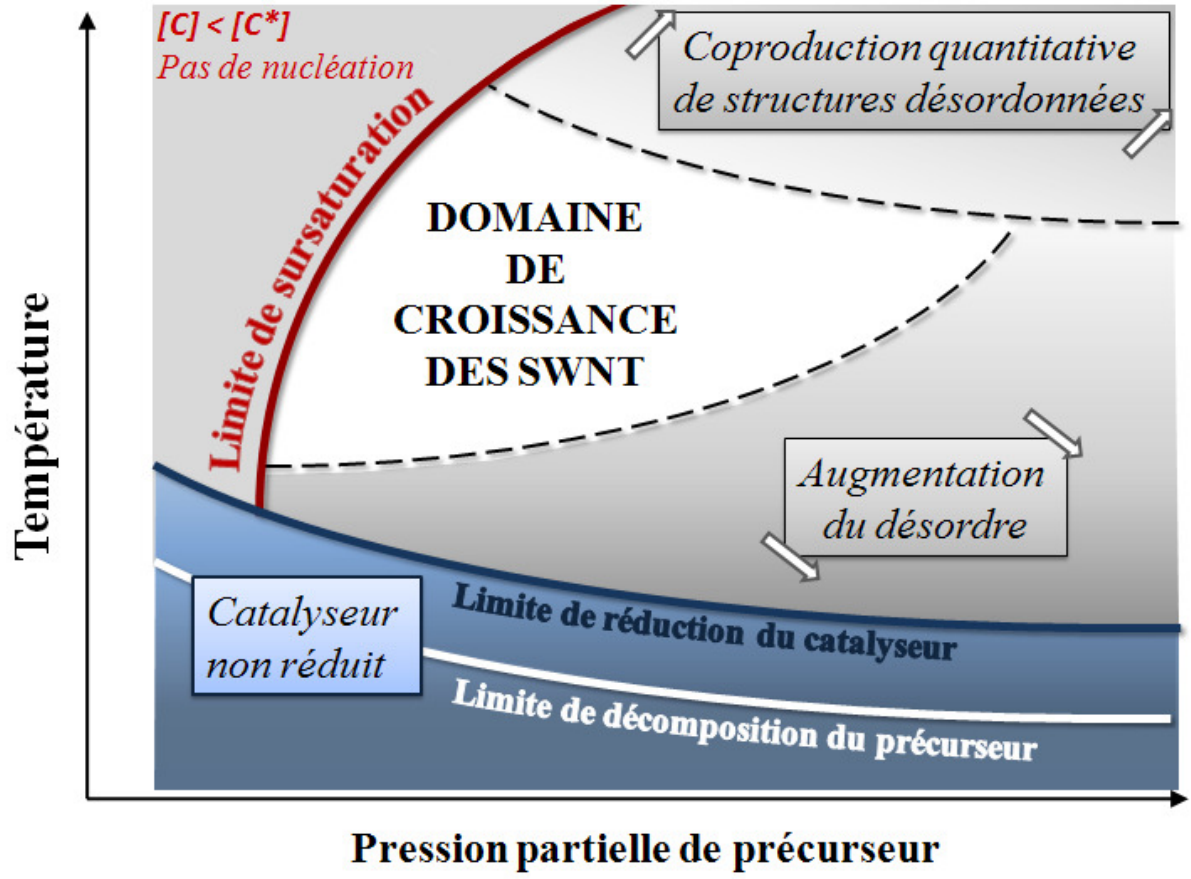

***Figure 3.8**. Diagramme récapitulatif présentant les différentes limites du domaine de croissance mises en évidence lors de ce chapitre.*

Plusieurs enseignements ont été tirés de cette étude :

1. La réduction du catalyseur initialement sous forme oxydée est une condition nécessaire à l'activation de la croissance. Sous ethanol, cette réduction requiert une température minimum estimee a 400°C pour NiO, 400°C pour Co3O4 et 450°C pour Fe2O3 d'apres les travaux recents de Hugo Navas au laboratoire. Il est évident que cette temperature seuil depend de la nature du précurseur, c'est-à-dire de son pouvoir réducteur, et de la nature du catalyseur, c'est-à-dire de son pouvoir oxydant. Ce processus se produit spontanément lors de l'injection du précurseur vers 400-450°C

indiquant que ce processus ne fixe pas la limite observée pour la croissance des SWNTs. Ceci se traduit sur la diagramme par le fait que la ligne bleue qui définit cette limite est exclue du domaine de croissance.

2. La décomposition du précurseur est une condition nécessaire mais pas suffisante pour la croissance de nanotubes de carbone. En effet, à très basse température, les espèces formées sont désordonnées et aucun nanotube de carbone n'a pu être mis en évidence. D'un point de vue theorique, cette limite dépend de la stabilité intrinsèque du précurseur et de l'efficacité du métal pour sa décomposition catalytique. Dans cette hypothèse, le nickel permettrait d'abaisser cette limite par rapport au cobalt, faisant de lui un catalyseur plus efficace quel que soit le précurseur etudié. Aussi, pour un même catalyseur, l'éthanol se décompose toujours à plus basse température que le méthane (cf. *figure 3.4.*). On s'attend à ce que cette température critique augmente lorsque la pression de précurseur diminue.

3. Nos travaux mettent en evidence l'existence d'une pression seuil pour initier la croissance. Cette pression seuil augmente avec la température. Nous attribuons ce phenomene à la concentration critique de surface (sursaturation) necessaire pour initier la croissance de structures carbonées. Plusieurs explications peuvent etre envisagees pour expliquer l'augmentation de la pression seuil avec la temperature (augmentation de la solubilité en carbone, de la vitesse de desorption ou de la taille critique du germe de nucléation) sans qu'il soit possible de trancher ici.

4. Dans le cas du couple nickel-ethanol, nous avons observe la formation quantitative de carbone amorphe à haute température et haute pression partielle : A ce stade, plusieurs explications sont possibles: *i)* la formation de nanostructures desordonnees a partir de grosses particules de catalyseur resultant de la coalescence des particules de catalyseur à haute température, *ii)* la réticulation en phase gaz de co-produits de décomposition catalytique désorbés à haute température.

5. Plus la température est basse et la pression de precurseur élevée, plus la qualité cristalline des nanotubes diminue et plus ils sont remplacés par des espèces carbonées desordonnées. D'un point de vue qualititatif, ce résultat s'explique aisément en considerant l'équilibre cinétique entre le flux de carbone à la surface et les processus de surface responsables de la création et la guérison des défauts. Dans

le cas du couple nickel-éthanol, ce sont ces processus qui fixent la limite du domaine de croissance des nanotubes à basse température.

Ce diagramme met en évidence plusieurs phénomènes fixant les limites du domaine de croissance des SWNTs. Pour d'autres couples précurseur-catalyseur que le couple étudié, les positions relatives des limites de réduction, de décomposition et d'augmentation du désordre se trouveront évidemment modifiées.

Références bibliographiques du chapitre 3

[1]. M Cantoro *et al.*, Nano Letters, 2006. **6**(6): p. 1107-1112.

[2]. H Amara *et al.*, Physical review letters, 2008. **100**(5): p. 56105.

[3]. Ding; *et al*, J. Phys. Chem. B, 2004. **108**: p. 17369.

[4]. IV Markov, *Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy*. 2003: World Scientific Pub Co Inc.

Chapitre 4

« Cinétiques de croissance et de désactivation »

Au cours du chapitre 3, nous avons défini les limites du domaine de croissance en température et en pression et nous avons noté qu'au sein de ce domaine, le rendement évolue de façon significative. L'objet de ce chapitre 4 est d'identifier et de comprendre les phénomènes à l'origine de ces variations dans le domaine de croissance.

Dans nos expériences, l'aire finale de la bande G, notée G_f, peut être utilisée comme un indicateur du rendement en nanotubes monofeuillets. De manière générale, le rendement final est connu pour être le résultat des processus d'activation, de croissance et de désactivation même si la nature et l'importance de ces processus en fonction des conditions est mal connue. Nos mesures *in situ* permettent de suivre l'évolution de la bande G en fonction du temps. Dans une première approche, nous avons choisi de comparer ces données cinétiques au modèle cinétique simple développé par Puretzky *et al*.. G_f étant le produit de la vitesse initiale de croissance ν par la durée de vie τ dans ce modèle (cf. § *2.3.2.*), l'évolution du rendement en fonction des conditions de croissance peut être mieux comprise en examinant ces deux paramètres séparément. La vitesse de croissance initiale est proportionnelle à la densité de particules catalytiques actives et renseigne sur les étapes limitantes du processus de croissance alors que la durée de vie est reliée au processus impliqué dans la désactivation de la croissance (*cf. chapitre 1, partie 3.2.1.*).

Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur le couple éthanol-nickel qui, compte tenu du grand nombre de mesures effectuées, sera analysé en détail et fera office de couple référence. Dans la suite du chapitre, nous analyserons les résultats obtenus pour les autres couples précurseur-catalyseur en identifiant leurs spécificités par rapport au couple référence et en dégageant les tendances générales.

1. Couple référence éthanol-nickel

1.1. Evolutions comparées de ν et τ

1.1.1. Introduction : *évolution du rendement.*

Le couple éthanol-nickel est le seul à avoir été l'objet d'une étude systématique de la cinétique de croissance en fonction de la température, notée T, et de la pression partielle de précurseur, notée P. Une telle étude, reprenant les résultats de 45 synthèses, a permis de tracer les évolutions du rendement de synthèse et des deux paramètres cinétiques ν et τ en fonction de T et P. En accord avec de précédents travaux [1-3], nous avons observé que pour chaque température, il existe une pression partielle d'éthanol pour laquelle le rendement est maximal et que cette pression optimale se déplace vers les pressions partielles élevées lorsque la température est augmentée (*figure 4.1*). D'une manière générale, les meilleurs rendements sont obtenus à température et pression d'éthanol élevées.

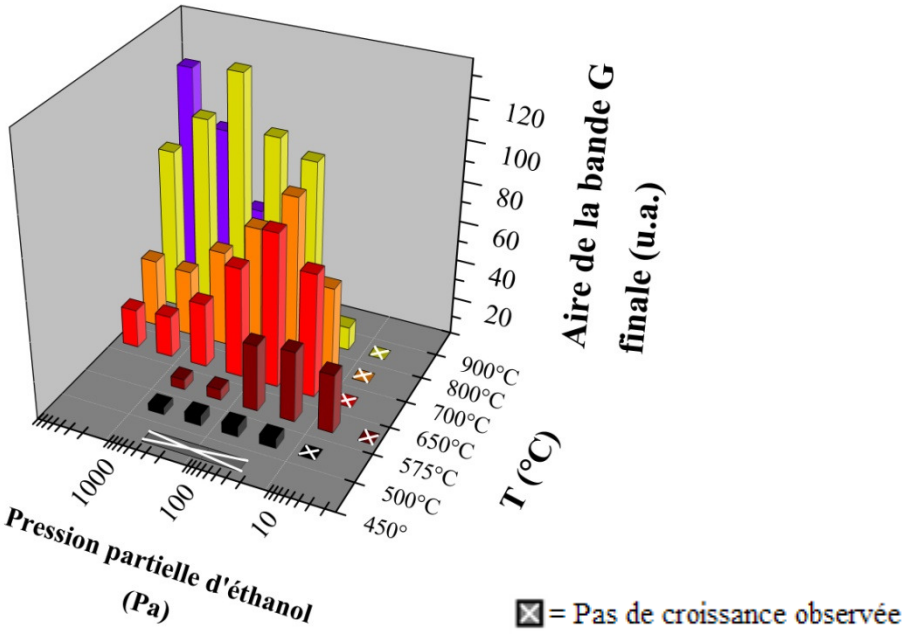

Figure 4.1. *Evolution de l'aire finale de la bande G en fonction des paramètres de synthèse (température et pression partielle d'éthanol)*

Il est clair que le rendement dépend à la fois du flux incident de précurseurs à la surface du catalyseur et de processus thermiquement activés. Pour comprendre les processus contrôlant le rendement de croissance, de nombreux points restent cependant à éclaircir :

- Quelles sont les étapes élémentaires du processus de croissance ? Quelle est l'influence des conditions de synthèse sur les différentes étapes élémentaires ? Quelle est l'étape limitante ? L'étape limitante varie-t-elle en fonction des conditions de synthèse ?

- Quelle est la nature du (ou des) processus de désactivation ? La nature du processus varie-t-elle en fonction des conditions de synthèse ? Quelles sont les étapes élémentaires de ce processus ? Comment sont-elles reliées au processus de croissance ? Comment sont-elles influencées par les conditions de synthèse ? Quelle en est l'étape limitante ? L'étape limitante varie-t-elle en fonction des conditions de synthèse ?

1.1.2. Evolutions générales de ν et τ.

Les évolutions respectives des deux paramètres cinétiques ν et τ en fonction de T et de P sont présentées sur la *Figure 4.2*. De manière générale, on observe que la durée de vie augmente lorsque l'on diminue la température et lorsque l'on diminue la pression d'éthanol. A l'inverse, la vitesse initiale de croissance augmente lorsque l'on augmente la pression et atteint son maximum à haute température. Cependant, on note qu'à partir de 800°C, ν décroît avec la température quelle que soit la pression considérée.

Ces résultats indiquent que le (ou les) processus de désactivation et le processus de croissance sont tous deux favorisés à haute température et à haute pression. On remarque également que l'optimum de rendement correspond à des valeurs de ν et τ intermédiaires, confirmant que le rendement est le résultat de la compétition entre les processus de croissance et de désactivation, tous deux favorisés par les mêmes conditions expérimentales. A température et pression d'éthanol élevées, le rendement est limité par une faible durée de vie (domaine de désactivation rapide) alors qu'à température et pression d'éthanol basses, il pâtit d'une faible vitesse de croissance (domaine de croissance lente).

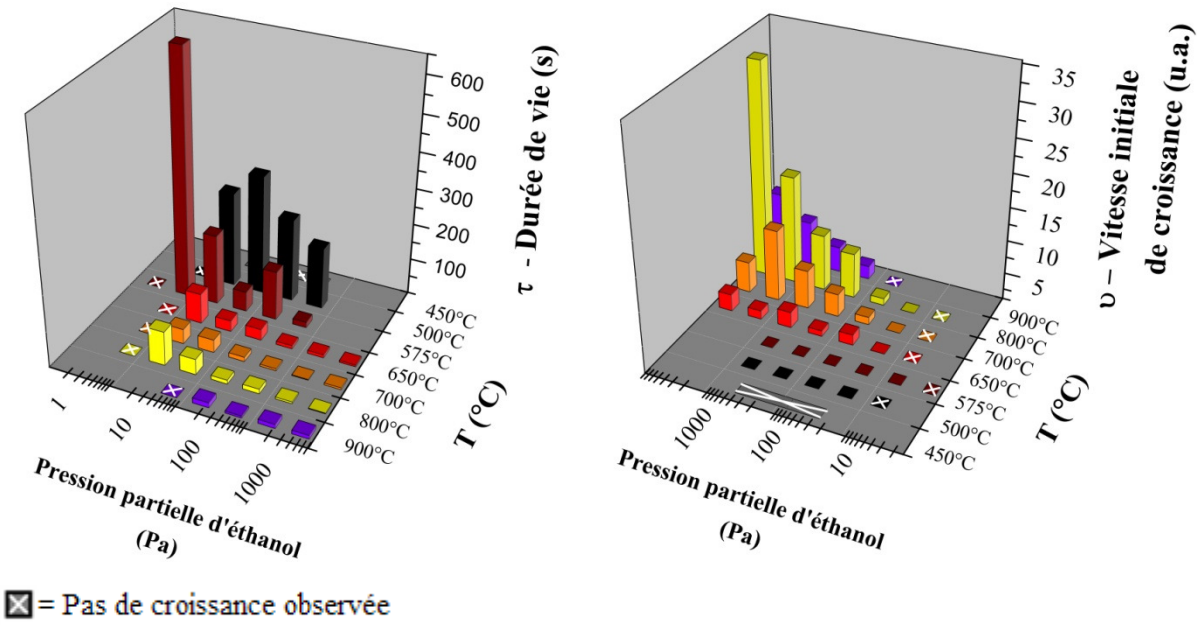

Figure 4.2. *Evolutions de la durée de vie* $\boldsymbol{\tau}$ *(à gauche) et de la vitesse initiale de croissance* $\boldsymbol{\nu}$ *(à droite) en fonction des paramètres de synthèse (température et pression partielle d'éthanol). NB : une rotation de 180° a été effectuée pour faciliter la lecture du graphe de la durée de vie.*

1.1.3. Evolutions de ν et τ en fonction de la pression partielle.

Pour étudier l'influence de la pression partielle d'éthanol plus quantitativement, deux séries de mesures complémentaires à différentes pressions partielles d'éthanol P ont été effectuées à 800°C et à 575°C. L'évolution comparée de ν et τ en fonction de P à ces deux températures est présentée sur la *Figure 4.3.*

Cette étude a permis d'identifier deux régimes : *i)* à basse pression, un régime où ν augmente et τ diminue proportionnellement à la pression partielle, *ii)* au dessus d'une certaine pression seuil, un régime où ν et τ deviennent indépendantes de la pression partielle. Ce comportement est observé pour les deux températures étudiées à la différence près que la transition entre les deux régimes intervient à plus basse pression lorsque la température est diminuée (transition à 177 Pa pour la série à 575°C et à 1600 Pa pour celle à 800°C). Les ordres réactionnels mesurés pour ν et τ sont respectivement 0,58 et -0,87 à 575°C et 1.4 et -1.1 à 800°C. Einarsson *et al.* [2] ont rapporté un comportement similaire de la vitesse initiale de croissance

dans le cas de forêts de nanotubes alignés verticalement. Par rapport à Einarsson *et al.*, nos données comportent en plus la durée de vie et nous remarquons donc que la vitesse initiale de croissance et la durée de vie présentent des évolutions inverses avec des transitions survenant aux mêmes pressions partielles.

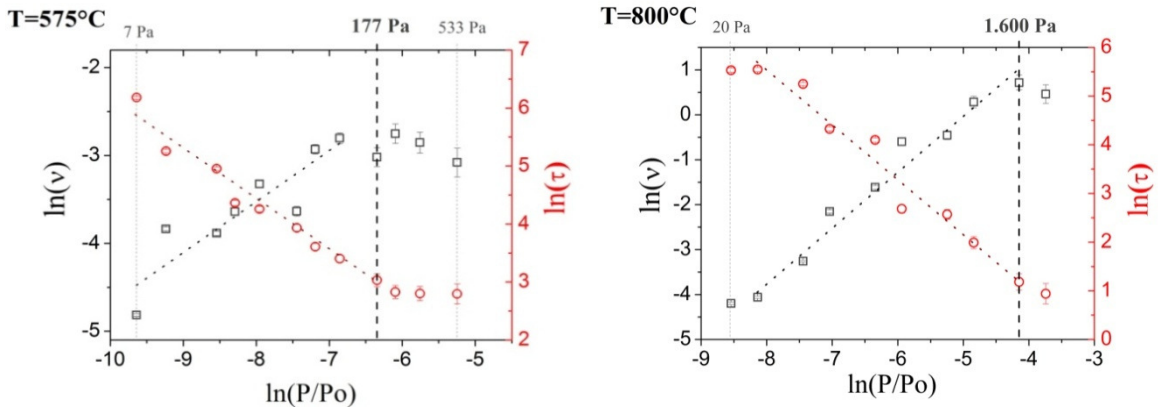

Figure 4.3. *Evolutions de la durée de vie* τ *et de la vitesse initiale de croissance* ν *en fonction de la pression partielle d'éthanol à 575°C (à gauche) et à 800°C (à droite).*

Par analogie avec les mécanismes de croissance de couches minces en CVD, on peut proposer d'attribuer le comportement à basse pression à un régime limité par le transport des réactifs en phase gazeuse, et le comportement à haute pression à un régime limité par un processus de surface (adsorption, dissociation, diffusion ou désorption). Le fait que la transition entre les deux régimes intervienne à plus forte pression lorsque la température augmente s'explique alors simplement par le fait que les processus de surface sont thermiquement activés contrairement à la diffusion en phase gazeuse.

En outre, le fait que l'évolution de la vitesse initiale de croissance soit inversement corrélée à celle de la durée de vie suggère que les processus de croissance et de désactivation partagent une ou plusieurs étapes communes. Une de ces étapes est nécessairement la diffusion du précurseur carboné en phase gaz puisqu'à la fois la durée de vie et la vitesse initiale de croissance sont influencées par la pression partielle de précurseur carboné. Le fait que la durée de vie stagne à la même pression seuil que la vitesse initiale de croissance suggère également que ces étapes communes comptent une ou plusieurs étapes de surface. Pour confirmer cette hypothèse, il est intéressant d'observer l'évolution en température présentée ci-après.

1.1.4. Evolutions de ν et τ en fonction de la température.

Comme pour l'influence de la pression partielle, une étude plus complète a été effectuée sur l'influence de la température. Pour cela, il a été choisi de travailler à une pression d'éthanol intermédiaire (P_{EtOH} = 59 Pa), permettant une large gamme de travail en température. La *Figure 4.4* présente les évolutions de ν et τ en fonction de la température de synthèse. On relève la présence de trois régimes différents : *i)* à basse température, ν augmente et τ diminue lorsque T augmente, *ii)* à températures intermédiaires (580°C<T<700°C), ν est peu dépendant de T et τ augmente lorsque T augmente, iii) à températures élevées (T>700°C), ν diminue tandis que τ continue à augmenter lorsque T augmente. On note que la vitesse initiale de croissance et la durée de vie présentent des évolutions inverses en-dessous de 700°C : en particulier la transition entre les deux régimes intervient à la même température seuil de 580°C.

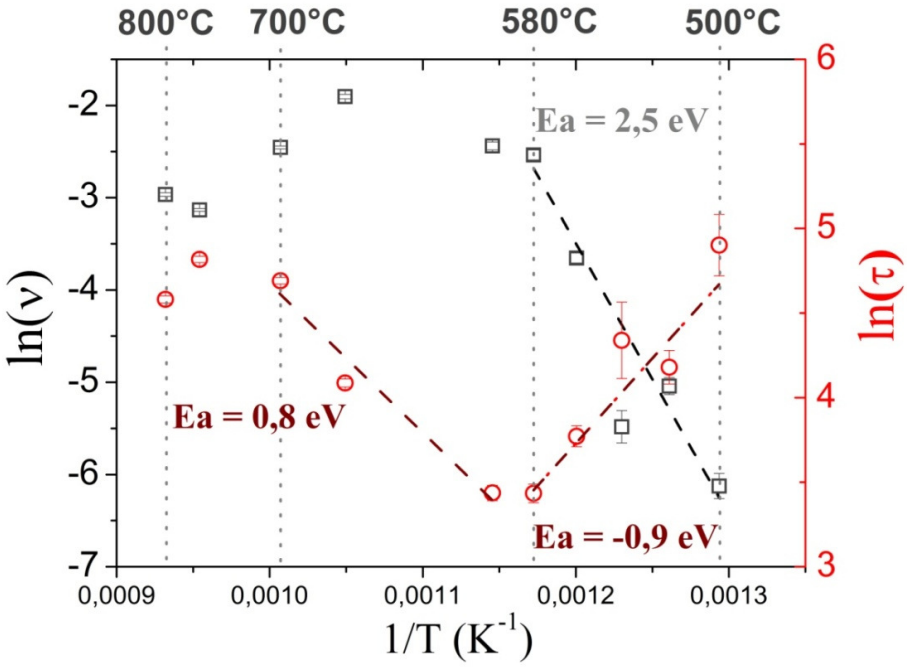

Figure 4.4. *Evolutions de la durée de vie τ et de la vitesse initiale de croissance ν en fonction de la température pour le couple nickel-éthanol (P_{EtOH} = 59 Pa).*

En-dessous de 700°C, l'évolution en température est conforme à l'attribution précédemment faite des différents régimes de croissance. Dans les conditions de faible apport énergétique (basses températures) et de fort apport en précurseur (pressions partielles élevées), la vitesse

de croissance est limitée par un processus de surface thermiquement activé tandis que dans les conditions de fort apport énergétique (hautes températures) et faible apport en précurseur (faibles pressions partielles), la vitesse de croissance est limitée par le transport en phase gazeuse. L'anti-corrélation des évolutions de ν et τ à la fois en température et en pression conforte également la conclusion que la croissance et la désactivation possèdent des étapes élémentaires communes incluant la diffusion du précurseur en phase gaz et une ou plusieurs étapes de surface (adsorption, dissociation, diffusion et/ou désorption).

1.2. Comparaison des données à un modèle cinétique simple

Pour analyser ces données, nous avons choisi de les comparer aux prévisions du modèle cinétique proposé par Puretzki *et al.* qui est actuellement le plus utilisé pour rendre compte des cinétiques de croissance des nanotubes [4]. Les données cinétiques en température ont donc été tracées sous la forme d'un graphique d'Arrhenius car ces graphiques fournissent des informations précieuses pour déterminer les étapes élémentaires impliquées dans les processus de croissance et de désactivation et également pour valider un modèle cinétique.

En particulier, Puretzky *et al* [5] ont proposé un modèle cinétique dans lequel la désactivation de la croissance résulte de la formation d'une couche de carbone encapsulant progressivement la particule. Ce modèle prévoit notamment que ν est proportionnel au flux F d'atomes de carbone générés à la surface de la particule tandis que τ est inversement proportionnel à F. Les équations de ν et τ sont présentées ci-dessous :

$$\nu \approx \frac{F}{z} \quad , \quad \tau \approx \frac{\alpha S n}{F} \frac{k_g}{k_d} \qquad (1)$$

Avec F le flux d'atomes de carbone générés à la surface de la nanoparticule, z le nombre de feuillets du nanotube, α le nombre de feuillets de la couche désactivante, S l'aire de surface accessible de la nanoparticule, n la densité de surface d'une monocouche de carbone, k_g la constante de vitesse relative à l'intégration des atomes de carbone dans le nanotube, k_d la constante de vitesse relative à l'intégration des atomes de carbone dans la couche désactivante. Les expressions de F, k_g et k_d sont les suivantes :

(2)

- $F = Fg.A\,.\exp\left(-\frac{Ea(F)}{kB\,.T}\right)$ (2)

- $Kg = B.\exp\left(-\frac{Ea(kg)}{kB\,.T}\right)$ (3)

- $Kd = C.\exp\left(-\frac{Ea(kd)}{kB\,.T}\right)$ (4)

Avec Fg le flux incident de précurseur depuis la phase gazeuse, A, B & C des facteurs pré-exponentiels constants, k_B la constante de Bolzmann, Ea l'énergie d'activation du processus et T la température.

D'après ce modèle cinétique, il est donc attendu que ν et τ suivent une loi d'Arrhenius où les énergies d'activation apparentes sont des sommes d'énergies d'activation de différentes étapes élémentaires. Plus précisément, il est prévu que ν soit associée à une énergie d'activation $Ea^{(F)}$ correspondant au flux d'atomes de carbone générés par adsorption dissociative à la surface de la nanoparticule. D'autre part, l'énergie d'activation apparente de τ est selon ce modèle la somme de trois énergies d'activation correspondant aux étapes élémentaires d'adsorption dissociative ($Ea^{(F)}$), d'intégration dans le nanotube de carbone ($Ea^{(kg)}$) et d'intégration dans la couche désactivante (Ea^{kd}). A la vue de *l'équation (1)*, le terme F agit favorablement sur ν mais défavorablement sur τ. De même, k_g et k_d agissent respectivement favorablement et défavorablement sur τ. Ainsi, on peut écrire :

$$E_a^{\nu} = Ea^{(F)} \quad (5)$$

$$E_a^{\tau} = Ea^{(kg)} - Ea^{(kd)} - Ea^{(F)} \quad (6)$$

Dans la majeure gamme des conditions de synthèse, nos résultats expérimentaux sont en accord qualitatif avec le modèle simple proposé par Puretzky où croissance et désactivation partagent plusieurs étapes élémentaires. Ainsi, comme le montre la *Figure 4.4*, ν et τ présentent à basse température (en-dessous de 580°C) le comportement attendu d'après le modèle : ν est thermiquement activé comme attendu si le flux d'atomes de carbone est

contrôlé par l'adsorption dissociative du précurseur et τ est thermiquement désactivé comme attendu si τ est inversement proportionnelle au flux d'atomes de carbone générés en surface. Par contre, le comportement change au-delà de 580°C en même temps pour ν et pour τ : ν devient quasi-indépendant de la température et τ devient thermiquement activée. Cela s'explique toujours dans le cadre du modèle de Puretzky si le flux d'atomes de carbone n'est plus limité par l'adsorption dissociative du précurseur en surface du catalyseur mais par le transport du précurseur en phase gaz. Ceci correspond à considérer $Ea^{(F)} = 0$: ν n'est alors plus activé thermiquement et l'énergie d'activation d'adsorption dissociative disparaît de l'expression de τ. Selon la valeur initiale de $Ea^{(F)}$, τ peut alors passer d'un comportement désactivé thermiquement à un comportement thermiquement activé. Il est intéressant de souligner que d'après le modèle, les énergies d'activation apparentes de ν et t devraient varier de la même valeur lors d'un tel changement de régime. Nous avons ainsi mesuré des valeurs d'énergies d'activation apparentes de $E_a^{\nu,BT} = 2.5$ eV et $E_a^{\tau,BT} = -0.9$ eV pour ν et τ, respectivement, dans le domaine des basses températures (T<580°C). A hautes températures (580°C<T<700°C), $E_a^{\nu,BT} \approx 0$ eV et $E_a^{\tau,HT} = 0.8$ eV. Entre les basses et hautes températures, Ea^{τ} augmente donc de 1,7 eV tandis que Ea^{ν} baisse de 2,5 eV. Par ailleurs, au-dessus de 700°C, ce modèle ne permet pas d'expliquer nos résultats expérimentaux, en particulier la diminution de ν. Enfin, les ordres réactionnels mesurés lors de l'étude de l'influence de la pression ($n\nu = 0{,}58$ et $n\tau = -0{,}87$ à 575°C et $n\nu = 1.4$ et $n\tau = -1.1$ à 800°C) sont ne sont qu'en accord relatif avec le modèle de Puretzky qui prédit des ordres réactionnels opposés pour τ et ν dans le régime limité par la diffusion en phase gaz.

Il en résulte que ce modèle est soit inexact, soit incomplet pour le couple nickel-éthanol. Le désaccord relatif pourrait en partie s'expliquer par le nombre limité de points ayant servi à estimer l'énergie d'activation dans chaque domaine de température (nous verrons plus loin une méthode permettant d'améliorer l'estimation de l'énergie d'activation dans certains cas).

1.2.1. Etape commune à la croissance et à la désactivation

La valeur d'$E_a^{\nu,BT} = 2{,}5$ eV est sensiblement plus élevée que les valeurs précédemment rapportées pour des croissances CVD (de l'ordre de 1,2 – 2 eV [6-8]) mais effectuées avec des précurseurs autres que l'éthanol. Ces valeurs ont généralement été attribuées aux énergies

d'activation requises pour la diffusion volumique des atomes de carbone dans les nanoparticules, de l'ordre de 1,5 – 1,8 eV pour le nickel et le cobalt [9]. La valeur élevée que nous mesurons est davantage comparable à la valeur de l'énergie d'activation pour la décomposition thermique de l'éthanol en éthylène (2,7 eV [10]) et est significativement plus élevée que les énergies calculées pour la diffusion (environ 0,5 eV pour la diffusion de surface et 1,1 eV pour la diffusion de sous-surface pour le nickel selon les calculs de Yazyev et al. [11]). L'ordre de grandeur est donc en faveur d'une attribution de cette énergie d'activation à la décomposition du précurseur carboné.

L'attribution d'$E_a^{v,BT}$ à la dissociation du précurseur plutôt qu'à la diffusion des atomes de carbone est également en accord avec les travaux de Hofmann et al. [12] et Ducati *et al* [13] qui ont comparé les énergies d'activation mesurées pour des synthèses CVD thermiques et pour des synthèses CVD assistées par plasma (PECVD). Une énergie d'activation de 1,2 eV est obtenue dans le cas du couple nickel-acétylène pour une CVD thermique sans assistance plasma. En comparaison, les mesures de Hofmann *et al* au cours de synthèses PECVD donnent des énergies d'activation de seulement 0,2 eV pour le couple nickel-acétylène et de 0,3 et 0,4 eV pour les couples cobalt acétylène et fer-acétylène. Dans le cas des synthèses PECVD, Hofmann *et al* attribuent ces valeurs à la diffusion en surface du carbone en argumentant que, le plasma assurant la dissociation du précurseur gazeux, la diffusion de surface devient alors l'étape limitante. Ces travaux soutiennent donc l'hypothèse que, dans le cas de synthèses CVD thermiques avec l'acétylène, l'énergie d'activation apparente mesurée à basse température correspond à la décomposition du précurseur carboné et non à la diffusion des atomes de carbone. D'après ces travaux, l'énergie d'activation pour la diffusion de surface du carbone devrait être de 0,3 eV sur le cobalt et de 0,2 eV sur le nickel, loin de la valeur que nous mesurons.

A ce stade, l'attribution de l'énergie d'activation apparente mesurée dans le cas du couple éthanol-nickel ($E_a^{v,BT}$ = 2,5 eV) à la décomposition du précurseur carboné apparaît donc comme la plus vraisemblable. Cet argument est en faveur du modèle de Puretzky. Pour vérifier qu'à basse température, l'étape limitante est la décomposition du précurseur, il est intéressant de faire varier la nature du précurseur. Ce point sera abordé dans la partie 4.2 dédiée aux autres couples précurseur-catalyseur.

Une autre explication serait que la décomposition s'effectue en phase gaz sans assistance catalytique. Dans ce cas, l'éthanol ne serait pas le réactif effectif mais un précurseur de celui-

ci. Cette proposition a rencontré un soutien récent de la part du groupe de Shigeo Maruyama à l'Université de Tokyo sur la base de modélisations cinétiques de la composition gazeuse [14]. L'hypothèse que l'étape limitante du mécanisme corresponde à cette possible conversion de l'éthanol en phase gaz expliquerait que le mécanisme soit activé et que la valeur expérimentale de l'énergie d'activation soit proche de celle d'auto-décomposition de l'éthanol en éthylène rapportée dans la littérature. Cette hypothèse est cependant en contradiction avec la stagnation de la vitesse de croissance observée au-delà d'une pression critique, phénomène qui n'est pas attendu dans le cas d'une réaction en phase gaz. Des analyses de la phase gaz en fonction de la température seraient nécessaires pour invalider définitivement cette hypothèse.

La valeur relativement élevée que nous mesurons est cependant étonnante. Elle peut s'expliquer en partie par le fait que dans nos mesures, ν n'est pas seulement la vitesse de croissance moyenne d'un nanotube, mais le produit de cette vitesse par le nombre de particules catalytiques actives. Cela n'est pas le cas pour les autres techniques basées sur la mesure de l'évolution de la hauteur d'une forêt de nanotubes et qui ne sont pas sensibles à l'évolution du nombre de nanoparticules actives : ces techniques donnent lieu à des énergies d'activation de l'ordre de 1 - 1,5 eV [13, 15-17]. Si certains phénomènes d'activation des nanoparticules sont thermiquement activés, ceux-ci doivent donc influencer la valeur des énergies d'activation que nous mesurons. Pour les mettre en évidence, il sera intéressant d'étudier l'évolution de la distribution en diamètres des nanotubes avec la température. Ce point est l'objet du chapitre 6.

1.2.2. Processus particuliers à la croissance et à la désactivation

Les données rapportées ci-dessus soutiennent l'hypothèse qu'à basse température, l'approvisionnement de la surface en atomes de carbone constitue une étape commune à la croissance et au processus de désactivation. Cependant, la valeur de l'énergie d'activation mesurée pour la durée de vie dans ce domaine ($E_a^{\tau,BT}$ = -0.9 eV) n'est pas l'opposée de celle de la vitesse de croissance ($E_a^{\nu,BT}$ = 2,5 eV). Cela signifie qu'un ou plusieurs processus activés particuliers à la croissance et à la désactivation sont également impliqués. Dans le modèle de Puretzky, deux processus particuliers sont considérés : l'intégration des atomes de carbone dans, respectivement, le nanotube et la couche encapsulante (*équation (1)*).

Pour vérifier cette conséquence du modèle de Puretzky, nous avons utilisé la méthode graphique déjà utilisée par Vinten et al. [17] en traçant ln(ν.τ) en fonction de 1/T. Le modèle de Puretzky prédit en effet qu'en additionnant ln ν et ln τ, le terme commun F d'approvisionnement en atomes de carbone disparaît (*équations (5) et (6)*). Les énergies d'activation apparentes ainsi obtenues correspondent donc à la différence des énergies d'activation des processus particuliers (*équation (7) ci dessous*). On rappelle que ν.τ n'est autre que la surface finale de la bande G.

$$E_a^{\nu} + E_a^{\tau} = Ea^{(kg)} - Ea^{(kd)} \qquad (7)$$

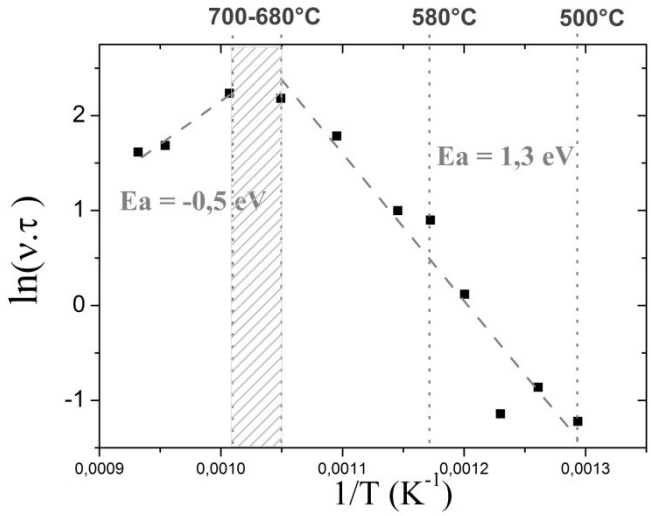

Figure 4.5. *Evolution de ln(ν.τ) en fonction de la température. (P_{EtOH} = 59 Pa.).*

La figure 4.5 met en évidence un comportement assez linéaire de ln (ντ) sur toute la gamme des basses et moyennes températures (de 500°C à 680°C) contrairement à ln ν et ln τ qui présentent une rupture de pente à 580°C. L'énergie d'activation correspondante est de 1,3 eV. A 680°C, les graphes de ln (ν.τ) présentent une rupture de pente comme dans le cas de ln ν et de ln τ : cette fois, la diminution de ν n'est pas compensée par l'augmentation de τ. L'énergie d'activation apparente associée est de l'ordre de -0,5 eV.

Comme précédemment indiqué, la rupture de pente de ln ν et ln τ à 580°C peut s'expliquer dans le modèle de Puretzky par un changement de régime de l'étape commune F (régime de surface en-dessous de 580°C et régime de transport en phase gaz au-dessus de 580°C) à

condition que ln ($\nu\tau$) ne présente pas de rupture à la même température : c'est le cas ici. L'énergie d'activation résiduelle correspond alors à la différence $Ea^{(kG)}$ - $Ea^{(kd)}$ d'énergies d'activation entre les processus de croissance et de désactivation, soit de l'ordre de 1,3 eV d'après nos mesures.

Dans le cas du couple nickel-éthanol, nos observations sont donc en accord correct avec le modèle de Puretzky jusqu'à la température de 680°C. Ceci est un argument en faveur d'une désactivation à basse température par encapsulation de la particule par une couche de carbone. Par contre, les ruptures de pente à 680°C observées à la fois pour ln ν, ln τ et ln ($\nu.\tau$) ne peuvent pas être expliquées dans le cadre du modèle de Puretzky : on peut donc affirmer que le modèle n'est pas valable au-dessus de 680°C. Pour expliquer nos observations, il est nécessaire de postuler l'existence d'un processus de désactivation supplémentaire prépondérant à hautes températures et défavorable à la fois à ν et à τ.

1.2.3. Nature de la désactivation à haute température.

Dans cette partie, nous nous intéressons à déterminer quel processus pourrait être à l'origine de la désactivation observée à haute température. Cinq explications sont ici envisagées.

i) diffusion du catalyseur dans le support : ce phénomène aurait pour effet de diminuer la densité de nanoparticules et leurs diamètres.

ii) mûrissement d'Ostwald: ce phénomène entraînerait une augmentation de la taille moyenne des particules et une diminution de leur densité.

iii) désorption des intermédiaires carbonés à la surface de la nanoparticule : ce phénomène diminuerait la concentration en carbone à la surface des particules donc la vitesse initiale,

iv) température hors de la fenêtre de nucléation de certaines tailles de particules : cet effet diminuerait la proportion de particules actives et la distribution en diamètre des nanotubes.

v) dépôt de carbone pyrolytique recouvrant la surface des particules : cet effet diminuerait la durée de vie des particules actives mais pas la vitesse initiale de croissance.

L'évolution des RBM dans les spectres Raman mesurés en fin de croissance à différentes températures de synthèse (*Figure 4.6*) permet d'apporter quelques éléments de réponse. Dans les mesures Raman à 532 nm, le domaine des RBM peut être divisé en trois massifs : la région (1) en dessous de 200 cm^{-1} qui comprend les plus grands diamètres - de nature semi-conducteur - (supérieurs à 1,3 nm), une région (2) intermédiaire correspondant aux diamètres moyens - de nature métallique -, et la région (3) au-delà de 250 cm^{-1} qui comprend les plus petits diamètres - de nature métallique et semi-conducteur - (inférieurs à 1,0 nm). Les valeurs indicatives des diamètres ci-dessus sont calculées à partir de la loi $\upsilon_{RBM} = 224/d + 15$, proposée par Rols *et al* pour des nanotubes en faisceau déposés sur substrat [18]. Une figure additionnelle présentant l'évolution du rapport d'intensité Ip/Ig (en réalité, intégration des surfaces) entre les RBM de la zone 1 (petits diamètres) et ceux de la zone 3 (gros diamètres) est proposée pour illustrer qualitativement l'évolution du diamètre moyen des nanotubes en fonction de la température de synthèse. Ainsi, plus le rapport Ip/Ig est faible, plus la distribution est déplacée vers les gros diamètres.

On observe qu'entre 580°C et 680°C, les trois populations de nanotubes sont présentes et que le profil RBM n'évolue pas significativement. Par contre, à partir de 680°C, on note une augmentation de l'intensité relative des tubes de grand diamètre. A 800°C, les tubes de petit diamètre ont quasiment disparu du spectre et à 860°C, il ne reste pratiquement plus que des tubes de grand diamètre. Au-delà de la température critique T* = 680°C, une augmentation de la température de synthèse entraîne donc un décalage de la distribution de nanotubes vers les grands diamètres. La même tendance est observée lors de mesures à une autre longueur d'onde -647 nm- (cf. § *6.1.*), attestant que ces évolutions ne sont pas artificiellement créées par l'effet de résonance.

On remarque que la température critique T* d'augmentation du diamètre des nanotubes concorde avec l'apparition du processus désactivant à haute température. Cette observation suggère que le processus additionnel, défavorable à la croissance est lié à une augmentation du diamètre moyen des particules. Parmi les cinq explications envisagées, un processus de mûrissement d'Ostwald et/ou de coalescence à haute température apparaît comme le plus en accord avec ces observations. L'hypothèse (iv), plus compliquée, ne peut cependant pas être rejetée à ce stade : en particulier, les résultats du chapitre 6 suggèrent fortement que les conditions de nucléation varient selon la taille des particules.

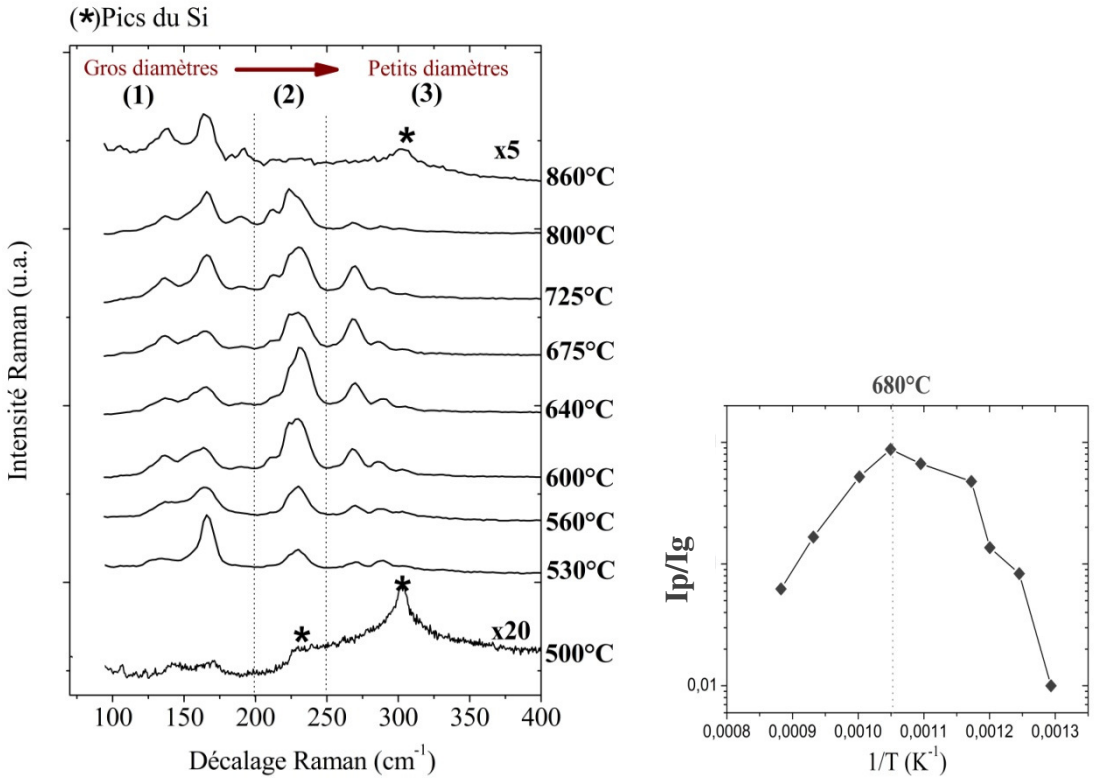

Figure 4.6. ***A gauche :*** *Spectres Raman mesuré post-synthèse à 532 nm et à température ambiante présentant l'évolution des RBM en fonction de la température de synthèse pour le couple Ni-EtOH (P_{EtOH} = 59 Pa.)* ***A droite :*** *Evolution du rapport de surface Ip/Ig entre les RBM de la région 3 (petits diamètres) et ceux de la région 1 (gros diamètres) en fonction de 1/T.*

1.3. Conclusion

Cette étude cinétique approfondie permet de tirer les conclusions suivantes concernant le couple éthanol-nickel :

1) L'évolution de la vitesse initiale de croissance en fonction des conditions de température et d'approvisionnement met en évidence deux régimes cinétiques : *i)* à basse pression et haute température, un régime limité par le transport des espèces en phase gazeuse *ii)* à haute pression et basse température, un régime limité par un (ou plusieurs) processus de surface et associé à une énergie d'activation apparente de 2,5 eV. Compte-tenu des ordres de grandeur, il est proposé d'attribuer ce processus de surface à l'adsorption dissociative de l'éthanol. Des processus de surface modifiant la densité de particules catalytiques actives pourraient également contribuer à la valeur

élevée de l'énergie d'activation apparente mesurée. Dans les conditions étudiées, il semble improbable que la diffusion du carbone à la surface ou dans le volume de la particule soit l'étape limitante.

2) A basses et moyennes températures, l'anti-corrélation de la vitesse initiale de croissance et de la durée de vie en fonction de la température et de la pression partielle de précurseur montre que l'approvisionnement de la surface en intermédiaires carbonés est une étape commune aux processus de croissance et de désactivation. Nos observations donnent un accord qualitatif et quantitatif relativement bon avec le modèle cinétique de Puretzky basé sur une diminution progressive de l'interface entre la particule catalytique et la phase gaz. La nature de ce processus de désactivation induite par le précurseur carboné reste cependant ouverte : carburation du catalyseur ? croissance d'une couche de carbone en surface de la particule ? accumulation d'une couche carbonée à l'interface particule-support ? Dans le cadre du modèle de Puretzky, nos mesures donneraient une différence d'énergies d'activation entre les processus particuliers à la croissance et à la désactivation de l'ordre de 1,3 eV pour le couple nickel-éthanol.

3) A haute température, nos résultats sont incompatibles avec le modèle de Puretzky. Le comportement cinétique est dominé par un nouveau processus de désactivation entraînant une diminution de la vitesse initiale de croissance. Ce processus est associé à une augmentation du diamètre des nanotubes. A ce stade, un mûrissement d'Ostwald apparaît comme l'interprétation la plus probable de ce phénomène de désactivation à haute température.

2. Autres précurseurs combinés au nickel

2.1. Introduction

Pour tous les autres couples catalyseur-précurseur qui vont être présentés dans cette deuxième partie, seule l'étude en température a été effectuée. En effet, une étude complète comme celle menée pour le couple nickel-éthanol demandant un grand investissement en temps, il a été choisi de limiter le nombre de mesures pour permettre l'étude d'un grand nombre de couples.

L'étude en température étant particulièrement intéressante par l'éclairage qu'elle apporte sur les différents processus mis en jeu, elle a été privilégiée par rapport à l'étude en pression. Ainsi, il a fallu définir une pression partielle de travail pour chaque nouveau précurseur. Trois précurseurs ont ainsi été testés en plus de l'éthanol. Les différences intrinsèques de comportements entre ces différents gaz n'ont pas permis de tous les utiliser à la même pression partielle. Le choix de la pression s'est fait de manière à obtenir des signaux intenses sur la plus large gamme de température possible. Ainsi, l'éthylène a été utilisé à une pression de 135 Pa et l'acétylène à une pression de 3 Pa, tous deux dilués dans l'argon à un débit total de 1,4 L/min. Le méthane a été utilisé pur, sans gaz vecteur.

2.2. Evolutions de ν et τ en fonction de la température.

La *Figure 4.7* présente les évolutions de ν et τ en fonction de la température pour les différents précurseurs. La partie hachurée sur le graphe ln τ marque la limite de résolution temporelle : les points compris dans cette zone correspondant à des durées de vie inférieures à 5s, les variations de τ sont considérées comme non-significatives.

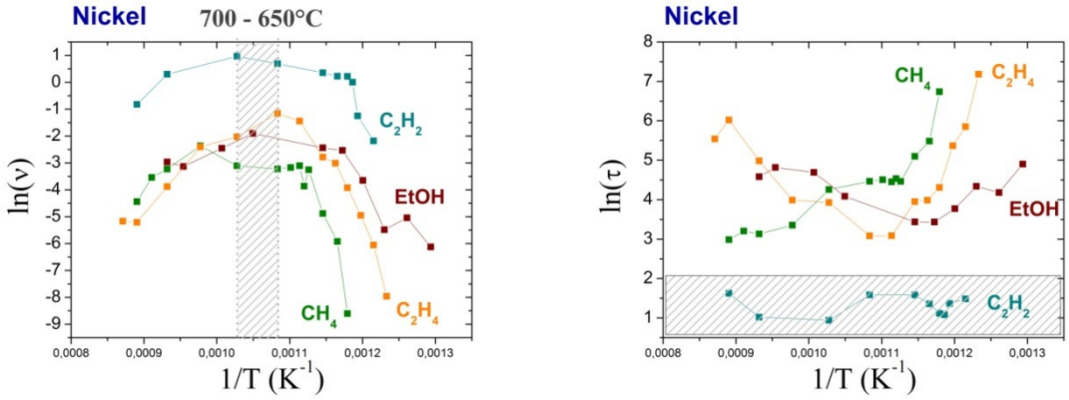

Figure 4.7. *Evolution de la vitesse initiale de croissance ν (à gauche) et de la durée de vie τ (à droite) en fonction de la température pour les quatre différents précurseurs utilisés en combinaison avec le nickel. La partie hachurée sur le graphique ln (τ) correspond à la limite de résolution temporelle (τ < 5s).*

Concernant la vitesse initiale de croissance, le comportement général est similaire d'un précurseur à l'autre et on retrouve les trois régimes mis en évidence dans le cas de l'éthanol.

Ainsi, à basse température, ν augmente lorsque la température augmente, puis au-delà d'une certaine température critique, ν devient globalement indépendante de T. Comme dans le cas du couple référence éthanol-nickel, cette transition peut être interprétée comme le passage d'un régime contrôlé par les réactions de surface à basse température à un régime contrôlé par la diffusion des espèces en phase gaz à moyenne et haute température. Le régime intermédiaire est plus ou moins marqué selon les précurseurs : très marqué pour le méthane et l'acétylène, quasi-inexistant pour l'éthylène. Enfin, à haute température, ν diminue lorsque la température augmente comme précédemment observé dans le cas de l'éthanol.

Concernant la durée de vie, on retrouve de nombreuses similitudes avec l'éthanol. Ainsi, pour l'éthylène et le méthane, τ présente une transition à la même température que ν entre les domaines basses et moyennes températures. Les données récoltées avec l'acétylène sont inexploitables du fait de la trop faible durée de vie dans ces conditions. A basses températures, ν et τ sont anti-corrélés. Comme pour le couple nickel-éthanol, cette anti-corrélation suggère que pour ces précurseurs également, la croissance et la désactivation partagent une étape commune à basse température. De manière générale, on observe que les précurseurs présentant la plus grande vitesse initiale donnent lieu aux durées de vie les plus faibles. Ce comportement est particulièrement évident à basses températures. Cette observation renforce encore l'hypothèse qu'à basse température, la croissance et la désactivation partagent une étape commune.

A moyennes et hautes températures, on remarque cependant que le méthane adopte un comportement singulier : la durée de vie présente bien une transition entre le domaine basse et moyenne température mais continue à décroitre avec la température après la transition. A cette exception près, son comportement est comparable à celui des autres précurseurs. A ce stade, ce comportement reste qualitativement compatible avec le modèle de Puretzky qui prédit simplement un changement de pente en cas de transition entre régime de phase gaz et régime de surface.

On constate également que, d'un précurseur à l'autre, ν et τ varient de plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, les vitesses initiales mesurées sont très faibles dans le cas du méthane et très élevées dans le cas de l'acétylène. A contrario, les durées de vie mesurées pour le méthane sont les plus grandes (plusieurs centaines de secondes) alors que celles obtenues pour

l'acétylène sont de l'ordre de la résolution temporelle (inférieures à 5s). Ceci est d'autant plus remarquable que l'acétylène est utilisé à une concentration environ 35 000 fois plus faible que le méthane, indiquant que ces deux précurseurs ont des réactivités extrêmement différentes. Les valeurs de ν et τ obtenues pour l'éthanol et l'éthylène sont intermédiaires entre le méthane et l'acétylène. Cette tendance est particulièrement claire à basse température ; à haute température, les différences entre précurseurs ont tendance à s'estomper à l'exception de l'acétylène. Cette observation conforte la proposition qu'à basse température, la décomposition du précurseur (et pas la diffusion de surface du carbone) est l'étape limitante des processus de croissance et de désactivation.

Pour quantifier ces différences de réactivité apparente, un indice de réactivité a été calculé pour chaque précurseur. Pour ce faire, la valeur de ν de chaque précurseur à une température donnée est pondéré par la pression partielle « P » et le nombre d'atomes de carbone « n » par molécule de précurseur de la manière suivante :

$$\text{Indice de réactivité pour la croissance de SWNT} = \frac{\nu}{P.n}$$

Il faut souligner que cet indice de réactivité ne tient pas compte : i) de la formation parallèle d'espèces carbonées secondaires ; ces dernières n'étant pas résonantes, elles contribuent peu à la valeur de ν, ii) de la densité de particules actives. On obtient qu'à 600°C, l'acétylène est **300** fois plus réactif que l'éthanol, **2.000** fois plus réactif que l'éthylène et **2.000.000** fois plus réactif que le méthane.

Ce résultat est évidemment à relier aux énergies d'activation d'adsorption dissociative des précurseurs sur le nickel. Ces données étant relativement peu disponibles, il est intéressant en première approche de comparer la stabilité thermodynamique de ces différents précurseurs même si cela ne préjuge qu'en partie de leur cinétique de décomposition. On remarque ainsi que les vitesses de croissance et de désactivation les plus faibles sont associées à un précurseur thermodynamiquement stable (le méthane dont l'enthalpie de décomposition est de +75 kJ/mol) et les valeurs les plus élevées correspondent à l'espèce thermodynamiquement la moins stable (l'acétylène dont l'enthalpie de décomposition est de -227 kJ/mol). Cette approche a cependant ses limites puisque l'éthanol avec une réactivité intermédiaire présente la plus grande stabilité thermodynamique (enthalpie de décomposition de +235 kJ/mol. Dans

le cas de l'éthanol, la présence d'une fonction -OH labile est probablement à l'origine de la plus grande réactivité de ce précurseur.

D'autre part, il est intéressant de noter que les régimes basses et moyennes températures du méthane sont décalés vers les hautes températures. On note ainsi que la température de transition marquant la fin du régime basse température est la plus élevée dans le cas du méthane (630°C) et la moins élevée dans celui de l'acétylène (580°C). Ce résultat conforte l'attribution du domaine basse température à un régime limité par l'adsorption dissociative du précurseur et le domaine moyenne température à un régime limité par le transport en phase gaz : dans cette hypothèse, plus le précurseur est réactif ou utilisé à faibles pressions partielles, plus la transition entre les deux régimes doit intervenir à basse température. Enfin, l'existence plus ou moins marquée selon les précurseurs d'un régime intermédiaire ou ν est indépendante de T peut se comprendre si l'on considère que l'apparition d'un régime contrôlé par le transport en phase gaz nécessite des conditions de croissance particulières : précurseur en faible concentration ou donnant lieu à un faible taux de collage, ou encore une décomposition rapide du précurseur.

Si la décomposition du précurseur est bien l'étape limitante du mécanisme de croissance, on s'attend à ce que les énergies d'activation mesurées dépendent de la nature du précurseur. Le tableau ci-dessous présente les énergies d'activations apparentes mesurées dans le domaine basses températures.

Précurseur	E_a ν,BT	E_a τ,BT
Méthane	4,6 +/- 0,7 eV	- 2,3 +/- 0,3 eV
Ethylène	4,6 +/- 0,1 eV	- 2,5 +/- 0,1 eV
Ethanol	2,5 +/- 0,1 eV	- 0,9 +/- 0,1 eV
Acétylène	6,0 +/- 0,5 eV	~

Figure 4.8. *Tableau présentant les énergies d'activation apparentes mesurées pour ν et τ à basse température sur le catalyseur nickel.*

On observe qu'à basse température, les énergies d'activation pour la vitesse initiale et la durée de vie varient significativement avec la nature du précurseur carboné. Ceci conforte la

proposition selon laquelle la décomposition du précurseur carboné (et non la diffusion de surface du carbone) est bien l'étape limitante des processus de croissance et de désactivation à basse température. Cependant, ces valeurs sont étonnamment élevées et ne suivent pas l'ordre de réactivité établi précédemment : l'acétylène, notamment, présente la valeur d'$E_a^{\nu}{}_{,BT}$ la plus élevée alors qu'il s'agit du précurseur le plus réactif. Comme pour les couples précédents, ces résultats incitent à penser que d'autres processus influant sur la densité de particules catalytiques actives (réduction et démouillage de la couche de catalyseur, nucléation des nanotubes) influent également sur les valeurs mesurées. Ces processus ne sont pas pris en compte dans le modèle de Puretzky.

Comme pour le couple éthanol-nickel, il est donc intéressant de se pencher sur les évolutions de ln (ν.τ) et du rapport Ip/Ig (*Figure 4.9*). Dans le cas du méthane, la cassure entre les domaines basses et moyennes températures ne disparaît pas dans le graphe de ln (ν.τ) contrairement à l'éthanol (*Figure 4.9. - Figure 4.5. pour l'éthanol*). Dans le cas de l'acétylène, la cassure est moins marquée mais ne disparaît pas totalement. Pour l'éthylène, on n'avait pas observé de domaine moyenne température donc cette vérification est impossible. Ces résultats montrent que l'accord avec le modèle de Puretzky est moins bon pour le méthane et l'acétylène qu'avec l'éthanol.

A basse température, le méthane se distingue également par une très faible proportion de nanotubes de petits diamètres. De manière générale, le domaine basse température est marqué pour tous les précurseurs par une augmentation progressive de la proportion de nanotubes de petits diamètres avec la température. Ce résultat confirme qu'à basses températures, certains processus préviennent la formation de nanotubes de petits diamètres. Il est clair que ces processus d'activation participent à la valeur élevée des énergies mesurées à basses températures.

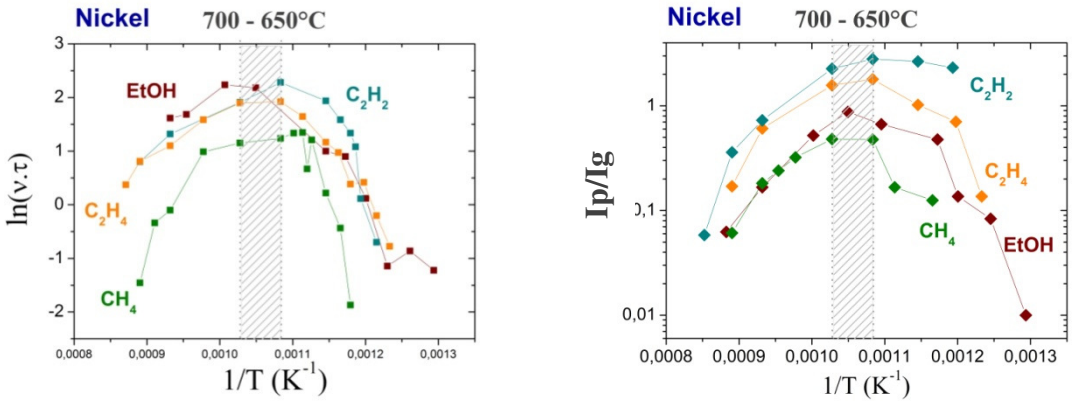

Figure 4.9. *Evolution de ln ($\nu.\tau$) (à gauche) et du rapport Ip/Ig (à droite) en fonction de la température pour les quatre précurseurs utilisés en combinaison avec le nickel.*

A haute température, on observe que pour tous les précurseurs, la diminution du rendement à haute température résulte essentiellement de la diminution de la vitesse de croissance et s'accompagne d'une disparition des nanotubes de petits diamètres au profit des gros diamètres. Le processus à l'origine de cette transition intervient invariablement autour de 650-700°C quelle que soit la nature du précurseur. L'hypothèse d'une augmentation de la taille moyenne des nanoparticules et de leur diminution en nombre via un phénomène de mûrissement d'Ostwald à haute température semble donc généralisable à tous les précurseurs utilisés avec le catalyseur nickel.

2.3. Conclusion partielle :

Les différents précurseurs en association avec le nickel

- Les différents précurseurs gazeux présentent des réactivités très différentes. Avec un catalyseur nickel, l'acétylène est estimé **300** fois plus réactif que l'éthanol, **2.000** fois plus réactif que l'éthylène et **2.000.000** fois plus réactif que le méthane.

- Trois régimes de croissance en fonction de la température ont été mis en évidence : i) à basse température, la vitesse de croissance augmente et la durée de vie diminue lorsque T augmente ii) à moyenne température, la vitesse de croissance devient indépendante de T et la durée de vie augmente avec la température. Ce régime est plus ou moins marqué selon les précurseurs : très marqué pour le méthane et l'acétylène, marqué pour l'éthanol, quasi-inexistant pour l'éthylène. Il est à noter que l'existence et les limites du domaine moyenne température ne dépendent sans doute pas uniquement

de la nature du précurseur mais également de sa pression partielle. iii) à haute température, la vitesse diminue lorsque T augmente. Cette évolution se fait alors conjointement à une augmentation du diamètre moyen des nanotubes.

i) Compte-tenu de l'anti-corrélation systématique de ν et τ à basse température, on peut avancer que la croissance et la désactivation sont toutes deux limitées par le ou les mêmes processus de surface thermiquement activés. Compte tenu des valeurs élevées d'énergies d'activation mesurées et compte-tenu du fait que ces valeurs dépendent significativement du précurseur utilisé, l'adsorption dissociative du précurseur apparaît comme l'étape limitante du mécanisme de croissance à basse température. Cependant, les valeurs très élevées de certaines énergies d'activation et la faible proportion de nanotubes de petits diamètres à basse température suggèrent que les valeurs mesurées sont fortement influencées par la densité de particules actives. Les phénomènes d'activation de la croissance doivent être pris en considération pour expliquer ces résultats. Le modèle de Puretzky qui ne tient pas compte de ces processus donne un accord correct avec le couple nickel-éthanol mais échoue à expliquer les observations sur les couples nickel-méthane et nickel-acétylène.

ii) Dans ce régime intermédiaire, la vitesse devient indépendante de la température. Ce phénomène est attribué à l'apparition du régime limité par le transport du précurseur en phase gazeuse, dépendant de la pression partielle de précurseur mais non thermiquement activé. L'hypothèse selon laquelle l'adsorption dissociative du précurseur est l'étape limitante du mécanisme de croissance à basse température est confortée par le fait que plus la réactivité du précurseur est élevée, plus ce régime est décalé vers les basses températures.

iii) A haute température, la vitesse de croissance et le rendement diminuent. Cette évolution est attribuée à l'apparition d'un processus désactivant qui coïncide avec l'augmentation du diamètre moyen des nanoparticules. A ce stade, un processus de coalescence et/ou de mûrissement d'Ostwald apparaît comme l'explication la plus probable.

3. Catalyseur cobalt

Afin de comparer les résultats des différents couples cobalt-précurseur avec ceux obtenus dans le cas du catalyseur nickel, le choix a été fait d'utiliser les mêmes pressions partielles de précurseur. Seul l'acétylène n'a pas été utilisé à la même pression partielle. En effet, les durées de vie très courtes obtenues avec le nickel ont nécessité l'emploi d'une pression partielle particulièrement faible de 3 Pa. Avec le cobalt, les synthèses avec l'acétylène ont été effectuées à une pression de 30 Pa.

3.1. Couple cobalt-éthanol

Deux régimes seulement sont observés en fonction de la température (*Figure 4.10*) : *i)* à basses températures (T<650°C), ν augmente ($E_a^{\nu,BT}$ = 1,9 eV) et τ diminue ($E_a^{\tau,BT}$ = -0,4 eV) lorsque T augmente, *ii)* au-delà d'une température seuil (T>650°C), ν diminue ($E_a^{\nu,BT}$ = -1,1 eV) et τ augmente ($E_a^{\tau,HT}$ = 1,4 eV) lorsque T augmente. On note que la vitesse initiale de croissance et la durée de vie présentent également des évolutions inverses avec une température de transition de 650°C. Concernant l'évolution de ln ($\nu.\tau$), une rupture de pente a lieu à la même température de 650°C.

A température et pression d'éthanol égales, la vitesse initiale de croissance pour le cobalt est toujours un à deux ordres de grandeur plus faible que pour le nickel et la durée de vie un ordre de grandeur plus élevée. En outre, la première transition survient à 650°C pour Co, contre 600°C environ pour Ni. On observe enfin que le régime intermédiaire observé pour le nickel est absent dans le cas du cobalt.

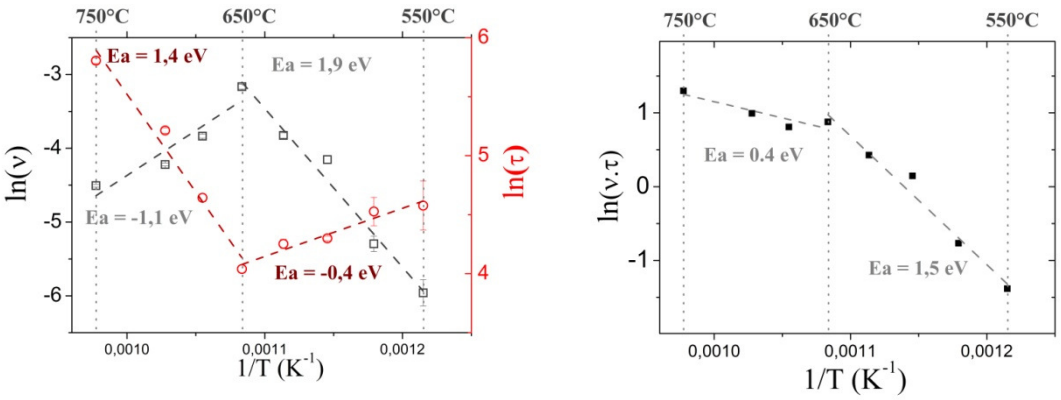

Figure 4.10. ***A gauche :*** *Evolutions de la durée de vie* τ *et de la vitesse initiale de croissance* v *en fonction de la température* ***A droite :*** *Evolution de ln(*$v.\tau$*) en fonction de la température. Couple Co-EtOH (*P_{EtOH} *= 59 Pa.)*

A basses températures (T<650°C), les mêmes interprétations que pour le couple éthanol-nickel peuvent être apportées en considérant une adsorption dissociative de l'éthanol moins efficace sur le cobalt que sur le nickel. Par rapport au nickel, une adsorption dissociative moins efficace sur le cobalt permet en effet d'expliquer :

- 1) que la vitesse initiale de croissance soit diminuée d'un à deux ordres de grandeur si on considère que l'adsorption dissociative constitue l'étape limitante de la croissance à basse température : l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation mesurée (1,9 eV) est en accord avec cette interprétation,

- que la distribution en diamètre des nanotubes (*Figure 4.11*) soit stable dans ce domaine de température si on considère que les plus petites particules sont désactivées à basse température par un approvisionnement trop important en carbone (cf. chapitre 6). Cela suggère également que la mesure de l'énergie d'activation de v est moins influencée que pour les couples précédents par la variation de densité de particules actives avec la température.

- que la durée de vie soit un ordre de grandeur plus élevée si on considère que la désactivation est proportionnelle à l'approvisionnement de la surface en intermédiaires carbonés,

- que les régimes basses températures de ν et τ soient décalées vers les hautes températures par rapport au nickel et u'il n'apparaisse plus de régime intermédiaire limité par le transport en phase gaz.

A basse température, les observations sur les couples éthanol-cobalt sont donc également compatibles avec le modèle de Puretzky où la croissance et la désactivation sont limitées par l'approvisionnement de la surface en intermédiaires carbonés.

A hautes températures (T>650°C), ν diminue et τ augmente de façon plus marquée que pour le couple éthanol-nickel. Cette transition apparaît également dans le graphe de ln ν.τ indiquant qu'elle ne peut pas être interprétée dans le cadre du modèle de Puretzky comme un changement de régime cinétique. Comme pour le couple Ni-EtOH, cette transition signe l'apparition d'un nouveau processus de désactivation prépondérant à haute température et entraînant une diminution de la vitesse initiale de croissance. Ce processus est associé à une augmentation du diamètre moyen des nanotubes. En effet, comme le montre la *Figure 4.11*, au delà de 650°C, la proportion de nanotubes de gros diamètre devient de plus en plus élevée à mesure que la température augmente. Comme précédemment, ce résultat suggère une augmentation du diamètre moyen des nanoparticules catalytiques résultant d'un mûrissement d'Ostwald.

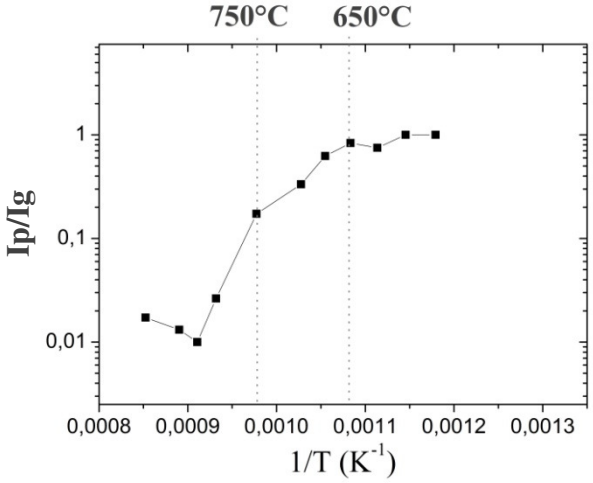

Figure 4.11. *Evolution du rapport de surface Ip/Ig entre les RBM de la région 3 (petits diamètres) et ceux de la région 1 (gros diamètres) en fonction de 1/T pour le couple cobalt-éthanol.*

Au-delà de 750°C, les paramètres cinétiques ν et τ ne peuvent plus être extraits car l'évolution de l'aire de la bande G n'est plus ajustable par la fonction utilisée pour le traitement des données. En effet, ces courbes présentent une recroissance incompatible avec le modèle de croissance auto-désactivée (*Figure 4.12*). Ces recroissances sont le signe d'une évolution importante du catalyseur cobalt à haute température en cours de synthèse. Ce comportement est également observé pour le couple cobalt–méthane comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Au-delà de 750°C, la proportion de nanotubes de petits diamètres chute fortement (figure 4.11). Ces observations renforcent encore l'hypothèse d'une augmentation de la taille des particules catalytiques avec la température.

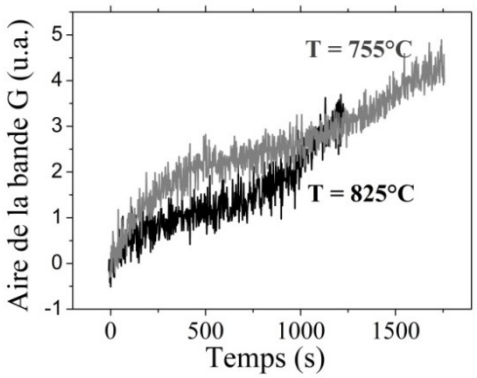

Figure 4.12. *Evolutions temporelles typiques de l'aire de la bande G (corrigée en température et normalisée) pour les synthèses effectuées à haute température (T>750°C) - couple Co-EtOH*

3.2. Autres précurseurs combinés au cobalt

L'évolution de ν et τ en fonction de la température est présentée sur la *Figure 4.13* ci-dessous. L'absence de données sur le couple cobalt-éthylène résulte de la très faible activité de ce couple au cours de nos synthèses. Les résultats correspondants sont présentés dans la partie « systèmes catalytiques inactifs ».

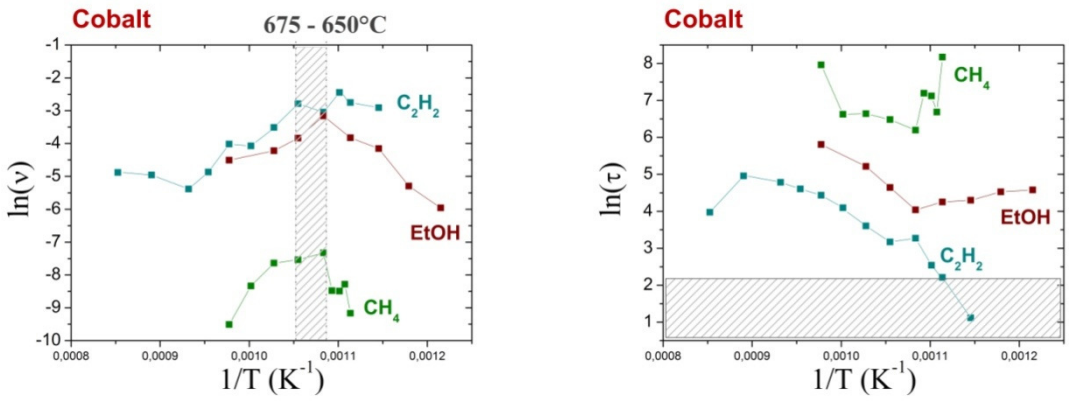

Figure 4.13. *Evolution de la vitesse initiale de croissance ν (à gauche) et de la durée de vie τ (à droite) en fonction de la température pour les trois différents précurseurs utilisés en combinaison avec le cobalt.*

Comme pour l'éthanol, on observe deux régimes de croissance pour le couple méthane-cobalt : à basse température, ν augmente et τ diminue lorsque la température augmente et à haute température, ν diminue et τ augmente lorsque la température augmente. Pour l'acétylène, seul le régime haute température est clairement observé. A nouveau, on relève une anti-corrélation systématique entre ν et τ. Ces deux observations sont conformes au modèle de Puretzky avec les mêmes températures de transition pour ν et τ. Par ailleurs, les comportements observés pour les différents précurseurs suivent la même logique que précédemment : le méthane se distingue par des vitesses très faibles et des durées de vie très élevées. A l'opposé, l'acétylène présente des vitesses importantes et des durées de vie faibles. En tenant compte de la pression partielle de chaque précurseur et du nombre d'atomes de carbone par précurseur, on peut déterminer l'ordre de réactivité suivant sur le cobalt : à 625°C, l'acétylène est **10** fois plus réactif que l'éthanol et **500.000** fois plus réactif que le méthane.

L'interprétation selon laquelle le comportement du cobalt est similaire à celui du nickel mais avec une vitesse de décomposition moindre est ici confortée. Par rapport au nickel, les vitesses initiales de croissance sur le cobalt sont en moyenne 100 fois plus lente pour le méthane, 20 fois plus lente pour l'acétylène et 10 fois plus lente pour l'éthanol (à températures et pressions partielles comparables). Par rapport au nickel, les durées de vie avec

le cobalt sont en moyenne 50 fois plus élevées pour le méthane, 5 fois plus élevées pour l'acétylène et 2 fois plus élevées pour l'éthanol.

Le tableau ci-dessous présente les valeurs des énergies d'activations apparentes mesurées pour le régime basse température. On observe que les énergies d'activation mesurées dépendent significativement de la nature du précurseur. Cette observation conforte la proposition qu'à basse température, l'étape limitante de la croissance et de la désactivation soit la décomposition du précurseur.

Précurseur	E_a *ν,BT (eV)*	E_a *τ,BT (eV)*
Méthane	3,4 +/- 0,3 eV	- 4,4 +/- 0,3 eV
Ethanol	1,9 +/- 0,2 eV	- 0,4 +/- 0,1 eV

Figure 4.14. *Tableau présentant les énergies d'activation apparentes mesurées pour ν et τ à basse température sur le catalyseur cobalt.*

Néanmoins, comme pour le nickel, le modèle simple proposé par Puretzky ne permet pas d'expliquer la diminution de ν en fonction de la température observée à haute température. Pour tenter d'éclaircir ce point, on se penche sur l'évolution de ln (ν.τ) et du rapport Ip/Ig (*Figure 4.15*).

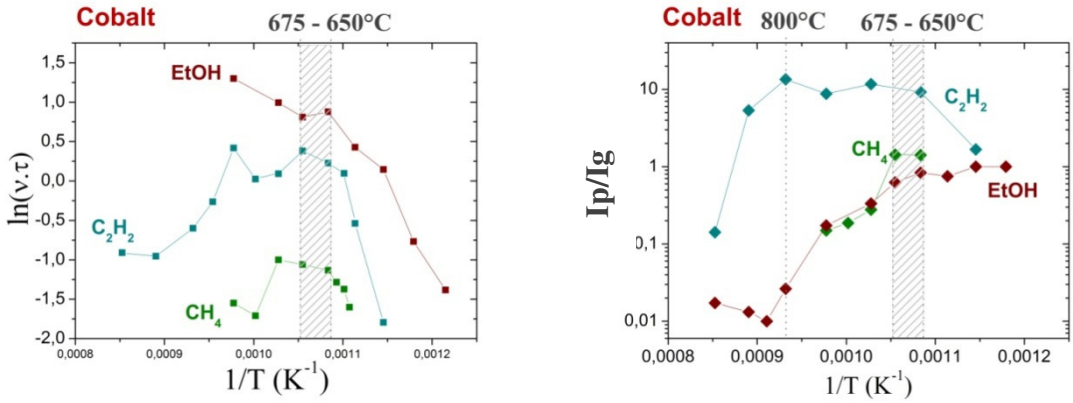

Figure 4.15. *Evolution de ln(ν.τ) (à gauche) et du rapport Ip/Ig (à droite)en fonction de la température pour les trois différents précurseurs utilisés en combinaison avec le cobalt. NB : l'absence de points à basse température pour le cobalt est due à l'absence de RBM en dessous de 650°C.*

Les transitions à basse température apparaissent dans le graphe de ln $\nu.\tau$ pour les trois précurseurs indiquant qu'elles ne peuvent pas être interprétées dans le cadre du modèle de Puretzky comme un changement de régime cinétique. Dans le cas de l'éthanol et du méthane, on peut également relier la diminution de ν observée à une augmentation du diamètre moyen des nanotubes. Pour ces deux couples, l'hypothèse d'une désactivation progressive à haute température via des processus de mûrissement d'Ostwald ou de coalescence semble la plus probable. Il est d'ailleurs intéressant de noter que ce processus apparaît à la même température que dans le cas du nickel (650-700°C pour le nickel contre 650-675°C pour le cobalt). Le nickel et le cobalt ayant des températures de fusion proches (1455°C et 1495°C respectivement), on s'attend effectivement à ce que les phénomènes de diffusion et de coalescence surviennent à des températures comparables.

Seul le précurseur acétylène présente une prédominance nette des petits diamètres jusqu'à une température de 850°C. L'acétylène est aussi caractérisé par les vitesses initiales les plus élevées et les durées de vie les plus faibles. Dans l'hypothèse d'un murissement d'Ostwald, on peut avancer que l'acétylène permet une croissance suffisamment rapide devant la cinétique de murissement d'Ostwald pour permettre la croissance de nanotubes de petits diamètres jusqu'à des températures élevées.

Le cas du couple cobalt-méthane se distingue de tous les autres de par des vitesses de croissances très faibles et des durées de vie extrêmement élevées (de l'ordre de plusieurs milliers de secondes). La lenteur considérable de ces synthèses peut être reliée à l'allure particulière des courbes cinétiques (*Figure 4.16*). En effet, comme dans le cas du cobalt-éthanol à haute température (voir plus haut), on constate un phénomène de recroissance du signal après 3000s de synthèse à basse température (graphique de gauche). Même lorsqu'aucune recroissance marquée n'est observée, la croissance semble se poursuivre indéfiniment (graphique de droite). Ce comportement, qui est associé à une absence de RBM sera discuté tout spécialement lors du prochain chapitre traitant de la nature des espèces formées.

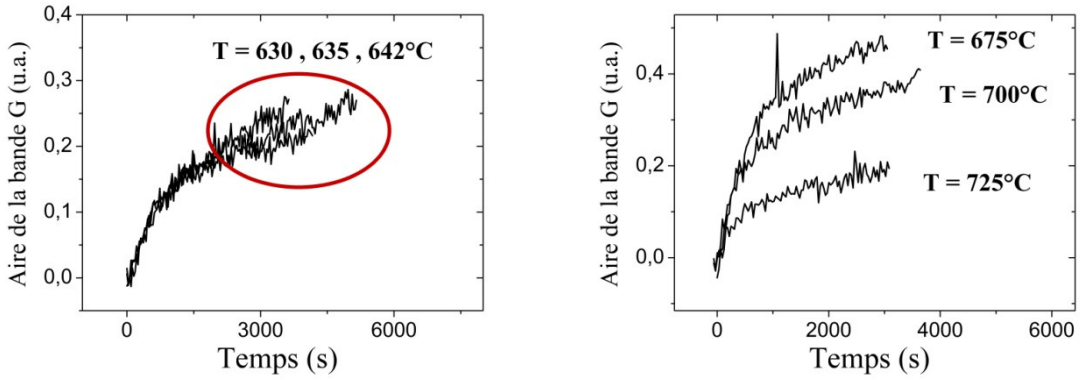

Figure 4.16. *Evolutions temporelles typiques de l'aire de la bande G (corrigée en température et normalisée) pour les synthèses effectuées à basse température à gauche et à haute température à droite - couple Co-CH_4.*

3.3. Conclusion partielle :

Comparaison entre le nickel et le cobalt.

Pour tous les précurseurs étudiés, il ressort que le nickel fait preuve d'une plus grande efficacité catalytique que le cobalt pour la décomposition des précurseurs. En effet, à température et pression partielle de précurseur équivalentes, le nickel permet toujours d'atteindre des vitesses de croissances supérieures. Les durées de vie très longues associées au cobalt confortent cette conclusion. La moindre réactivité du cobalt explique aussi l'absence d'un régime intermédiaire précédemment attribué à la limitation de la croissance par le transport en phase gaz.

D'une manière générale, on retrouve les mêmes tendances d'un précurseur à l'autre que pour le nickel. Le méthane, plus stable, est caractérisé par des vitesses de croissance et de désactivation très faibles. A l'opposé, l'acétylène, intrinsèquement plus réactif, permet d'atteindre des vitesses de croissance élevées associées à des durées de vie courtes. L'éthanol adopte un comportement intermédiaire. Avec le cobalt, l'acétylène est environ **10** fois plus réactif que l'éthanol et **500.000** fois plus réactif que le méthane.

Le cobalt donne aussi lieu à des recroissances à haute température lorsqu'il est utilisé avec l'éthanol ou le méthane, qui sont le signe d'une évolution importante du catalyseur à haute

température. Les durées de vie élevées associées au cobalt permettent d'expliquer que ces recroissances soient observées contrairement au nickel.

D'autre part, on observe :

- la présence de deux régimes de croissance en fonction de la température :
  - à basse température, la dépendance des énergies d'activation à la nature du précurseur supporte que l'étape limitante est constituée par la décomposition catalytique du précurseur.
  - A haute température, la diminution de la vitesse initiale, la disparition des nanotubes de petits diamètres et les observations de recroissance montrent un réarrangement des particules catalytiques n'est plus négligeable à l'échelle de temps de la croissance des nanotubes. L'augmentation de la durée de vie résulte soit du plus grand diamètre des particules à haute température ou d'un phénomène thermiquement activé prévenant la désactivation par le précurseur carboné.

- Qualitativement, ν et τ sont toujours anti-corrélés mais quantitativement, les différences d'énergies d'activation entre t et v varient d'un domaine à l'autre et d'un précurseur à l'autre. Ces résultats indiquent que le modèle de Puretzky néglige des processus importants comme, par exemple, le murissement d'Ostwald à haute température et l'activation des particules à basse température.

4. Systèmes catalytiques inactifs ou faiblement actifs

4.1. Couple cobalt-éthylène

Contrairement au nickel, aucune condition de température et de pression partielle d'éthylène permettant l'obtention d'un signal exploitable pour un suivi *in situ* de la cinétique de croissance n'a pu être définie. Le meilleur résultat obtenu, présenté en *Figure 4.17*, correspond aux conditions de synthèse T = 850°C et P_{C2H4} = 135 Pa.

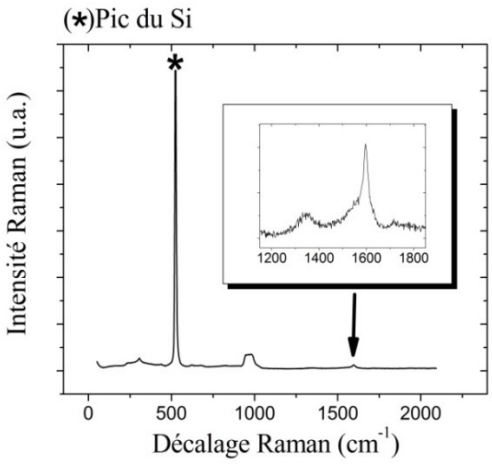

Figure 4.17. *Spectres Raman mesuré post-synthèse, à 532 nm et à température ambiante du meilleur résultat obtenu avec le couple Co-C_2H_4.*

Plusieurs explications peuvent être envisagées : i) le cobalt ne facilite pas ou peu la décomposition de l'éthylène, ii) la décomposition de l'éthylène génère des intermédiaires carbonés inactifs pour la croissance des nanotubes ou engendrant une désactivation rapide des particules de catalyseurs, iii) le catalyseur n'est pas réduit par l'éthylène.

La dernière hypothèse citée peut être éliminée car il a été vu précédemment que l'éthylène permettait une réductrice rapide de l'oxyde de cobalt (§3.2.). Par ailleurs, la surface du substrat apparaît légèrement modifiée après synthèse et des tâches de couleur noire visibles au microscope optique se forment systématiquement à l'endroit où était focalisé le spot laser. Le spectre Raman correspondant à ce type de zones particulières est présenté ci-dessous. Le signal obtenu ne contient aucun RBM et affiche un rapport G/D de l'ordre de 1, ce qui indique la présence d'espèces carbonées amorphes. La quantité importante de carbone amorphe déposée suggère que la décomposition du précurseur carboné n'est pas le facteur limitant.

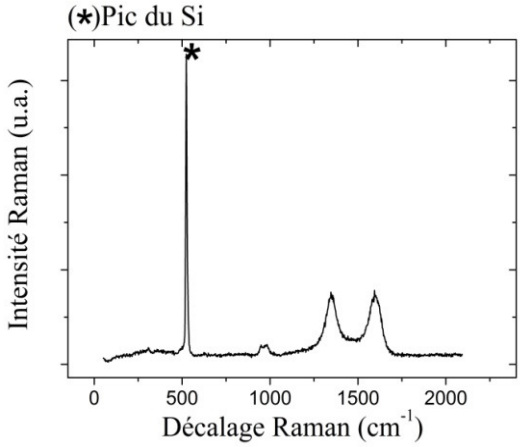

Figure 4.18. *Spectre Raman post-synthèse, à 532 nm, à température ambiante, mesuré sur une tâche noire formée en cours de synthèse dans la zone du spot laser - couple Co-C_2H_4.*

4.2. Catalyseurs inactifs

Le fer est un des catalyseurs les plus couramment utilisés pour la synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets. De façon assez surprenante, il n'a pas été possible de faire croître suffisamment de nanotubes à partir de ce catalyseur pour permettre une étude de la cinétique de croissance. De nombreux essais ont pourtant été effectués en faisant varier la nature du précurseur (des essais ont été effectués avec l'éthanol, le méthane, l'acétylène et l'éthylène), sa pression partielle, l'épaisseur de métal et la température. Le meilleur résultat, présenté sur la *Figure 4.19.* (courbe noire) a été obtenu avec l'éthanol à P_{EtOH} = 1.500 Pa, pour une température de 800°C et avec une couche de 5A° de métal. On observe un signal de faible intensité qui présente un rapport G/D faible. Une des raisons pouvant expliquer cet échec est que la plupart des travaux rapportant des croissances de nanotubes à partir de nanoparticules de fer impliquent l'utilisation de l'hydrogène soit en tant que gaz additif, soit au cours du prétraitement [19-21]. Nous avons pu confirmer cette observation : le résultat précédent a pu être légèrement amélioré (courbe verte) grâce à l'utilisation d'un prétraitement hydrogène à 850°C juste avant l'envoi des précurseurs. L'intensité obtenue est restée cependant trop faible pour permettre une étude cinétique. Ces résultats confirment que l'état d'oxydation du catalyseur est un paramètre important à considérer. Dans ce sens, des travaux récents menés au sein de mon équipe (thèse de Hugo Navas) ont montré que les oxydes de fer Fe2O3 et

Fe3O4 sont plus difficiles à réduire par l'éthanol que les oxydes de nickel NiO et de cobalt Co3O4 : température de réduction de 450°C pour le fer contre 400°C pour le nickel et le cobalt. Par ailleurs, une autre explication à la moindre efficacité du fer en tant que catalyseur a été proposée par J. Page *et al* [22]. Cette étude, basée sur une méthode de simulation par dynamique moléculaire, prédit que l'interaction fer-carbone est supérieure à l'interaction nickel carbone. Cette différence aurait pour conséquence de favoriser l'encapsulation des nanoparticules de fer par rapport à celles de nickel. Par ailleurs, il est envisageable que l'interaction forte entre fer et carbone entraîne la formation de carbures stables qui auraient pour effet de bloquer la croissance.

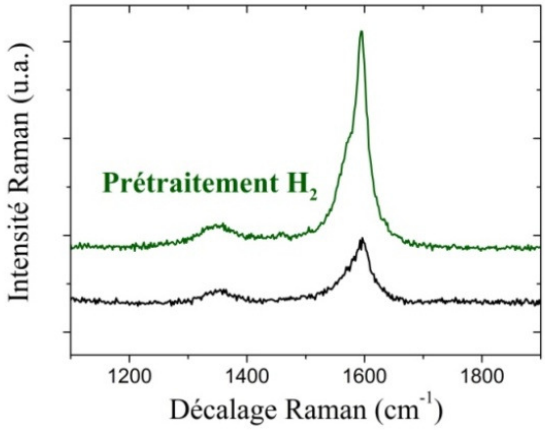

Figure 4.19. *Spectres Raman mesurés post-synthèse, à 532 nm et à température ambiante des meilleurs résultats obtenus avec le couple Fe-EtOH.*

Deux autres métaux ont également été testés sans succès : le cuivre et l'or. La possibilité de faire croître des nanotubes à partir d'or, d'argent, de platine ou de cuivre avait été rapportée par Takagi *et al* [23] en 2006. Dans ce travail, l'accent était mis sur l'importance d'un prétraitement oxydant adapté avant la croissance. Malgré plusieurs essais, aucun signal caractéristique de nanotube n'a pu être détecté avec de tels catalyseurs ; les seules espèces formées sont amorphes et présentes en faible quantité. Par conséquent, deux hypothèses au moins sont envisageables : i) le taux de décomposition du précurseur par ces catalyseur n'est pas suffisamment élevé : le flux de carbone à la surface de la nanoparticule est trop faible pour assurer la nucléation et la croissance d'un nanotube ii) la diffusion des produits de décomposition de l'éthylène depuis la surface de la nanoparticule jusqu'en bord de tube n'est pas correctement assurée, entraînant une désactivation rapide du catalyseur. Malheureusement, les données expérimentales sur ces couples ne sont pas assez complètes

pour pouvoir privilégier l'une ou l'autre de ces deux hypothèses. Une étude de ces échantillons par TEM pourrait éventuellement permettre d'apporter des éléments de réponse.

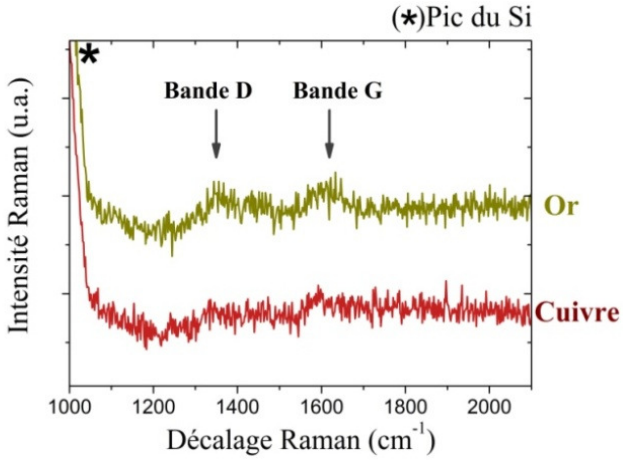

Figure 4.20. *Spectres Raman mesurés post-synthèse, à 532 nm et à température ambiante des meilleurs résultats obtenus avec les couples Au - EtOH et Cu - EtOH.*

5. Résumé et discussion

Deux régimes de croissance analogues à ceux observés en croissance de couches minces ont été mis en évidence :

- un régime limité par les réactions de surface à basse température et un régime limité par l'approvisionnement en précurseur depuis la phase gazeuse à haute température.

Au-delà des spécificités relatives à chaque précurseur, l'étude cinétique sur les différents couples a également permis de faire émerger une convergence certaine entre nos mesures et notre modèle cinétique de référence (Puretzky). Ainsi, conformément au modèle :

- Il a été mis en évidence l'existence d'une variable commune à la croissance et à la désactivation : le flux de carbone à la surface. Ce flux résulte directement des réactions de surface thermiquement activées. Les énergies d'activation mesurées étant largement supérieures à celles rapportées pour la diffusion du carbone et étant dépendantes de la nature du précurseur, il apparaît clair que l'étape de décomposition du précurseur à la surface du catalyseur constitue l'étape limitante prépondérante dans le mécanisme de croissance.

Toutefois, ce modèle théorique se révèle insuffisant pour expliquer un certain nombre de résultats expérimentaux :

- Dans plusieurs cas, les valeurs très élevées des énergies d'activation apparentes mesurées ne sont pas compatibles avec la décomposition du précurseur seulement.
- La présence de ruptures de pente dans les évolutions de ln ($\nu.\tau$) à basse température suggère l'existence d'un ou plusieurs processus additionnels.
- Le comportement à haute température est caractérisé par une augmentation du diamètre, une diminution de la vitesse de croissance et une diminution globale du rendement.

Les deux premiers points seront discutés à l'occasion des chapitres 5 et 6. Le troisième point est, à ce stade, attribué à un phénomène d'augmentation de la taille des nanoparticules et de diminution de leur nombre via un processus de mûrissement d'Ostwald ou de coalescence. Le chapitre 6 s'attachera à valider ou à invalider cette hypothèse.

D'autre part, on retiendra que les différents précurseurs gazeux présentent des réactivités très différentes. Avec le catalyseur nickel, l'acétylène est estimé 300 fois plus réactif que l'éthanol, 2.000 fois plus réactif que l'éthylène et 2.000.000 fois plus réactif que le méthane pour la croissance de nanotubes. Dans le cas du cobalt, l'acétylène est environ 10 fois plus réactif que l'éthanol et 500.000 fois plus réactif que le méthane. Plus la réactivité du précurseur est élevée, plus la transition entre les régimes limités par transport en phase gaz et par la diffusion de surface est décalée vers les basses températures. D'une manière générale, il ressort que le nickel fait preuve d'une plus grande efficacité catalytique que le cobalt pour la décomposition des précurseurs, comme en témoignent les valeurs plus élevées pour ν et plus basses pour τ.

Références bibliographiques du chapitre 4

[1]. D.N.Futuba; *et al*, Phys.Rev.Letters, 2005. **95**: p. 056104.

[2]. Einarsson; *et al*, Carbon, 2008. **46**: p. 923-930.

[3]. K Tanioku *et al.*, Diamond & Related Materials, 2008. **17**(4-5): p. 589-593.

[4]. A.Puretzky; *et al*, Physical Review B, 2002. **65**: p. 245425.

[5]. Puretzky; *et al*, Applied Physics A, 2005. **81**: p. 223-240.

[6]. S Hofmann *et al.*, Applied Physics Letters, 2003. **83**: p. 135.

[7]. YT Lee *et al.*, J. Phys. Chem. B, 2002. **106**(31): p. 7614-7618.

[8]. R.T.K.; Harris Baker, P.S.; Walker,P.L.; Thrower, P.A., Chemistry and Physics of Carbon, 1978. **14**: p. 83.

[9]. H Yokoyama *et al.*, Acta Materialia, 1998. **46**(8): p. 2823-2830.

[10]. J Li *et al.*, J. Phys. Chem. A, 2004. **108**(38): p. 7671-7680.

[11]. OV Yazyev *et al.*, Physical review letters, 2008. **100**(15): p. 156102.

[12]. S Hofmann *et al.*, Physical review letters, 2005. **95**(3): p. 36101.

[13]. C Ducati *et al.*, Journal of Applied Physics, 2002. **92**: p. 3299.

[14]. R Xiang *et al.*, Nano Letters, 2009. **9**(9): p. 3137-3141.

[15]. YT Lee *et al.*, Chemical Physics Letters, 2003. **372**(5-6): p. 853-859.

[16]. KE Kim *et al.*, Chemical Physics Letters, 2005. **401**(4-6): p. 459-464.

[17]. P Vinten *et al.*, Chemical Physics Letters, 2009. **469**(4-6): p. 293-297.

[18]. S Rols *et al.*, The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 2000. **18**(2): p. 201-205.

[19]. Y Wang *et al.*, Applied Physics Letters, 2006. **89**: p. 183113.

[20]. S Noda *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics, 2007. **46**(17): p. L399-L401.

[21]. K Hasegawa *et al.*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008. **8**(11): p. 6123-6128.

[22]. AJ Page *et al.*, Carbon, 2010.

[23]. D Takagi *et al.*, Nano Lett, 2006. **6**(12): p. 2642-2645.

Chapitre 5

« Défauts et espèces carbonées désordonnées »

L'étude des défauts structuraux dans les nanotubes et des espèces carbonées désordonnées co-produites lors des synthèses est intéressante à plusieurs égards. *i)* L'évolution de la qualité cristalline et de la pureté des échantillons en fonction des paramètres de croissance est susceptible d'apporter des informations sur les processus de désactivation. En effet, comme il a été vu lors du premier chapitre consacré à l'état de l'art, la désactivation de la croissance peut, entre autres, résulter de l'intégration de défauts structuraux lors de la croissance d'un nanotube ou d'une production trop importante de carbone désordonné. *ii)* Du point de vue industriel, une bonne qualité cristalline et une haute pureté des échantillons sont requises pour de nombreuses applications. Il est donc nécessaire de déterminer quels sont les processus impliqués dans la création de défauts et dans la production d'espèces carbonées désordonnées.

La bande D, située au voisinage de 1300 cm^{-1}, est caractéristique des défauts structuraux dans les structures carbonées sp^2 *(cf. chapitre 2. « Matériel et Méthodes »).* Lors des synthèses effectuées au cours de ce travail, on a pu noter des différences significatives concernant la position, la largeur et l'intensité de la bande D suivant les conditions de synthèse employées. Ce chapitre sera consacré à l'analyse de ces évolutions. Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur le couple référence éthanol-nickel puis nous étendrons l'étude aux autres couples précurseur-catalyseur en tentant de dégager les tendances générales et les spécificités de chaque couple.

1. Couple référence éthanol-nickel

1.1. Introduction

Le rapport des surfaces des bandes G et D donne une indication de la qualité structurale des structures carbonées formées (nanotubes et/ou co-produits) *(cf chapitre « Matériel et Méthodes »).* Dans un matériau graphitique, le rapport G/D est en effet proportionnel à la longueur de cohérence des domaines cristallins dans la plage considérée ici [1]. La *figure 5.1* ci-dessous présente l'évolution de ce rapport pour le couple référence éthanol-nickel en fonction de la température et de la pression partielle d'éthanol. D'une manière générale, on observe que le rapport G/D augmente lorsque T augmente et lorsque P diminue. Le rapport G/D maximal est ici obtenu à 900°C et à une pression partielle d'éthanol de 178 Pa.

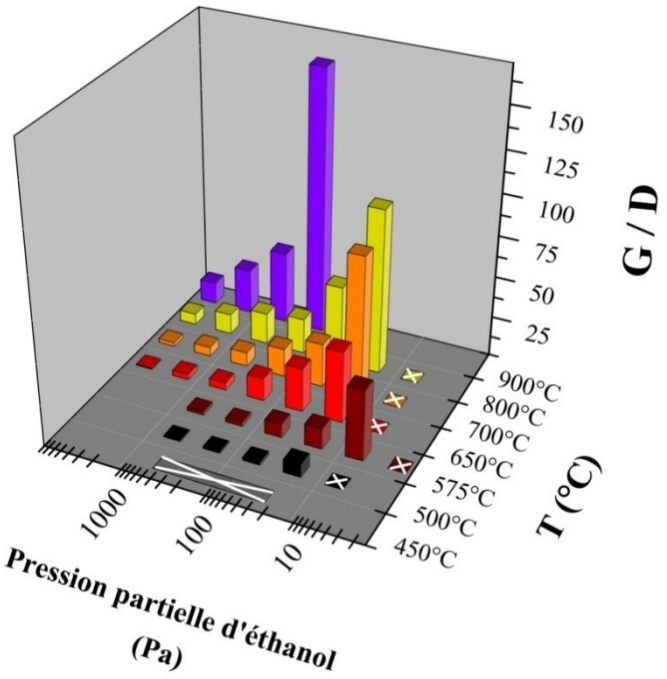

Figure 1.1. *Evolution du rapport G/D final en fonction des paramètres de synthèse (Température et pression partielle d'éthanol)*

L'évolution de la qualité cristalline des nanotubes en fonction de T et de P peut être considérée du point de vue des modèles développés pour la nucléation et la croissance de couches minces à partir d'une phase gaz. Dans ce type de procédés, la qualité cristalline des couches dépend de la longueur des marches cristallines et de l'équilibre entre le flux incident d'atomes et leur vitesse de diffusion de surface [2]. Cet équilibre peut être caractérisé par le nombre de Péclet (Pe), nombre adimensionnel dont la signification est illustrée ci-dessous. Ce type de modèle peut être étendu au cas de la croissance de nanotubes par CCVD en considérant la marche cristalline comme étant la lèvre du nanotube, la terrasse comme étant la particule de catalyseur et la diffusion de surface comme le processus d'approvisionnement en atomes de carbone.

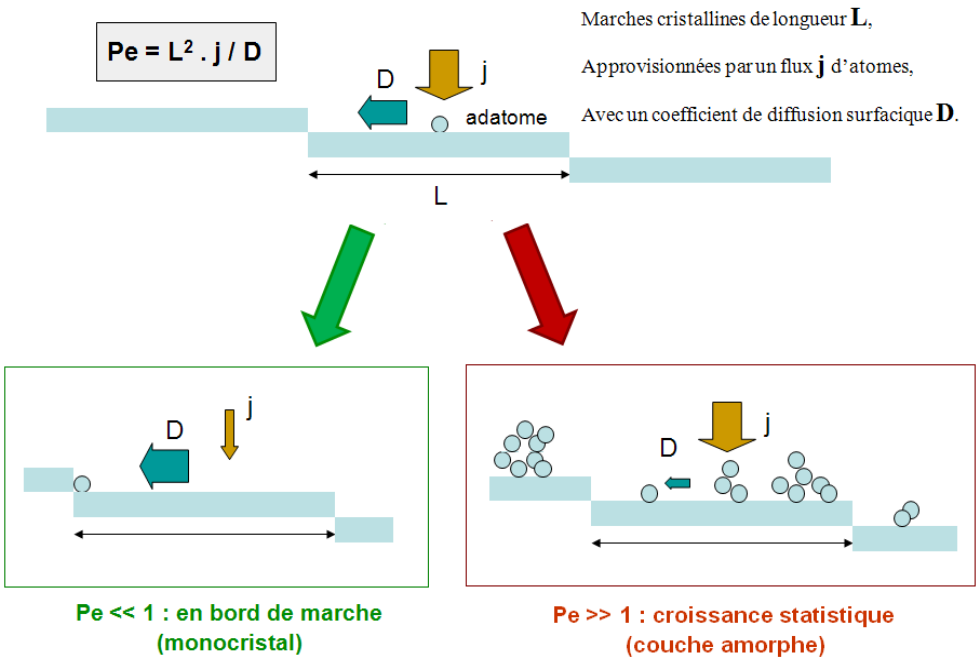

Figure 5.2. *Représentation schématique des grandeurs intervenant dans le nombre de Péclet et représentation des deux cas limites.*

Cas n°1 ***(Pe<<1)*** **:** Le flux d'approvisionnement en atomes de carbone est faible par rapport à la vitesse de diffusion. Les atomes de carbone ont une forte probabilité d'atteindre un site stable en bord de lèvre sans rencontrer d'autres atomes de carbone. Ce cas est favorable à la croissance de nanotubes de bonne qualité structurale et à une faible coproduction de structures carbonées désordonnées en surface.

Cas n°2 ***(Pe>>1)*** **:** Le flux d'approvisionnement en atomes de carbone est très élevé par rapport à la vitesse de diffusion en surface. Les atomes de carbone ont une forte probabilité de rencontrer d'autres atomes de carbone avant d'atteindre un site stable en bord de nanotube. Ne disposant pas de suffisamment de temps et d'énergie pour trouver un site plus stable, ils diffusent peu et forment une couche très désordonnée qui recouvrent progressivement la surface de la particule.

Cas intermédiaire : Les atomes de carbone disposent d'un temps et d'une énergie limités pour trouver un site de basse énergie. Des germes de nucléation constitués de plusieurs atomes de carbone se forment à la surface de la particule (« nucléations multiples ») : ils constituent de nouveaux sites d'intégration stables en compétition avec le bord du nanotube et engendrent la croissance d'une couche poly-cristalline à la surface de la particule. Un certain

nombre de défauts sont également intégrés dans la structure du nanotube car les atomes disposent d'un temps et d'une énergie limités pour trouver la position la plus stable en bord de tube avant l'arrivée de nouveaux atomes. Dans ce cas, on s'attend à la coproduction de nanotubes défectueux et d'une couche désordonnée de surface.

De manière générale, une augmentation de température engendre une augmentation de la mobilité des atomes en surface alors qu'une augmentation de la pression partielle de précurseur a tendance à augmenter le flux d'atomes de carbone créés à la surface du catalyseur (dans le cas où l'approvisionnement n'est pas limité par les processus de surface). Le cas limite où Pe<<1, favorable à la qualité structurale (rapport G/D élevé), correspond donc globalement à une température élevée et à une faible pression partielle de précurseur. A l'inverse, une basse température et une pression de précurseur élevée favorisent la formation de défauts dans la structure des nanotubes ainsi que la production d'une couche désordonnée autour de la particule de catalyseur (cas limite où Pe>>1). Qualitativement, ce modèle simple basé sur l'équilibre cinétique entre approvisionnement de la surface et diffusion en surface permet donc d'expliquer l'évolution du rapport G/D en fonction de T et de P de façon satisfaisante.

1.2. Evolution du rapport G/D en fonction de la pression partielle d'éthanol

Pour étudier l'influence de la pression partielle d'éthanol plus précisément, deux séries de mesures complémentaires contenant un plus grand nombre de points ont été effectuées à 800°C et à 575°C. L'évolution du rapport G/D en fonction de P à ces deux températures est présentée sur *la figure 5.3* ci-dessous. Pour les deux températures étudiées, le rapport G/D augmente linéairement lorsque P diminue. A pressions égales, le rapport G/D est toujours meilleur à la température la plus élevée. Ces observations sont en accord avec les résultats précédents. On note également que la pente de la droite est plus élevée à 575°C qu'à 800°C, ce qui sera discuté ci-après. Les valeurs obtenues, qui peuvent être assimilées à des ordres réactionnels apparents, sont de -0,34 à 800°C et -0,54 à 575°C.

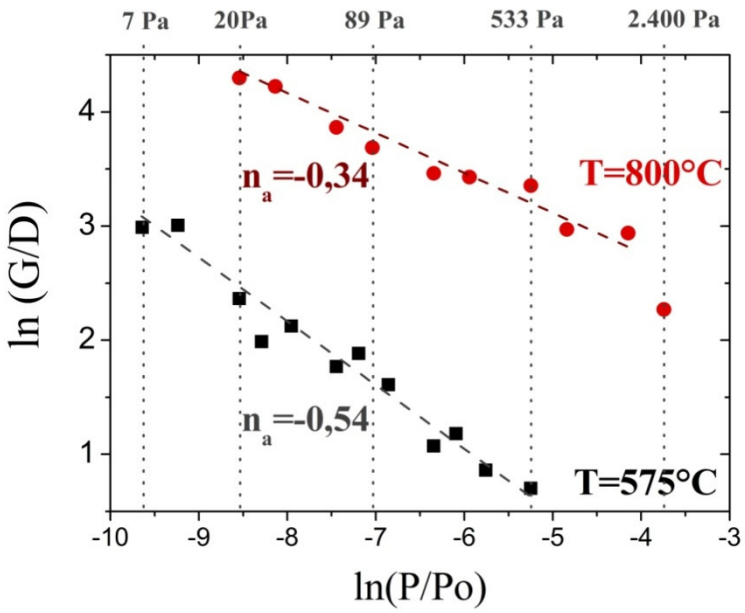

Figure 5.3. *Evolution du rapport G/D final en fonction de la pression partielle d'éthanol P pour le couple éthanol-nickel à 575°C et à 800°C.*

Pour un échantillon de nanotubes monofeuillets, la bande D a plusieurs composantes regroupées en deux bandes principales : la bande D_i, dite intrinsèque, qui est caractéristique des défauts structuraux des nanotubes monofeuillets et la bande D_e, dite extrinsèque, qui correspond aux espèces secondaires désordonnées (carbone amorphe, fibres de carbone, nanotubes multifeuillets, coques graphitiques). Du fait de la nature résonante de la diffusion Raman des nanotubes monofeuillets, la contribution intrinsèque sera généralement largement supérieure à celle de D_e si les deux types d'espèces sont présents en quantités comparables et à condition que leur rapport G/D soient comparables. Si le rapport G/D des nanotubes est supérieur d'un ou deux ordres de grandeur à celui des espèces désordonnées, De peut devenir d'intensité comparable à Di dans le cas d'un mélange 50-50. Si la synthèse donne lieu à de grandes quantités d'espèces désordonnées, la contribution extrinsèque deviendra majoritaire. Pour éclaircir ce point, il est intéressant de se pencher sur les caractéristiques de la bande D obtenue expérimentalement. On peut en particulier s'appuyer sur la différence de largeur à mi-hauteur (FWHM) et de position entre bandes D intrinsèque et extrinsèque.

Ainsi, nous avons pu mesurer dans les mêmes conditions (λ = 532 nm) que la bande D d'un échantillon de carbone pyrolytique (G/D ~ 1,5) présente une FWHM d'environ 120 cm^{-1} alors que celle d'un échantillon de nanotubes HiPCO (référence : HiPCO RAW, non purifié, distribution en diamètre de 0,7 à 1,3 nm [3]) est de l'ordre de 45 cm^{-1}. D'après le travail

effectué par Gao *et al* [4] à une longueur d'onde de 632,8 nm, la largeur de la bande D est de l'ordre de 20 cm^{-1} pour un nanotube individuel et sa position peut varier de 40 cm^{-1} selon le diamètre du nanotube [4]. On considérera donc que la bande D intrinsèque d'un mélange de nanotubes de carbone n'excède pas 50-60 cm^{-1} de largeur *(cf. chapitre « Matériel et Méthodes »)*. Si la largeur à mi-hauteur excède cette valeur, la bande D sera considérée comme la somme des deux contributions D_i et D_e et le rapport G/D ne pourra plus être considéré comme représentatif de la qualité structurale des seuls nanotubes monofeuillets.

Il est à noter que ce raisonnement ne tient pas compte d'un éventuel élargissement de la bande D intrinsèque avec la densité ou la nature des défauts insérés dans les nanotubes monofeuillets. Les quelques données disponibles à ce sujet dans la littérature [5, 6] ne mettent en évidence aucun élargissement de la bande D lorsque la densité de défauts augmente ; ces données viennent donc conforter notre raisonnement.

Les évolutions de la largeur à mi-hauteur de la bande D en fonction de la pression partielle d'éthanol aux deux températures étudiées sont présentées ci-dessous. On rappelle que la résolution du spectromètre Raman est de +/- 2 cm^{-1} dans les conditions de mesure utilisées : les variations de position et de largeur ne peuvent donc être considérées comme significatives que si elles sont au moins de l'ordre de 4 cm^{-1}. Globalement, on constate que la bande D s'affine à mesure que P diminue et que, pour une pression donnée, la largeur à mi-hauteur est toujours plus grande à température élevée. A 575°C, la largeur de D est comprise entre 50 et 75 cm^{-1}. A 800°C, la largeur de D est comprise entre 55 et 40 cm^{-1}.

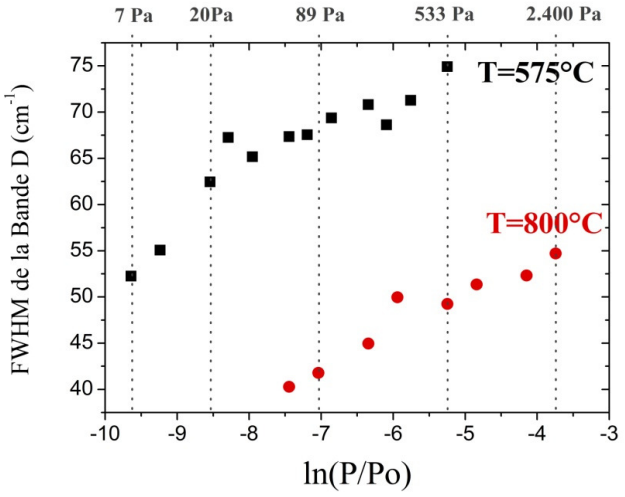

Figure 5.4. *Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande D en fonction de la pression partielle d'éthanol pour le couple éthanol-nickel à 575°C et à 800°C.*

D'autre part, la position de la bande D peut également apporter des informations sur la nature des espèces sondées. En effet, pour l'échantillon de nanotubes HiPCO, la bande D est située vers 1332 cm^{-1} alors que pour l'échantillon de carbone pyrolytique, elle se trouve autour de 1350 cm^{-1} (λ = 532 nm). La figure qui suit présente les évolutions de la position de la bande D en fonction de la pression partielle d'éthanol à 575°C et à 800°C. On observe que la bande D se déplace vers les basses fréquences lorsque P diminue et que T augmente. A 575°C, la position de D est comprise entre 1327 cm^{-1} et 1336 cm^{-1}. A 800°C, la position de D varie entre 1324 cm^{-1} et 1337 cm^{-1}.

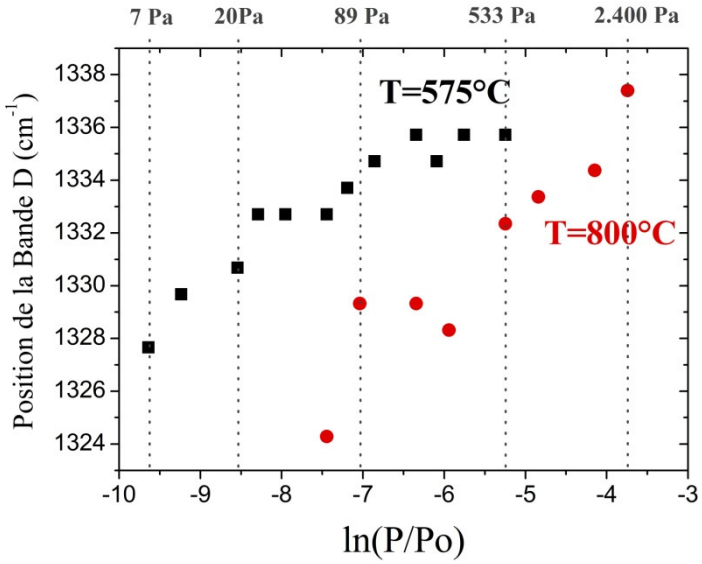

Figure 5.5. *Evolution de la position de la bande D en fonction de la pression partielle d'éthanol pour le couple éthanol-nickel à 575°C et à 800°C.*

Ces résultats confirment qu'une température de synthèse élevée et une pression partielle d'éthanol faible favorisent une bonne qualité cristalline et/ou une faible présence d'espèces secondaires désordonnées. La plupart des valeurs relevées pour la position de D (toujours inférieure à 1340 cm^{-1}) et la FWHM (toujours inférieure à 75 cm^{-1}) sont intermédiaires entre celles de l'échantillon de nanotubes HiPCO et de carbone pyrolytique. Pour certaines conditions de synthèse, la présence d'espèces carbonées secondaires désordonnées en quantités importantes ne peut donc pas être exclue.

1.3. Evolution du rapport G/D en fonction de la température

Les spectres obtenus pour différentes températures de synthèses sont présentés sur la *figure 5.6* ci-dessous. On remarque que lorsque la température augmente, la position et la largeur à mi-hauteur de la bande D évoluent progressivement : lorsque T augmente, la bande D devient de plus en plus étroite et se décale vers les basses fréquences.

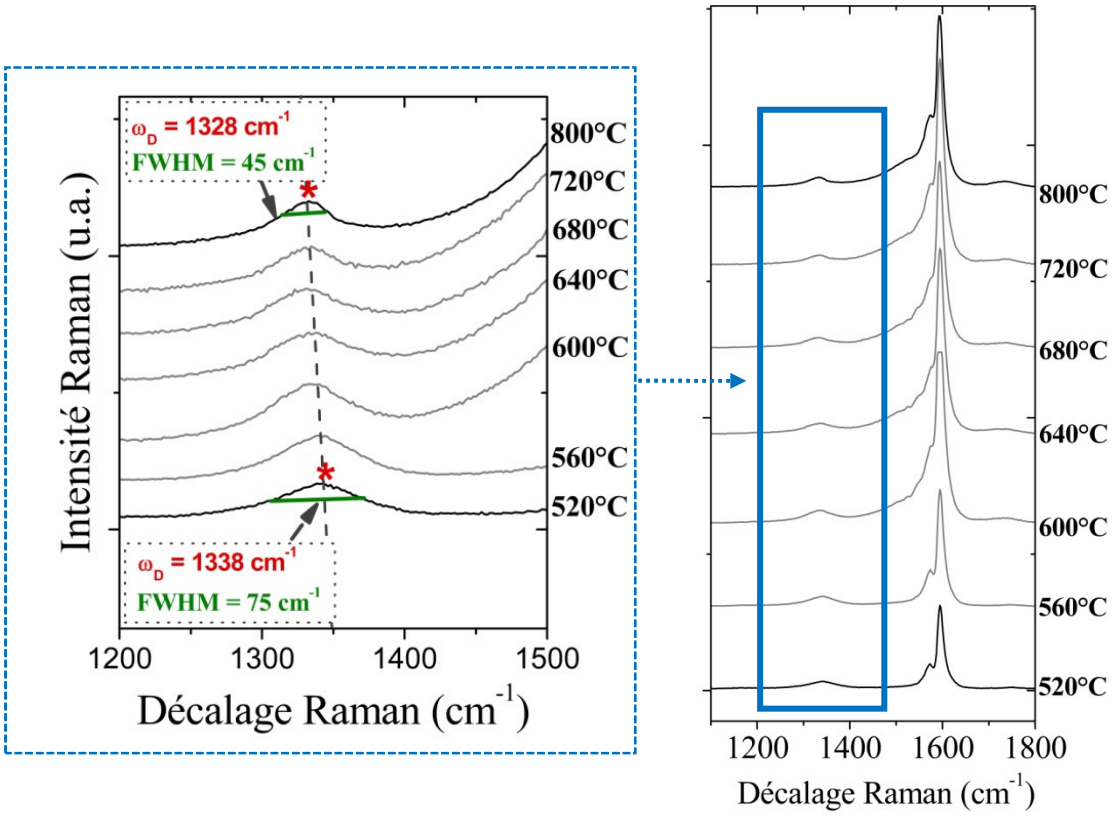

Figure 5.6. *Evolution de la bande D en fonction de la température de synthèse pour le couple cobalt-éthanol (P_{EtOH} = 59 Pa).*

Pour analyser plus en détail l'influence de la température sur la qualité cristalline et la pureté des échantillons, l'évolution de ln (G/D) en fonction de 1/T est présentée en *figure 5.7.* De cette manière, on souhaite identifier les processus élémentaires activés impliqués dans la création ou la guérison de défauts et dans la production d'espèces secondaires.

On observe que le rapport G/D augmente lorsque la température augmente conformément aux résultats décrits précédemment mais deux régimes sont observés. A basse température, G/D suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation apparente $Ea_{G/D}^{BT}$ de 1,3 eV. La température de 680°C marque la transition vers un régime haute température caractérisé par une énergie d'activation $Ea_{G/D}^{HT}$ de 0,3 eV.

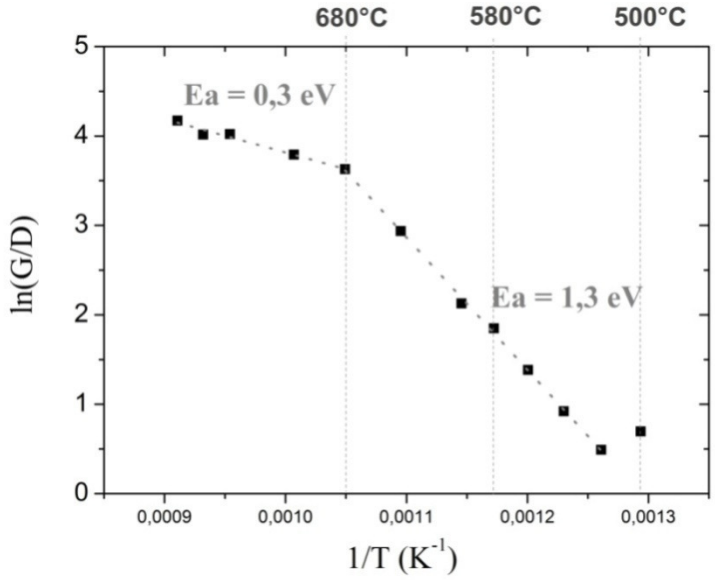

Figure 5.7. *Evolution du rapport G/D en fonction de la température pour le couple nickel-éthanol (P_{EtOH} = 59 Pa).*

Pour proposer un meilleur modèle, il est intéressant de se pencher sur l'évolution précise de la position et de largeur de la bande D en fonction de la température (*Figure 5.8.*).

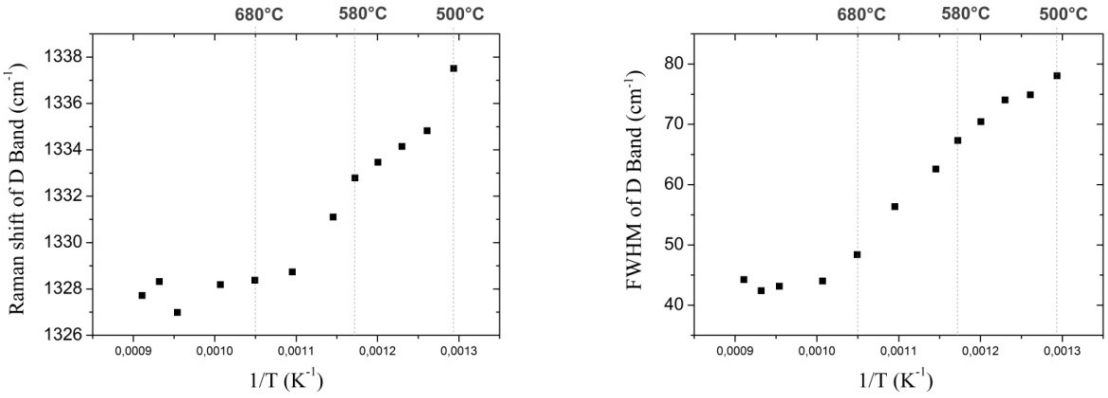

Figure 5.8. *Evolution de la position (à gauche) et de la largeur à mi-hauteur (à droite) de la bande D en fonction de la température pour le couple nickel-éthanol (P_{EtOH} = 59 Pa).*

A basse température, la position en fréquence de la bande D diminue à mesure que la température augmente jusqu'à une température limite d'environ 680°C au-delà de laquelle la position de D devient indépendante de T et égale à environ 1328 cm^{-1}. A basse température, la FWHM diminue quand T augmente puis elle se stabilise autour de 45 cm^{-1} à partir de la même

température limite de 680°C. Dans les deux cas, la transition intervient à la même température que pour le rapport G/D. La diminution de la FWHM et le décalage progressif de la bande D vers les faibles nombres d'onde entre 500°C et 680°C peut être attribuée soit à une diminution de la quantité de carbone désordonné, soit à un rétrécissement de la distribution en diamètre. En s'appuyant sur l'évolution des RBM dans ce domaine de température (détaillée dans le chapitre 6), on peut exclure la deuxième hypothèse.

1.4. Caractérisation structurale par microscopie électronique en transmission

Pour déterminer la composition effective des échantillons, des analyses par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) ont été effectuées. Pour cela, plusieurs échantillons de nanotubes synthétisés ont été transférés depuis leur substrat de silicium oxydé vers une grille pour analyse HRTEM au Laboratoire d'Etude des Microstuctures de l'ONERA à Châtillon. La méthode de transfert utilisée a été de gratter la surface du substrat à l'aplomb d'une grille TEM à l'aide d'une pointe en diamant afin d'arracher des éclats de SiO_2/Si sur lesquels se trouvent les espèces carbonées formées. Les éclats ainsi récupérés sur la grille sont observés directement au microscope électronique. Les images obtenues sont présentées sur la *figure 5.9* ci-dessous.

Sur ces images, on confirme la présence de nanotubes monofeuillets de diamètres variables (entre 1 et 3 nm) à 580°C et à 775°C. On observe que les nanotubes sont plus courts et en plus faible quantité à 580°C qu'à 775°C. Quelles que soient les conditions, on n'observe pas de nanotubes multifeuillets ou de fibres de carbone. Les parois des nanotubes présentent fréquemment des défauts mais leur surface semble relativement exempte d'impuretés déposées. On observe également les nanoparticules de catalyseur sur une couche de silice amorphe (*flèche dans Fig5.9..b&d)* ou de silicium cristallin mais il est difficile de se prononcer quant à la présence éventuelle d'une fine couche de carbone désordonné sur la silice ou sur les particules.

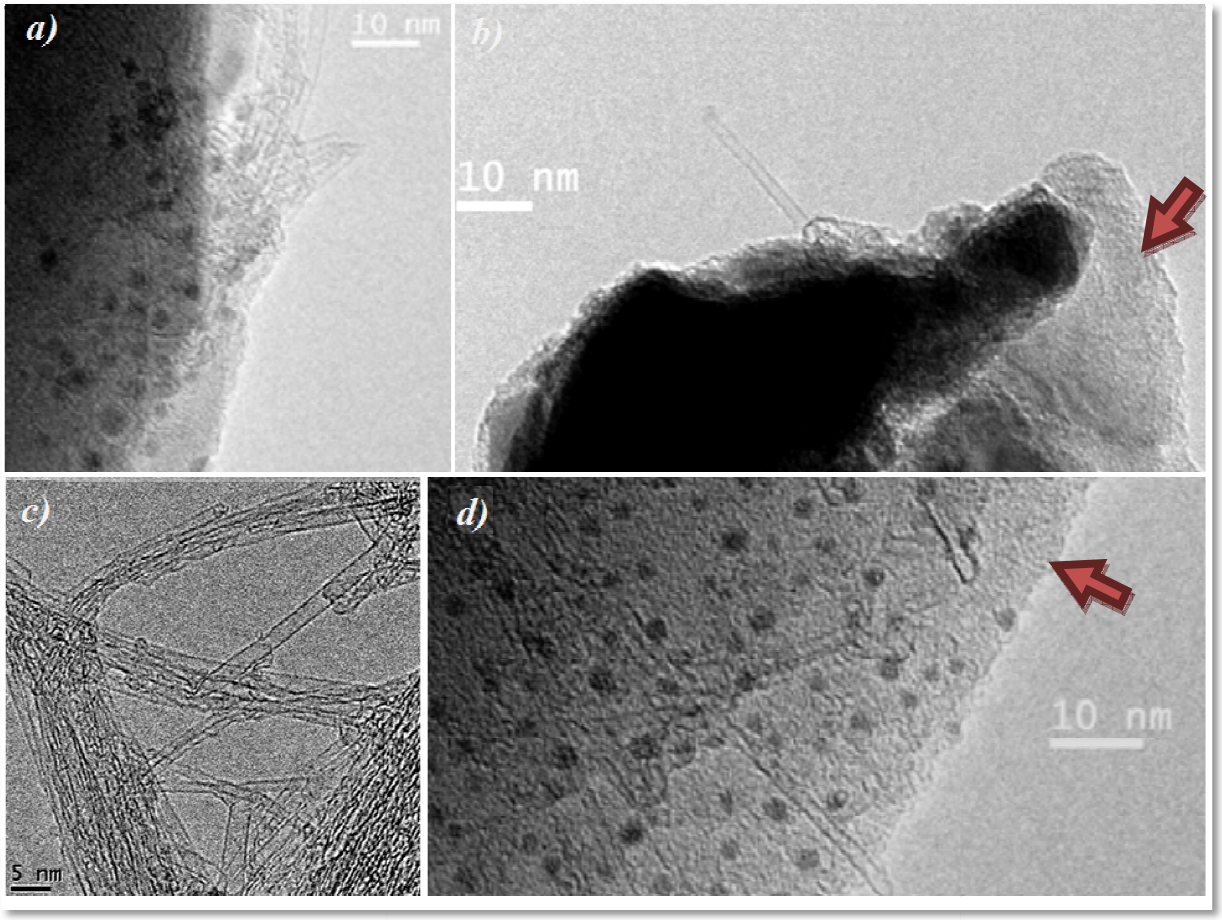

Figure 5.9. *images TEM correspondant au couple ethanol-nickel pour deux conditions de synthèse différentes : a)&b) 580°C, P_{EtOH} = 59 Pa (ω_D = 1333 cm^{-1}, FWHM = 65 cm^{-1}) et (c)-(d) 775°C, P_{EtOH} = 59 Pa (ω_D = 1325 cm^{-1}, FWHM = 40 cm^{-1}).*

Du fait de la nature locale des mesures TEM haute résolution, ces résultats doivent bien sûr être interprétés avec prudence. Globalement, ces observations indiquent que, dans le cas du couple Ni-EtOH, il y a présence de nanotubes monofeuillets et absence de nanotubes multifeuillets et de coques graphitiques mais ne permettent pas d'exclure la présence de structures carbonées désordonnées à la surface du substrat ou des particules de catalyseur.

1.5. Discussion

La présence d'une température de transition témoigne de l'existence d'un processus thermiquement activé, favorable à la croissance de structures carbonées ordonnées mais dont l'influence sur le rapport G/D devient négligeable à haute température. Selon le modèle

simple précédemment décrit, deux processus thermiquement activés sont explicitement considérés :

i) la diffusion des atomes de carbone à la surface de la nanoparticule : ce processus est thermiquement activé sur toute la gamme de température, et ne présente donc pas de température de transition.

ii) le flux d'atomes de carbone créés à la surface du catalyseur : ce processus est thermiquement activé à basse température (régime de surface) et globalement indépendant de la température à température élévée (régime de transport en phase gaz). D'après les résultats du chapitre 4, la transition entre les deux régimes cinétiques pour ce même couple catalyseur-précurseur et à la même pression partielle de précurseur ne se situe pas à 680°C mais à 580°C. Par ailleurs, la stagnation de l'approvisionnement en carbone à haute température devrait favoriser un rapport G/D élevé alors que c'est le contraire qui est observé (la pente de G/D diminue à haute température). La transition entre régimes cinétiques ne peut donc pas être invoquée pour expliquer la transition de régime de G/D. Une autre hypothèse serait de considérer la désorption thermiquement activé des adatomes de carbone puisque celle-ci aurait pour effet de diminuer leur concentration en surface. Cependant, cette hypothèse est peu compatible avec la valeur théoriquement attendue pour l'énergie d'adsorption d'un atome de carbone sur une surface de nickel de l'ordre de 6 eV [7, 8] à comparer avec la valeur de 0,3 eV mesurée expérimentalement.

Le modèle simple précédemment décrit ne permet donc pas d'expliquer la transition observée dans l'évolution de G/D avec la température. Un autre modèle est nécessaire.

A basse température (i.e. en dessous de la température de transition) et/ou forte pression de précurseur, la valeur élevée de la FWHM de la bande D (FWHM = 60-80 cm^{-1}) est caractéristique d'espèces carbonées désordonnées. Dans ce domaine, la bande D semble donc dominée par la contribution d'espèces carbonées désordonnées et le rapport G/D ne peut donc pas être utilisé comme un indicateur de la densité de défauts dans les nanotubes. A haute température et/ou faible pression d'éthanol, les valeurs de ω_D et de FWHM se stabilisent à des valeurs compatibles avec les nanotubes monofeuillets. Dans ce domaine, la bande D semble donc dominée par le signal des nanotubes monofeuillets et le rapport G/D peut donc être utilisé pour caractériser les défauts présents dans leur structure. Il est à noter que pour toutes

les conditions utilisées ici pour le couple Ni-EtOH, des RBM sont observés ce qui signale la présence de nanotubes monofeuillets (ou de quelques feuillets).

Les images MET confirment la présence de nanotubes monofeuillets dans toutes les conditions et la présence de défauts dans leurs parois. Les images MET ne mettent cependant pas en évidence une grande quantité de structures carbonées désordonnées à basse température. Elles ne permettent cependant pas d'exclure la présence d'une fine pellicule désordonnée en surface du support ou des particules.

Comment interpréter la transition observée avec la température ? On a vu que le modèle précédemment décrit ne permettait pas d'expliquer ce comportement. Ce modèle considère que la densité de défauts ne dépend que de la probabilité de rencontre entre deux adatomes sur la terrasse. Pour expliquer nos résultats, nous proposons de tenir également compte des processus thermiquement activés impliqués dans la guérison des défauts. Ainsi, l'énergie d'activation mesurée à haute température ($Ea_{G/D}^{HT}$ = 0,3 eV) pourrait être attribuée à la barrière de potentiel à franchir pour guérir un certain type de défaut en bord de nanotube. La guérison d'un défaut structural nécessite la mobilité d'un ou plusieurs atomes de carbone. Cette mobilité est réduite par les liaisons existantes du ou des atomes de carbone constituant le défaut : liaison carbone-carbone ou carbone-métal. L'énergie d'activation de guérison correspond donc à l'énergie nécessaire pour briser une ou plusieurs de ces liaisons. La faible valeur mesurée s'expliquerait alors par le fait qu'en bord de tube, une structure défectueuse peut être plus facilement réarrangée du fait du plus faible nombre de liaisons impliquées. On remarque que la valeur d'énergie d'activation mesurée est très proche de celles rapportées dans la littérature pour la diffusion du carbone en surface du nickel (entre 0,2 et 0,5 eV) [7, 9]. Si cette hypothèse est vérifiée, la valeur d'énergie d'activation à haute température ne devrait pas dépendre du précurseur carboné utilisé. Cela sera vérifié lors de l'examen des résultats obtenus avec les autres précurseurs.

A basse température, les données Raman soutiennent l'hypothèse d'une présence conjointe de nanotubes monofeuillets et de structures carbonées désordonnées avec une bande D dominée par le signal des espèces désordonnées. L'énergie d'activation relevée à basse température ($Ea_{G/D}^{BT}$ = 1,3 eV) pourrait donc être attribuée à la guérison d'autres types de défauts plus difficiles à guérir et présents dans les structures désordonnées formées à basse température et forte pression de précurseur. A la différence du processus de guérison des défauts en bord de nanotubes, ce processus pourrait nécessiter la rupture d'une ou plusieurs liaisons carbone-

carbone. Une augmentation de température se traduirait alors par une diminution de la quantité d'espèces secondaires désordonnées et par une diminution de la densité de défauts.

Cette proposition permet également d'expliquer pourquoi l'ordre réactionnel apparent de G/D mesuré à 575°C est supérieur à celui mesuré à 800°C. A haute température, les adatomes diffusent rapidement sur la surface du catalyseur, les défauts sont localisés en bord de tube et leur guérison ne nécessite que le réarrangement d'un faible nombre de liaisons. La probabilité qu'un tel défaut soit guéri avant l'arrivée de nouveaux atomes de carbone est donc grande. Une augmentation du flux de carbone n'aura donc qu'une faible influence sur la densité de défauts. L'ordre réactionnel apparent pour la formation de défauts sera donc faible. A l'inverse, à basse température, la diffusion de surface est lente et la probabilité que des adatomes forment des structures désordonnées étendues est grande. La guérison de ces structures défectueuses est difficile car elle nécessite le réarrangement coordonné de plusieurs liaisons. Dans ces conditions, une augmentation du flux d'atomes aura tendance à prévenir la guérison des défauts en bord de structure et à amplifier la formation de structures défectueuses étendues. L'ordre réactionnel apparent pour la création de défauts sera plus élevé.

2. Autres précurseurs utilisés en combinaison avec le nickel

Pour tous les autres couples présentés ci-après, seules les évolutions en température ont été étudiées. Les différents précurseurs sont donc utilisés à la même pression partielle qu'au chapitre précédent : l'éthylène est utilisé à une pression partielle de 135 Pa et l'acétylène à 3 Pa, tous deux dilués dans l'argon à un débit total de 1,4 L/min. Le méthane a été utilisé pur, sans gaz vecteur.

2.1. Evolution du rapport G/D en fonction de la température

La figure suivante présente les évolutions de ln (G/D) en fonction de 1/T pour ces trois gaz. D'une manière générale, on constate que lorsque la température augmente, le rapport G/D augmente, ceci de manière analogue au couple référence nickel-éthanol. Pour l'éthylène et l'acétylène, on remarque la présence de deux régimes avec des températures de transition

comparables proches de 625°C. Comme dans le cas du couple référence, le régime à basse température est caractérisé par une énergie d'activation plus forte que celui à haute température. Dans le cas du méthane, aucune rupture de pente ne peut être clairement identifiée même si un fléchissement est observé aux plus basses températures étudiées. Ces observations confirment donc la généralité de l'existence de deux régimes pour G/D en fonction de la température.

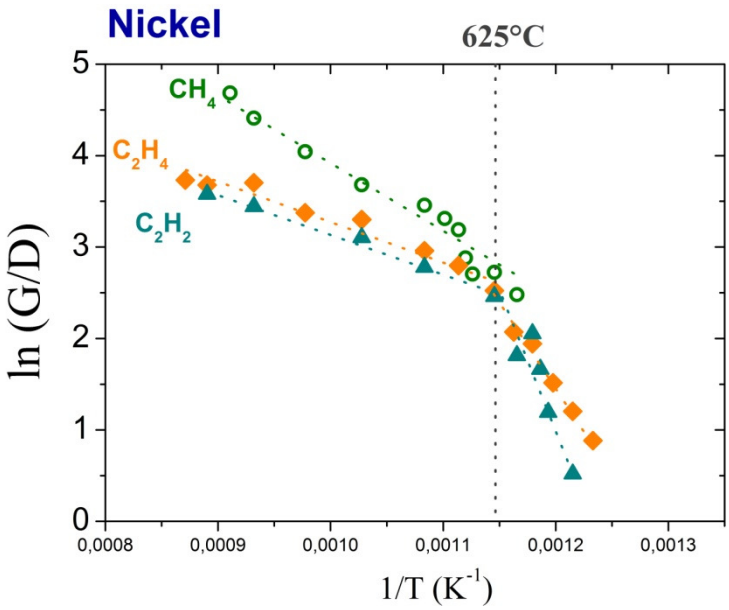

Figure 5.10. *Evolution du rapport G/D en fonction de la température pour les trois autres précurseurs utilisés en combinaison avec le nickel : méthane à pression atmosphérique, l'éthylène à une pression partielle de 135 Pa et l'acétylène à 3 Pa.*

De manière générale, on note que le méthane et l'éthanol permettent d'obtenir les rapports G/D les plus élevés, à l'inverse de l'acétylène et de l'éthylène qui présentent les valeurs de G/D les plus basses. Comment expliquer les différences de valeurs de G/D constatées pour ces différents gaz précurseurs ? En première approche, la nature et la pression du gaz précurseur influent essentiellement sur le flux d'atomes de carbone créés à la surface mais pas sur les vitesses de diffusion des adatomes ou de guérison des défauts. On a vu lors du chapitre précédent que les différences de réactivité des différents précurseurs sont considérables. C'est-à-dire que pour une température donnée, le flux de carbone généré par décomposition varie significativement d'un précurseur à l'autre. Dans cette logique, les précurseurs plus réactifs vont générer un flux d'atomes de carbone plus élevé à une température donnée, donc à une vitesse de diffusion donnée. Selon le modèle basé sur la compétition entre approvisionnement

et diffusion, on s'attend donc à ce que les précurseurs présentant la plus grande réactivité génèrent plus de structures désordonnées et plus de défauts dans la structure des nanotubes synthétisés. On rappelle l'ordre de réactivité obtenu lors du chapitre précédent :

acétylène > *éthanol* > *éthylène* > *méthane*

Les réactivités comparées de chaque précurseur permettent ainsi d'expliquer de façon satisfaisante pourquoi l'acétylène donne les valeurs de G/D les plus basses, le méthane les valeurs les plus élevées et l'éthylène des valeurs intermédiaires.

Cependant, on s'attend selon le même raisonnement à ce que l'éthanol, très réactif, produise beaucoup plus de défauts et de structures désordonnées que le méthane et l'éthylène, contrairement à ce qui est observé expérimentalement. Pour expliquer ce résultat, il devient nécessaire de considérer que la nature du précurseur n'influe pas uniquement sur l'approvisionnement de la surface en carbone. Les coproduits de décomposition, en particulier, varient avec la nature du précurseur. Les analyses par spectrométrie de masse montrent ainsi que le dihydrogène est le principal coproduit de décomposition du méthane [10] tandis que l'eau est un coproduit majoritaire de décomposition de l'éthanol [11]. On s'attend donc à une atmosphère plus oxydante dans le cas de l'éthanol et à une atmosphère plus réductrice dans le cas du méthane. Etant issus du même processus de décomposition, ces coproduits sont en quantités comparables aux atomes de carbone. Il est donc envisageable que leur présence influe sur les mécanismes de création ou de guérison des défauts dans les structures carbonées. Dans le cas de l'éthanol, la présence d'un oxydant léger comme l'eau pourrait alors expliquer la plus faible formation de défauts et de structures désordonnées. Nos résultats expérimentaux confortent donc la proposition du groupe de Kenji Hata [12] selon laquelle une atmosphère légèrement oxydante a un effet bénéfique pour prévenir la formation de structures carbonées désordonnées.

2.2. Evolution des caractéristiques de la bande D en fonction de la température

Comme précédemment, il est intéressant de se pencher sur les évolutions de la position et de la largeur de la bande D en fonction de la température (*figure 5.11*).

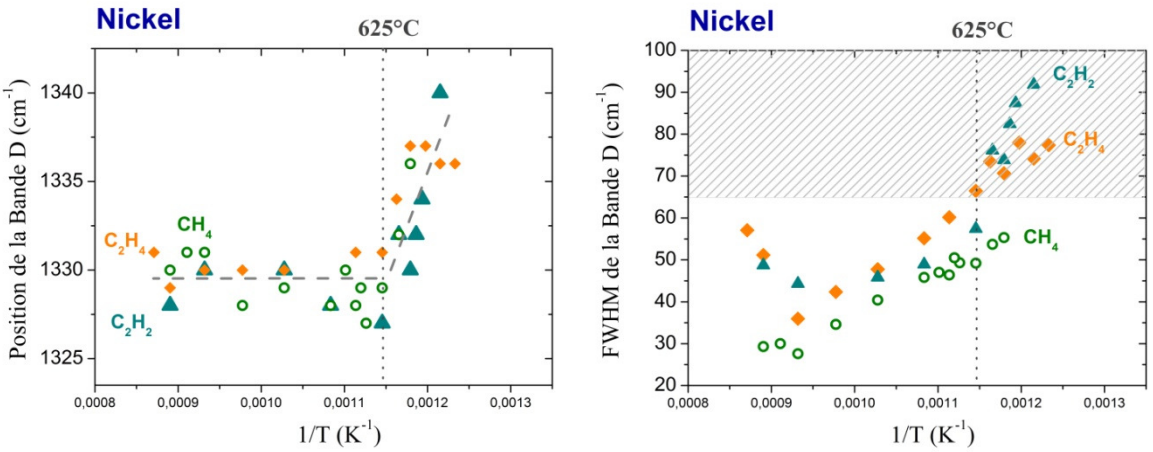

Figure 5.11. *Evolution de la position (à gauche) et de la largeur à mi-hauteur FWHM (à droite) de la bande D en fonction de la température pour les trois autres précurseurs utilisés en combinaison avec le nickel.*

Concernant le méthane, on remarque que la FWHM de la bande D diminue lorsque T augmente et que sa valeur est inférieure à 55 cm^{-1} sur toute la gamme de température. On remarque également qu'au-dessus de 625°C, la position de la bande D est centrée autour de 1330 cm^{-1}. Ces deux observations indiquent que dans le cas du méthane, le signal de la bande D peut être attribué avec confiance aux nanotubes monofeuillets pour toutes les températures supérieures à 625°C.

Les comportements de l'éthylène et de l'acétylène sont très voisins : à haute température, la bande D est positionnée autour de 1330 cm^{-1} et sa largeur augmente lorsque T diminue en demeurant inférieure à 60 cm^{-1}. En dessous de la température seuil de 625°C, la position en fréquence augmente significativement à mesure que la température de synthèse diminue. Enfin, en dessous de 625°C, la FWHM prend des valeurs supérieures à 65 cm^{-1}, témoignant ainsi de la présence d'une bande D extrinsèque non négligeable. Comme dans le cas du couple référence nickel-éthanol, on retrouve donc ici l'existence de deux régimes caractérisés par la même température de transition que celle obtenue dans le cas de l'évolution de G/D.

Ces observations sont conformes au modèle de germination-croissance de couches minces qui prévoit que la qualité structurale des structures formées est favorisée par une température élevée. Plus précisément, la présence d'une même température de transition entre les évolutions de G/D et de la FWHM conforte la proposition selon laquelle : i) en-dessous de la température de transition, la bande D est la somme des deux contributions, D_i (intrinsèque) et D_e (extrinsèque). Il est proposé que les défauts formés à haute et basse température soient de natures différentes et que la guérison des défauts formés à basse température corresponde à une énergie d'activation plus importante. ii) au-dessus de la température de transition, la bande D peut être attribuée aux nanotubes monofeuillets seuls. Il est proposé que l'énergie d'activation mesurée soit alors plus faible parce qu'elle ne correspond qu'à la guérison de défauts localisés en bord de nanotube.

2.3. Energies d'activations et processus associés

Pour identifier le/les processus élémentaire(s) impliqué(s) dans la création / guérison des défauts, il est intéressant d'analyser les valeurs mesurées pour les énergies d'activation apparentes (*tableau 5.12*). $E_{a\ G/D,}^{\ BT}$ et $E_{a\ G/D,}^{\ HT}$ sont respectivement les énergies d'activation apparentes mesurées pour G/D à basse et haute température.

Précurseur	$E_{a\ G/D,}^{\ HT}$	$E_{a\ G/D,}^{\ BT}$
Ethanol	0,3 +/- 0,1 eV	1,3 +/- 0,1 eV
Méthane	0,7 +/- 0,1 eV	~
Ethylène	0,3 +/- 0,1 eV	1,4 +/- 0,1 eV
Acétylène	0,4 +/- 0,1 eV	2,3 +/- 0,1 eV

Figure 5.12. *Tableau présentant les énergies d'activation mesurées pour G/D à basse T (colonne de gauche) et à haute T (colonne de droite) pour les différents précurseurs utilisés en combinaison avec le nickel.*

On remarque que l'énergie d'activation apparente mesurée à basse température est toujours comprise entre 0,3 et 0,7 eV. Dans les cas de l'éthanol, de l'éthylène et de l'acétylène, la valeur de 0,3–0,4 eV est très comparables aux valeurs attendues pour la diffusion d'adatomes de carbone à la surface du nickel [7, 9]. Dans le cas du méthane, la valeur est légèrement plus élevée (0,7 eV) mais pas significativement différente si on tient compte des barres d'erreur.

Concernant les énergies d'activation mesurées à basse température, on s'attend à ce qu'elles dépendent de la propension du précurseur à générer du carbone désordonné à basse température. De tous les précurseurs utilisés, l'acétylène est le plus réactif, c'est-à-dire celui qui présente la plus faible énergie d'activation de décomposition. La décomposition du précurseur est un processus activé défavorable à G/D au contraire de la diffusion de surface et de la guérison des défauts. On s'attend donc à ce que plus l'énergie d'activation de décomposition soit faible, plus l'énergie d'activation de G/D soit élevée. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux puisque les valeurs relevées sont de 1,3 et 1,4 eV pour l'éthanol et l'éthylène contre 2,3 eV pour l'acétylène.

2.4. Conclusion sur le catalyseur nickel

Nos résultats expérimentaux sont en accord qualitatif avec le modèle basé sur la compétition entre diffusion et approvisionnement qui prévoit que la qualité cristalline est favorisée à haute température (vitesse de diffusion élevée) et basse pression (flux incident d'atomes de carbone faible). Cependant, ce modèle est insuffisant pour expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux, en particulier l'existence de deux régimes en fonction de la température : un régime haute température avec une signature Raman typique de nanotubes monofeuillets et caractérisé par une énergie d'activation de l'ordre de 0,3 - 0,7 eV et un régime basse température dont la signature Raman est plus typique de structures carbonées désordonnées et caractérisé par une énergie d'activation de l'ordre de 1,3 - 2,3eV. Pour expliquer ces résultats, il est proposé que : i) à basse température, l'apport d'énergie thermique serve à la fois à limiter la quantité de coproduits carbonés désordonnés et à limiter la quantité de défauts structuraux incorporés dans le nanotube ; ii) à haute température, l'apport énergétique serve essentiellement à limiter la quantité de défauts incorporés dans le nanotube. L'énergie d'activation associée est alors plus faible qu'à basse température.

3. Précurseurs utilisés en combinaison avec le cobalt

Concernant le catalyseur cobalt, les résultats obtenus étant assez différents d'un précurseur à l'autre, ils seront présentés ici couple par couple. Puis, à l'occasion de la conclusion de ce chapitre, on discutera des résultats dans leur ensemble et on dégagera les tendances générales.

3.1. Couple cobalt-éthanol

Les évolutions respectives du rapport G/D, de la FWHM et de la position de la bande D sont présentées sur la *figure 5.13*. Globalement, on observe un comportement très similaire à celui du couple nickel-éthanol. Le rapport G/D augmente lorsque la température augmente et on observe à nouveau l'existence de deux régimes caractérisés par des valeurs d'énergies d'activation très proches de celles relevées dans le cas du nickel. En effet, à basse température, G/D suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation apparente $Ea_{G/D}^{BT}$ de 1,1 eV (contre 1,3 eV pour le couple nickel-éthanol). Puis, la température limite de 700°C marque un changement de pente vers un régime haute température caractérisé par une énergie d'activation $Ea_{G/D}^{HT}$ de 0,4 eV (contre 0,3 eV pour le couple nickel-éthanol).

A basse température, la position en fréquence de la bande D diminue à mesure que la température augmente jusqu'à une température limite autour de 700°C au-delà de laquelle la position de D devient indépendante de T et environ égale à 1335 cm^{-1}. Concernant la FWHM, à basse température, elle diminue quand T augmente, puis elle garde une valeur minimale stable FWHM = 55 cm^{-1} indépendante de T à partir de la même température limite de 700°C. On note que, dans les deux cas, la transition intervient à la même température que pour le rapport G/D.

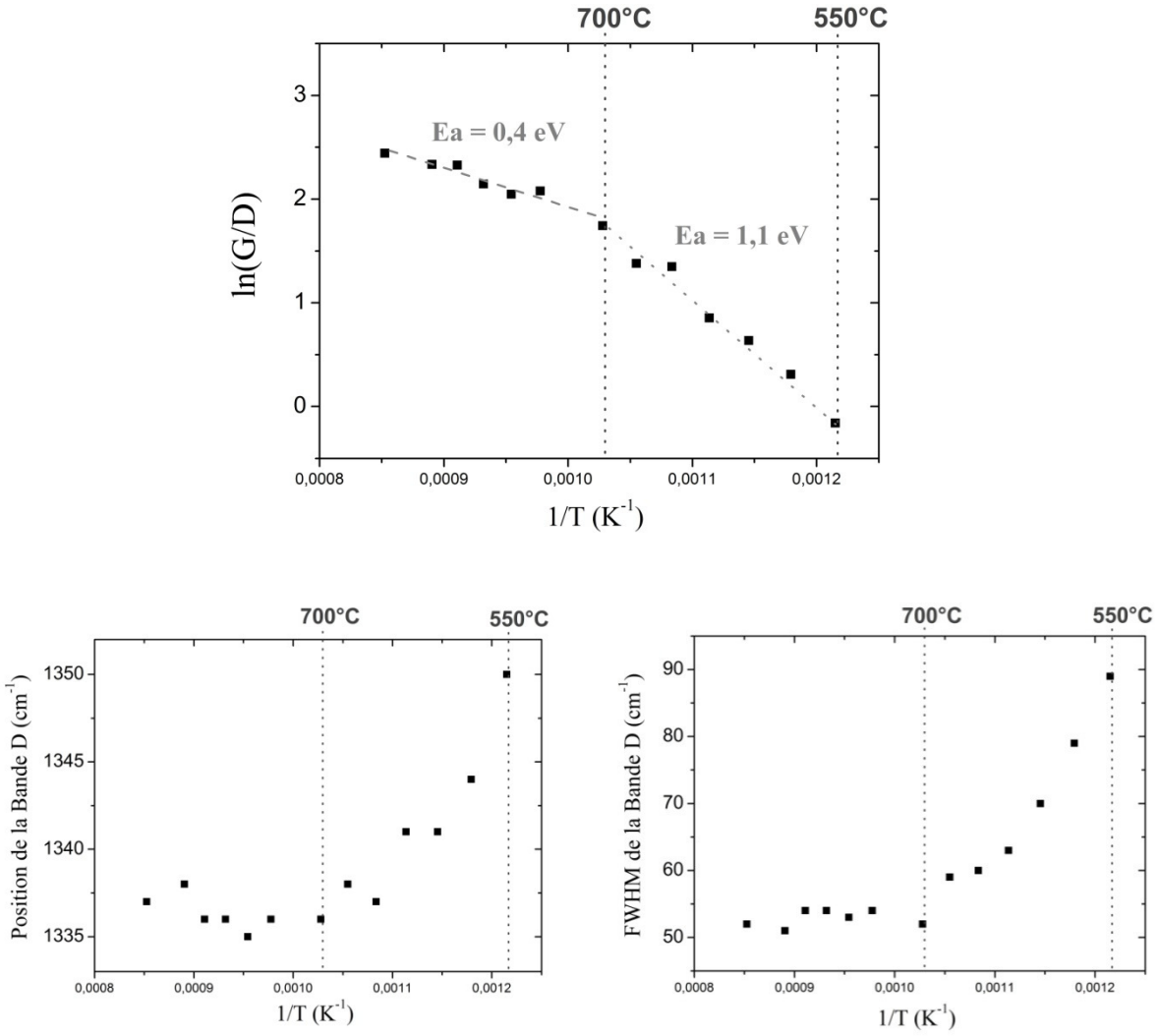

Figure 5.13. *Evolutions du rapport G/D final (en haut), de la position (en bas à gauche) et de la largeur à mi-hauteur (en bas à droite) de la bande D en fonction de la température pour le couple cobalt-éthanol (P_{EtOH} = 59 Pa).*

En dessous de 700°C, la bande D semble donc essentiellement composée d'une bande D extrinsèque, témoignant de la présence de structures carbonées désordonnées en grandes quantités. A haute température, les caractéristiques de la bande D indiquent que celle-ci peut être considérée comme une bande D intrinsèque et que le rapport G/D est alors bien représentatif de la densité de défauts dans des nanotubes monofeuillets.

Aussi, on note qu'à températures équivalentes, les rapports G/D mesurés sont moins élevés dans le cas du cobalt. Dans la même logique, les valeurs de FWHM et de la position de la bande D sont légèrement plus élevées (FWHM = 55 cm^{-1} contre 45 cm^{-1} pour le nickel et ω_D

= 1335 cm-1 contre 1328 cm^{-1} pour le nickel). Cette différence peut s'expliquer soit par une plus grande propension du cobalt à décomposer l'éthanol, soit par une moindre efficacité à guérir les défauts des structures carbonées. La première hypothèse étant en contradiction avec les résultats du chapitre précédent, ce premier couple favorise l'hypothèse d'une plus grande propension du cobalt à la création de défauts ou à une moindre efficacité la guérison des défauts. Si tel est le cas, cette tendance devrait être confirmée pour les autres précurseurs.

D'un point de vue général, les résultats sur le couple cobalt-éthanol sont donc en accord avec les résultats et les interprétations précédemment faites dans le cas du couple nickel-éthanol.

3.2. Couple cobalt-méthane

L'évolution du rapport G/D est présentée sur la *figure 5.14.* On remarque que pour ce couple, le rapport G/D ne semble pas suivre une loi d'Arrhenius dans la gamme de température étudiée ; en effet les points obtenus sont très dispersés et aucune évolution linéaire en fonction de 1/T ne peut être mise en évidence. On note tout de même que globalement G/D augmente lorsque la température augmente, conformément au modèle de croissance des couches minces. D'autre part, la bande D conserve une largeur à mi-hauteur supérieure à 70 cm^{-1} sur toute la gamme de température et atteint une valeur record de 135 cm^{-1} à 625°C. Les valeurs de FWHM mesurées à basse température, les plus élevées parmi tous les couples catalyseur-précurseur ainsi que la valeur élevée de ω_D témoignent de la présence d'espèces secondaires désordonnées en très grande proportion. Ces résultats indiquent donc que les nanotubes monofeuillets sont largement minoritaires, même à haute température.

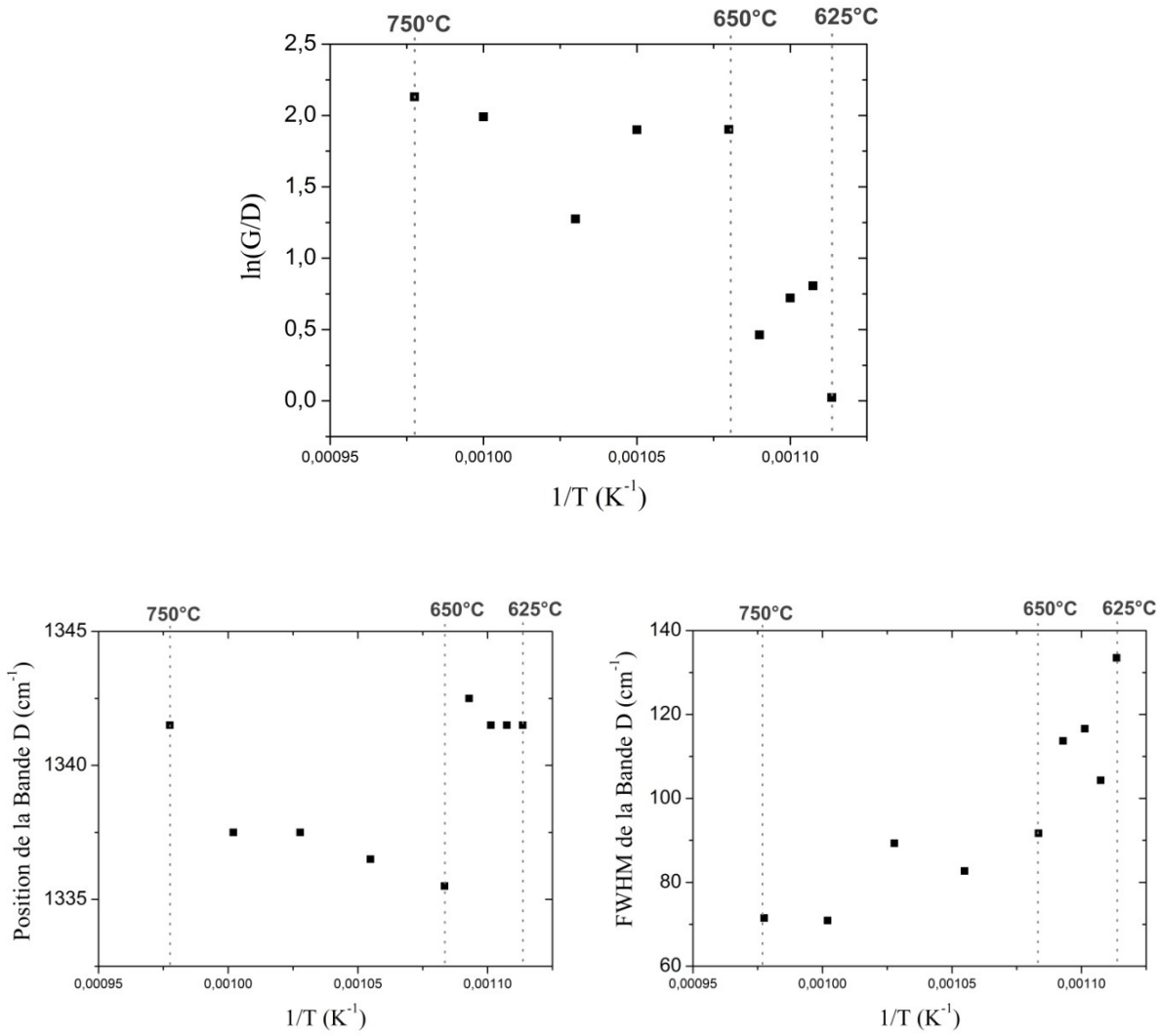

Figure 5.14. *Evolution du rapport G/D final (en haut), de la position (en bas à gauche) et de la FWHM (en bas à droite) de la bande D en fonction de la température pour le couple cobalt-méthane (*P_{CH4} *= 1 atm).*

Cette conclusion est confirmée au regard des RBM obtenus (*figure 5.15*). En effet, on constate qu'en dessous de 650°C, aucun signal de RBM n'a pu être observé. Egalement, à plus haute température, les RBM observés sont d'intensité plus faible que pour les autres couples précurseur-catalyseur. On ne peut toutefois pas conclure quant à l'absence totale de SWNT à basse température car il faut rappeler que dans nos conditions de mesure, seuls les nanotubes résonants à 532 nm sont détectables. Ces résultats montrent en tout cas la présence massive d'espèces désordonnées et une quantité de nanotubes monofeuillets en beaucoup plus faible quantités que pour les autres couples étudiés.

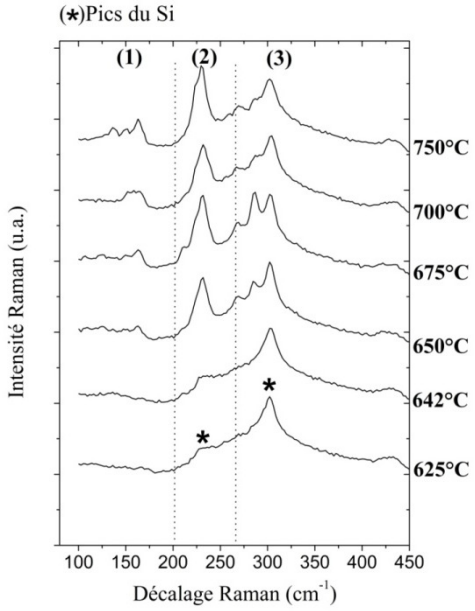

Figure 5.15. *Evolution des RBM en fonction de la température de synthèse pour le couple cobalt-méthane (P_{CH4} = 1 atm).*

Pour se faire une idée plus précise de la nature des espèces synthétisées à basse température, l'échantillon correspondant à la température de synthèse la plus basse (T=625°C) a été étudié par HRTEM. Aucun nanotube monofeuillet n'a pu être mis en évidence et les seules espèces carbonées que l'on a pu observer sont des coques graphitiques, comme illustré sur la *figure 5.16.* On remarque par ailleurs que les nanoparticules présentes sont de gros diamètre (supérieures à 5 nm) et sont toutes encapsulées par plusieurs couches de graphène.

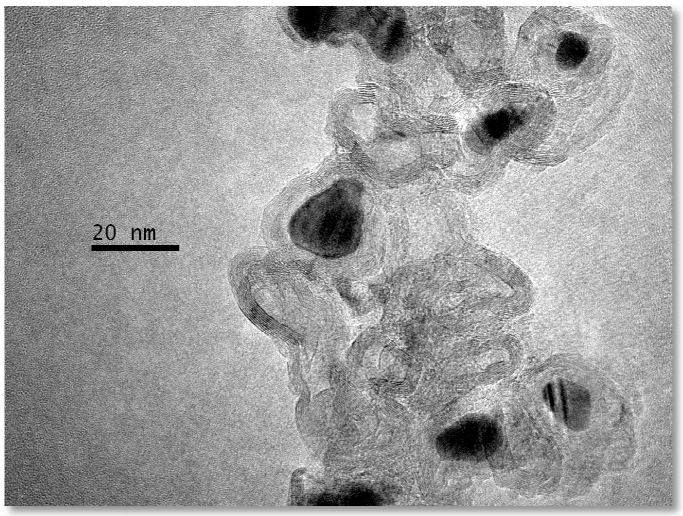

Figure 5.16. *Image TEM correspondant à la synthèse effectuée à 625°C pour le couple cobalt-méthane (P_{CH4} = 1 atm) (ω_D = 1342 cm^{-1}, FWHM = 135 cm^{-1}).*

Toutes ces informations sont à mettre en relation avec la cinétique de croissance singulière décrite lors du chapitre 4 : une vitesse de croissance extrêmement lente et une très grande durée de vie, avec notamment des phénomènes de re-croissance à basse température. Ainsi, les espèces synthétisées par ce couple catalyseur-précurseur sont très majoritairement des espèces secondaires désordonnées. Leur signal Raman non résonnant peut expliquer que les vitesses de croissance rapportées au chapitre 4 soient très basses.

Le mécanisme de croissance des structures périodiques désordonnées telles les chapelets de coques graphitiques, les nanotubes multifeuillets, bambou ou allumettes est constitué par une succession de cycles d'induction lente-ségrégation rapide [13]. Ce mécanisme est favorisé par un faible approvisionnement de la particule en carbone qui ne lui permet pas de rester dans un régime de croissance continue. Ceci est en accord avec la très faible réactivité du méthane sur le cobalt globalement observée au chapitre précédent. L'aspect séquentiel du mécanisme de croissance peut expliquer les recroissances observées lors des mesures Raman in situ. Les longues périodes d'induction sont également favorables à la coalescence des particules de catalyseur ce qui peut expliquer la taille importante des particules observées en METHR. Les valeurs de G/D obtenus pour le couple Co-CH4 sont très faibles, indiquant une grande densité de défauts. Etant donné que la qualité cristalline des coques est uniquement déterminée par l'étape de ségrégation rapide, il paraît déraisonnable de comparer ces valeurs avec celles obtenues pour les autres couples.

3.3. Couple cobalt-éthylène

Ce couple a été défini comme inactif lors du chapitre précédent car aucune condition de synthèse n'a permis l'obtention de signaux d'intensité suffisante pour permettre une étude de la cinétique de croissance. Pour comprendre l'origine de cette très faible intensité, plusieurs échantillons ont été analysés par HRTEM. L'image présentée en *figure 5.17* montre le résultat de deux synthèses : l'une effectuée à 700°C, l'autre à 800°C. Sur ces images, on n'observe aucun SWNT et on retrouve la présence de fibres de carbones, de gros MWNT mal graphitisés ainsi qu'une couche de carbone désordonné. On observe également des particules catalytiques de grandes tailles de l'ordre de 10-20 nm. Dans les deux cas, le rapport G/D est compris entre 1 et 2 suivant la zone sondée et les valeurs de FWHM et de position de la bande

D correspondantes sont de ω_D = 1345 cm^{-1}, FWHM = 75 cm^{-1}. Ces valeurs sont approximatives en raison de la faible intensité des signaux même à température ambiante.

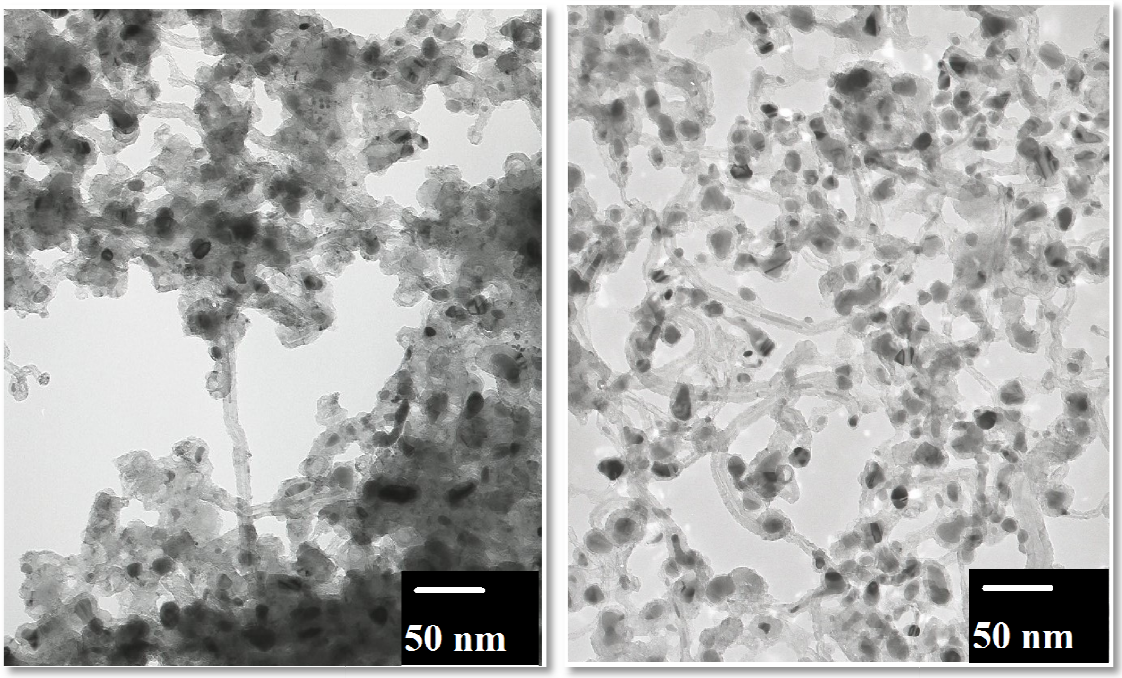

Figure 5.17. *Images TEM correspondant à des synthèses effectuées à 700°C (sur la gauche) et à 800°C pour le couple cobalt-éthylène (P_{C2H4} = 135 Pa)*

Ces observations permettent de montrer que la spectroscopie Raman est une technique essentiellement sensible aux SWNT. Même présentes en quantité, les espèces désordonnées ne donnent qu'un signal Raman de très faible intensité. Sans information complémentaire, il reste cependant difficile de conclure sur l'origine de la faible activité de ce couple pour la croissance de nanotubes monofeuillets.

3.4. Couple cobalt-acétylène

Le signal de la bande D obtenu avec l'acétylène présente une particularité par rapport aux autres précurseurs. En effet, pour la plupart des températures étudiées, la bande D présente deux composantes bien distinctes : une bande large de FWHM comprise entre 55 et 90 cm^{-1} et située autour de 1340 cm^{-1} et un pic étroit à 1320 cm^{-1} de FWHM toujours proche de 20 cm^{-1} comme illustré sur la *figure 5.18.* A 750°C, ce pic basse fréquence n'est pas clairement visible

et à 900°C, le signal obtenu est de trop faible intensité pour pouvoir identifier les deux contributions.

Pour analyser plus précisément les deux composantes de la bande D, cette dernière a été déconvoluée et la *figure 5.18* présente les évolutions respectives en position et en FWHM de chacune des deux composantes. On note qu'entre 615°C et 800°C, la composante large est caractéristique d'une bande D essentiellement extrinsèque. A 900°C uniquement, la composante large affiche une FWHM de 55 cm^{-1} compatible avec un ensemble de nanotubes monofeuillets de différents diamètres. La position de la composante large fluctue entre 1345 et 1335 cm^{-1}. Concernant le pic étroit, sa position et sa largeur sont stables quelle que soit la température à respectivement 1320 cm^{-1} et 20 cm^{-1}.

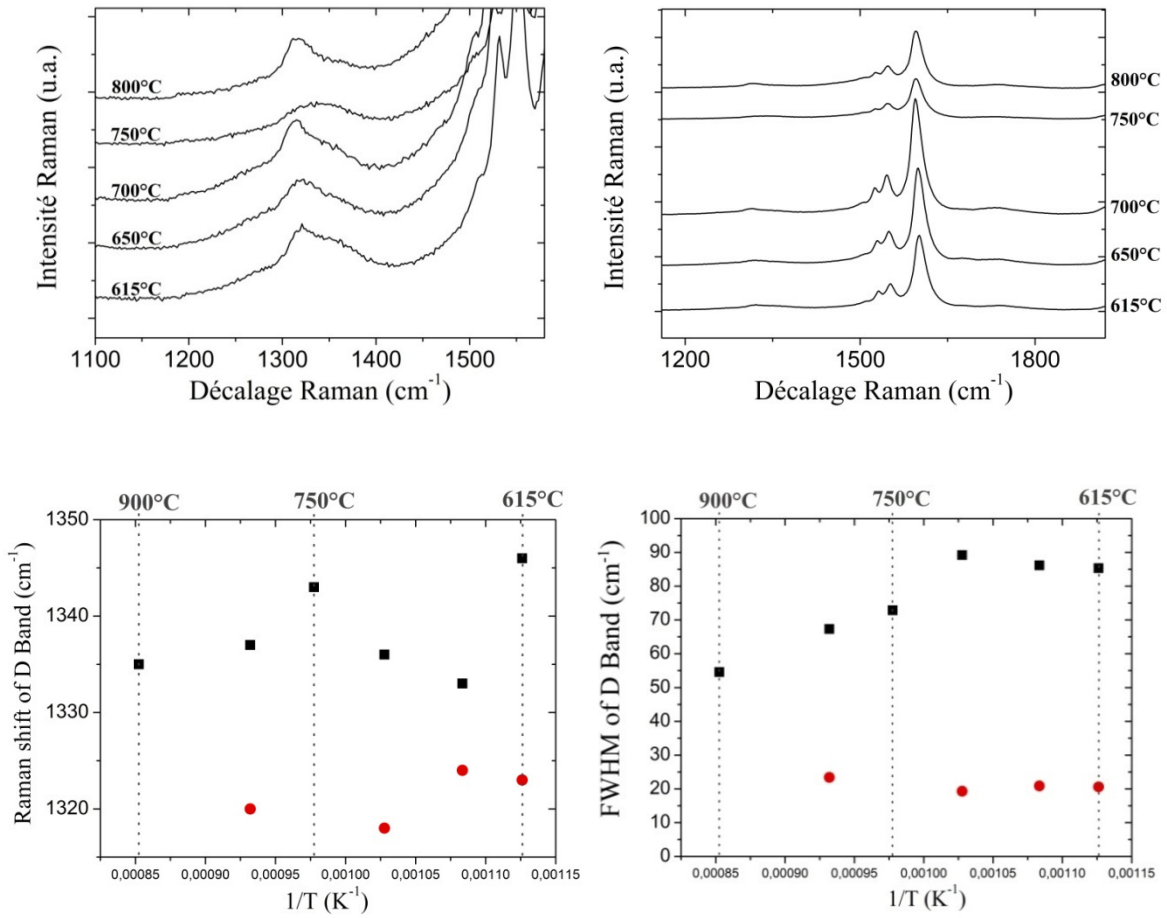

Figure 5.18. *En haut : Evolution des deux composantes de la bande D (à gauche) et G (à droite) en fonction de la température de synthèse pour le couple cobalt-acétylène (P_{C2H2} = 30 Pa). En bas : Evolutions de la position (sur la gauche) et de la FWHM (à droite) de la bande D. Les cercles pleins rouges représentent les caractéristiques de la composante étroite à basse fréquence.*

L'apparition de cette composante étroite peut être mise en relation avec la distribution en diamètre particulière obtenue pour ces échantillons. En effet, comme le montre la *figure 5.19*, l'association du cobalt et de l'acétylène donne lieu à une grande proportion de RBM situés au-delà de 300 cm^{-1}, jamais observés avec les autres couples et témoignant de la présence de nanotubes de très faible diamètre. Globalement, la distribution en diamètre de l'échantillon est largement décalée vers les petits diamètres comparativement aux autres couples étudiés. On note également que son apparition est corrélée avec un RBM intense à 310 cm^{-1} et à deux épaulements G- intenses à 1530 et 1545 cm^{-1}.

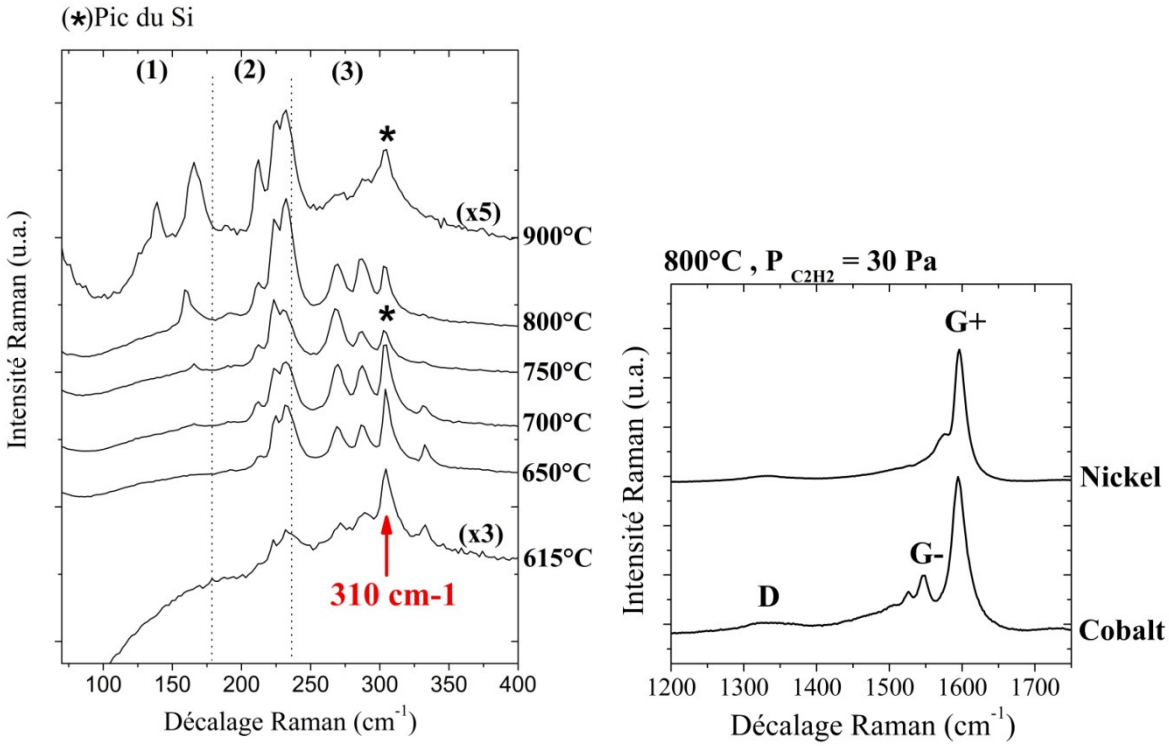

Figure 5.19. ***A gauche :*** *Evolution des RBM en fonction de la température de synthèse pour le couple cobalt-acétylène (P_{C2H2} = 30 Pa).* ***A droite :*** *Comparaison du profil de la bande G (composantes G+ et G-) obtenue pour les catalyseurs Nickel et Cobalt pour les mêmes conditions de synthèse (T = 800°C , P_{C2H2} = 30 Pa).*

A ce stade, il n'est pas possible de conclure formellement quant à l'origine de la composante étroite. Néanmoins, sa largeur est tout à fait compatible avec la bande D d'un seul type de tube (n,m) dont la largeur intrinsèque mesurée sur des tubes individuels est de l'ordre de 20 cm^{-1}. L'absence exceptionnelle de cette composante étroite à 750°C conforte l'interprétation

qu'elle résulte d'un unique type de tube (n,m) dont l'intensité Raman est particulièrement importante. On note aussi que, sur toute la gamme de température mesurée (615-800°C), la largeur de cette bande D attribuée à un type de SWNT est toujours constante à 20 cm^{-1}. Cette observation est en faveur d'une faible influence de la densité de défauts sur la largeur de la bande intrinsèque Di des SWNTs dans les conditions étudiées.

Enfin, en intégrant la surface totale de la bande D, on a pu tracer l'évolution du rapport G/D en fonction de la température. Compte-tenu des valeurs de FWHM et de position relevées et au vu des couples précédents, on s'attendrait à mesurer une énergie d'activation supérieure à 1 eV, caractéristique du régime basse température où l'apport d'énergie thermique permet de limiter le nombre de défauts dans les nanotubes et de limiter la quantité d'espèces secondaires désordonnées coproduites. Pourtant, on relève une valeur de 0,3 eV. La faiblesse de la valeur relevée peut s'expliquer si on considère que l'intensité particulièrement élevée de la bande à basse fréquence est le résultat de conditions de résonances particulières qui exacerbent le signal d'un type de nanotube dans la bande D. Dans ce cas, la contribution de la bande D extrinsèque devient minoritaire sur toute la gamme de température et l'énergie d'activation mesurée prend alors la valeur caractéristique du régime haute température.

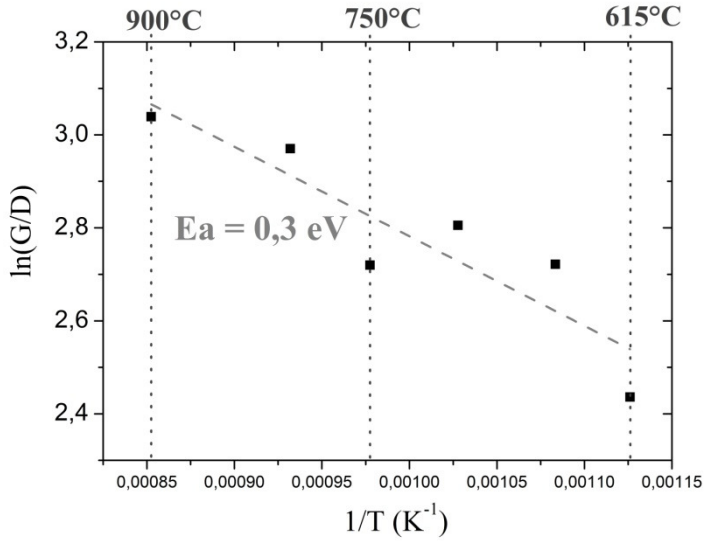

Figure 5.20. *Evolution du rapport G/D final en fonction de la température pour le couple cobalt-acétylène (P_{C2H2} = 30 Pa).*

3.5. Conclusion sur le catalyseur cobalt

Le cobalt apparaît donc comme étant un moins bon catalyseur que le nickel pour la croissance de nanotubes de carbone monofeuillets. En effet, aucun SWNT n'a pu être observé avec l'éthylène. Le méthane n'a donné lieu qu'à de faibles quantités de SWNT avec une coproduction importante de carbone désordonné. L'éthanol et l'acétylène ont permis tous deux l'obtention de quantités importantes de SWNTs mais avec une densité de défauts structuraux et une quantité d'espèces secondaires désordonnées toujours supérieures à celles obtenues dans le cas du nickel. D'autre part, on rappelle que lors du chapitre 4, il a été mis en évidence que le cobalt est caractérisé par de plus faibles vitesses de réaction et qu'il offre de moins bons rendements de synthèse. Toutes ces observations sont en accord avec les résultats rapportés par Huang *et al* [14, 15]. En effet, ces travaux qui comparent les catalyseurs cobalt et nickel pour la croissance de nanotubes par CVD font mention de vitesse de croissance et de rendements plus faibles, d'une moins bonne qualité cristalline et d'une présence plus importante de carbone amorphe avec le cobalt.

4. Résumé et discussions

- D'une manière générale, la qualité cristalline des échantillons est favorisée à haute température et basse pression. D'autre part, deux régimes ont été mis en évidence : En effet, à basse température, G/D suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation apparente $Ea_{G/D}^{BT}$ supérieure à 1 eV, puis, au-delà d'une certaine température limite, un changement de pente se produit avec l'apparition d'un régime caractérisé par une énergie d'activation $Ea_{G/D}^{HT}$ de l'ordre de 0,4 eV. Dans le même temps, la position en fréquence de la bande D diminue à mesure que la température augmente jusqu'à la même température limite au-delà de laquelle la position de D devient indépendante de T et se stabilise autour d'une valeur de 1335 cm^{-1}. Enfin, concernant la FWHM, elle diminue quand T augmente, puis elle garde une valeur minimale stable FWHM = 55 cm^{-1} indépendante de T à partir de la même température limite.

- Le catalyseur nickel se révèle être un meilleur catalyseur que le cobalt du point de vue de la qualité cristalline des nanotubes synthétisés et de la quantité d'espèces carbonées désordonnées coproduites.

- De manière générale, on note que pour le catalyseur nickel, le méthane et l'éthanol permettent d'obtenir les rapports G/D les plus élevés, à l'inverse de l'acétylène et l'éthylène qui présentent les valeurs de G/D les plus basses.

Les résultats expérimentaux sont en accord qualitatif avec le modèle de croissance cristalline selon lequel la qualité cristalline est favorisée à haute température et basse pression. Mais ce modèle se révèle insuffisant pour expliquer l'existence de deux régimes sur l'évolution de G/D. Pour expliquer ce résultat, il est proposé que i) à basse température, l'apport d'énergie thermique serve à la fois à limiter la quantité de coproduits carbonés désordonnés et à limiter la quantité de défauts structuraux incorporés dans le nanotube ; ii) à haute température, l'apport énergétique serve essentiellement à limiter la quantité de défauts incorporés dans la structure. Le rapport G/D peut alors être considéré comme représentatif de la densité de défauts dans les SWNT synthétisés.

En première approximation, on peut expliquer les différences de comportement entre les différents précurseurs en considérant d'une part leurs réactivités intrinsèques et d'autre part leurs compositions atomiques. Ainsi, une grande réactivité favorise la création de défauts dans les SWNTs et la coproduction d'espèces désordonnées en quantité importante. Cette tendance est cependant à nuancer en fonction de la composition atomique des précurseurs qui influe directement sur la composition de l'atmosphère à proximité des nanoparticules.

Quelle est l'origine de la différence de comportement entre le nickel et le cobalt ? En s'appuyant sur le modèle basé sur la compétition entre approvisionnement en atomes de carbone et vitesse de diffusion, on peut proposer deux hypothèses :

i) La décomposition du précurseur carboné est trop quantitative avec le cobalt : le flux d'atomes de carbone à la surface de la nanoparticule est alors trop élevé.

ii) Le cobalt a une plus grande propension à créer des défauts

Concernant la première hypothèse, à une température donnée, un flux important de carbone est censé entraîner une désactivation plus rapide. Or c'est le contraire qui est observé

expérimentalement : pour un précurseur donné et à températures égales, les durées de vies sont toujours supérieures dans le cas du cobalt. D'autre part, la transition entre le régime limité par les processus de surface et celui limité par la diffusion en phase gazeuse intervient systématiquement à plus haute température pour le cobalt. Si l'attribution de ceux deux régimes est correcte, cela est en contradiction nette avec la première hypothèse. On pourra remarquer également que les vitesses de croissance sont toujours inférieures dans le cas du cobalt, indiquant à priori un faible taux décomposition -en gardant bien sûr à l'esprit que la vitesse de croissance ne rend pas compte de l'évolution du nombre de nanoparticules actives, et n'est que peu représentative des espèces carbonées non résonantes-.

La seconde hypothèse est donc la plus probable. On peut envisager deux phénomènes pour expliquer une plus grande faculté à générer les défauts i) une vitesse de diffusion plus faible ii) une moindre efficacité à guérir les défauts. La première hypothèse est en contradiction avec nos mesures qui témoignent d'énergies d'activation $Ea_{G/D}^{HT}$ très voisines pour le nickel et le cobalt. On note la même contradiction avec les données de Hofmann *et al* qui rapportent des énergies d'activation proches pour la diffusion en surface du carbone sur du nickel (0,2 eV) et du cobalt (0,3 eV) [9]. On peut donc penser que la différence entre le cobalt et le nickel tiendrait à une plus faible faculté à guérir les défauts pour le cobalt. Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour conclure sur ce point.

4.1. Discussion à propos des énergies d'activation mesurées lors de l'étude cinétique

L'existence des deux régimes en G/D nous amène à nous interroger sur les valeurs d'énergies d'activations mesurées pour la vitesse de croissance ν à basse température lors du chapitre 4. En effet, l'existence d'une bande D extrinsèque non négligeable dans ce régime basse température implique nécessairement l'existence d'une bande G extrinsèque d'intensité comparable. La bande G est donc également composée de deux contributions : une bande G intrinsèque « Gi », caractéristique des nanotubes résonant à 532 nm et une bande G extrinsèque « Ge », caractéristique des espèces secondaires plus ou moins bien graphitisées et non résonantes. Dans ce régime, plus la température est basse, plus le pourcentage de bande Ge est important. Or, pour que ν nous renseigne réellement sur le processus de surface qui limite la vitesse de réaction, il faudrait que tous les atomes de carbone produits aient la même contribution dans la bande G quel que soit leur lieu d'insertion : nanotube, structures

amorphes, coques graphitiques, fibres de carbone, MWNT… Ainsi, dans le régime basse température, plus T diminue, plus ν est sous évalué car la part des espèces non-résonantes augmente. Par déduction, on peut donc affirmer que les énergies d'activation $Ea^{\nu,BT}$ mesurées au cours du chapitre 4 sont surévaluées. Dans la même logique, plus l'énergie d'activation mesurée à basse température pour ln(G/D) est élevée, plus $Ea^{\nu,BT}$ est surévaluée.

Le tableau ci-dessous récapitule les différentes énergies d'activation mesurées pour les deux catalyseurs. On constate effectivement que ces valeurs sont nettement plus élevées que les celles attendues pour la décomposition du précurseur ou la diffusion du carbone. Dans le cas du précurseur nickel, la valeur plus élevée de l'acétylène ($Ea_{G/D}^{BT}$ = 2,3eV contre 1,3 et 1,4 eV pour l'éthanol et l'éthylène respectivement) est donc à mettre en relation avec la valeur particulièrement élevée de $Ea_{\nu,}^{BT}$.

Précurseur	*E_a ν,BT Nickel*	*$E_{a\ G/D}$,BT Nickel*	*E_a ν,BT Cobalt*	*$E_{a\ G/D}$,BT Cobalt*
Méthane	4,6 +/- 0,7 eV		3,4 +/- 0,3 eV	~
Ethylène	4,6 +/- 0,1 eV	1,4 +/- 0,1 eV	~	~
Ethanol	2,5 +/- 0,1 eV	1,3 +/- 0,1 eV	1,9 +/- 0,2 eV	1,1 +/- 0,1 eV
Acétylène	6,0 +/- 0,5 eV	2,3 +/- 0,1 eV	~	~

Références bibliographiques du chapitre 5

[1]. LG Cançado *et al.*, Applied Physics Letters, 2006. **88**(16): p. 163106-163106.

[2]. H Brune, Surface Science Reports, 1998. **31**(4): p. 121.

[3]. N Izard *et al.*, Arxiv preprint cond-mat/0501426, 2005.

[4]. B Gao *et al.*, The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(22): p. 8319-8323.

[5]. M Hulman *et al.*, Journal of Applied Physics, 2005. **98**: p. 024311.

[6]. AC Dillon *et al.*, Chemical Physics Letters, 2005. **401**(4-6): p. 522-528.

[7]. OV Yazyev *et al.*, Physical review letters, 2008. **100**(15): p. 156102.

[8]. H Amara *et al.*, Physical review letters, 2008. **100**(5): p. 56105.

[9]. S Hofmann *et al.*, Physical review letters, 2005. **95**(3): p. 36101.

[10]. AR Harutyunyan *et al.*, Applied Physics Letters, 2007. **90**: p. 163120.

[11]. Y Zhang *et al.*, The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(14): p. 6389-6395.

[12]. K.Hata; *et al*, Science, 2004. **306**: p. 1362-1364.

[13]. V Jourdain *et al.*, Advanced Materials, 2004. **16**(5): p. 447-453.

[14]. ZP Huang *et al.*, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2002. **74**(3): p. 387-391.

[15]. CJ Lee *et al.*, Chemical Physics Letters, 2002. **360**(3-4): p. 250-255.

Chapitre 6

« Origines de la sélectivité chirale »

Lors des chapitres précédents, nous nous sommes successivement intéressés : *i)* au domaine de croissance, *ii)* à la cinétique de croissance et de désactivation, *iii)* aux défauts structuraux des nanotubes et aux espèces désordonnées coproduites. A chaque fois, nous avons considéré la population de nanotubes dans son ensemble, sans distinction de diamètre ou d'angle chiral. L'objet de ce dernier chapitre est cette fois de comprendre quels sont les processus qui contrôlent la distribution en diamètre des échantillons synthétisés.

Pour ce faire, nous nous intéresserons à la partie basse fréquence du spectre Raman. Dans cette zone, chaque pic RBM correspond à un nanotube de chiralité donné et donc de diamètre donné. Le profil RBM renseigne donc sur la distribution en diamètre d'un échantillon. Du fait du caractère résonnant de la diffusion Raman des nanotubes monofeuillets, plusieurs longueurs d'onde seraient a priori nécessaires pour déterminer avec précision la distribution en diamètre. Cela nécessiterait la connaissance précise du diagramme de Kataura et des sections efficaces individuelles de diffusion Raman pour l'environnement considéré. Ces données n'étant pas disponibles actuellement, la plupart des travaux se contente de comparer l'évolution du profil RBM à une (ou deux) longueur(s) d'onde pour dégager l'influence d'un paramètre de croissance donné sur l'augmentation ou la diminution du diamètre moyen. C'est également l'approche qui sera suivie ici.

Dans un premier temps, une description qualitative des évolutions de la distribution en fonction de la température sera présentée pour les différents couples précurseur-catalyseur. Puis nous focaliserons notre étude sur le couple référence éthanol-nickel qui sera étudié plus en détail : après avoir identifié les conditions de croissance (pression partielle et température) pour lesquelles la distribution évolue significativement, nous présenterons les résultats de diverses expériences spécialement conçues pour déterminer la nature des processus à l'origine de la sélectivité en diamètre. La sélectivité chirale à proprement parler (SWNT chiraux, chaise ou zigzag, métalliques ou semi-conducteur) ne sera pas abordée ici.

1. Evolution des RBM en fonction des conditions de croissance

1.1. Tous les couples catalyseur-précurseur

On s'intéresse ici à l'évolution des RBM en fonction de la température pour les différents couples catalyseur-précurseur. Au préalable, il convient de rappeler que seuls les nanotubes résonants sont pris en compte ici : les tendances observées ne sont donc pas strictement représentatives de l'ensemble des nanotubes. Cependant, vu le grand nombre de nanotubes résonants à 2,33eV (λ = 532 nm) et ce sur toute la gamme de diamètre (cf. chapitre 2), ces données donnent une bonne indication de l'évolution de la distribution en diamètre en fonction des paramètres de croissance. Les mesures effectuées à une deuxième longueur d'onde (λ = 647 nm) sur le couple référence Ni-EtOH ont permis de confirmer cette assertion. L'évolution du rapport Sp/Sg (introduit au chapitre 4) pour les différents couples en fonction de la température de croissance est présentée en *figure 6.1*.

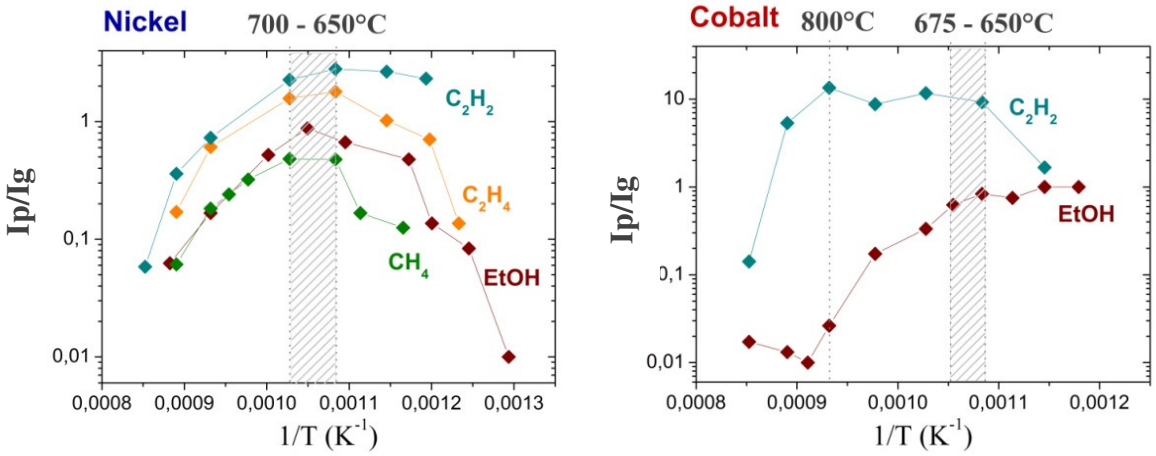

Figure 6.1. *Evolution du rapport Sp/Sg pour le nickel (à gauche) et le cobalt (à droite) en fonction de la température (1/T) pour les différents précurseurs utilisés* (λ = 532 nm).

On constate que quelle que soit la combinaison catalyseur-précurseur, la distribution en diamètre évolue significativement avec la température. Pour le catalyseur nickel, les différents précurseurs présentent des évolutions similaires. Ainsi, on remarque qu'en dessous de 650°C, la proportion de nanotubes de faible diamètre augmente lorsque T augmente. Au-dessus de 700°C, une augmentation de la température entraîne cette fois une diminution de la proportion de nanotubes de petits diamètres. Concernant le couple cobalt-éthanol, la proportion de nanotubes de petits diamètres est stable en-dessous de 650°C puis décroît avec la température

au-delà de 675°C. Pour le couple cobalt-acétylène, cette proportion croît entre 600 et 650°C, puis stagne et diminue enfin au-delà de 800°C. Les distributions les plus décalées vers les petits diamètres sont obtenues avec le couple cobalt-acétylène.

La distribution en diamètre dépend donc au moins *i)* de la nature du catalyseur, *ii)* de la nature du précurseur et *iii)* de la température. On s'attend également à ce que la pression partielle de précurseur ait une influence non négligeable. Une étude systématique complète à quatre paramètres indépendants n'étant pas envisageable, nous nous sommes restreints à une étude systématique de l'influence de la pression partielle et de la température dans le cas du couple référence nickel-éthanol.

1.2. Couple référence nickel-éthanol

Pour simplifier la lecture des graphiques présentant l'évolution des RBM, ces derniers ont été divisés en trois parties, comme lors du chapitre 4. Ainsi, on attribue la partie 1 (très basses fréquences, en-dessous de 200 cm^{-1}) aux nanotubes de gros diamètres, la partie 2 (comprise entre 200 et 250 cm^{-1}) aux nanotubes de diamètres moyens et la partie 3 (au dessus de 250 cm^{-1}) aux nanotubes de petits diamètres.

1.2.1. Evolution en fonction de la température

La *figure 6.2* présente l'évolution des RBM en fonction de la température de synthèse pour une pression partielle d'éthanol constante de 59 Pa. On constate qu'à 530°C, les nanotubes de gros diamètre sont largement majoritaires. A 560°C, la proportion de petits et moyens tubes augmente. Entre 600 et 675°C, la distribution en diamètre semble stable et la proportion de petits diamètres est alors maximale (courbes rouges). A 725°C, la quantité de gros diamètres devient plus importante et à mesure que la température augmente, la proportion de petits et moyens diamètres diminue. A 860°C, aucun pic n'est répertorié dans les zones 2 et 3 : les nanotubes de gros diamètre sont donc largement majoritaires.

On met donc ici en évidence trois régimes :

i) à basse température (T < 600°C), l'apport d'énergie thermique permet d'accroître la proportion de petits diamètres ;

ii) à moyenne températures (600°C < T < 675°C), la distribution en diamètre est stable et large ;

iii) à haute température (T > 675°C), l'apport d'énergie thermique entraîne une diminution nette de la proportion de petits diamètres.

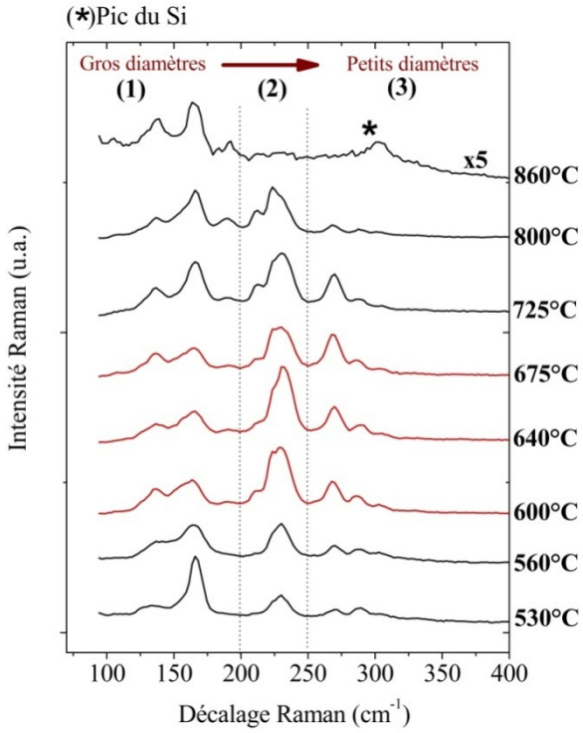

Figure 6.2. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 532 nm et à température ambiante présentant l'évolution des RBM en fonction de la température de synthèse pour le couple Ni-EtOH (P_{EtOH} = 59 Pa). Les courbes en rouge marquent les températures pour lesquelles la proportion de tubes de petits diamètres est maximale.*

1.2.2. Evolution en fonction de la pression partielle d'éthanol

L'étude de l'influence de la pression partielle d'éthanol a été effectuée à trois températures différentes : 550, 625 et 850°C (*figures 6.3, 6.4 & 6.5*). Chaque température correspond à un des trois régimes décrits ci-dessus.

A 550°C, on observe globalement que l'augmentation de la pression entraîne une augmentation du diamètre moyen. A partir de 267 Pa, les nanotubes de gros diamètre sont largement majoritaires. Même à la plus basse pression de 8 Pa, la population de nanotubes reste dominée par les gros et moyens diamètres.

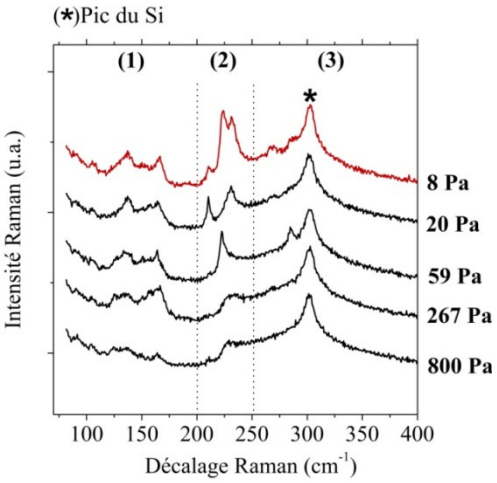

Figure 6.3. *Spectres Raman mesuré post-synthèse à 532 nm et à température ambiante présentant l'évolution des RBM en fonction de la pression partielle d'éthanol pour le couple Ni-EtOH (T = 550°C). La courbe en rouge marque la pression partielle pour laquelle la proportion de tubes de petit diamètre est maximale.*

A 625°C, on note l'existence de deux régimes : à basse pression (P_{EtOH} < 59 Pa), l'augmentation de la pression permet d'augmenter la proportion de petits diamètres. Au-delà de P_{EtOH} = 59 Pa, l'augmentation de la pression entraîne une diminution de la proportion de petits diamètres. On remarque que les conditions de synthèse T = 625°C et P_{EtOH} = 59 Pa correspondent à un optimum en pression et en température pour la proportion de petits diamètres.

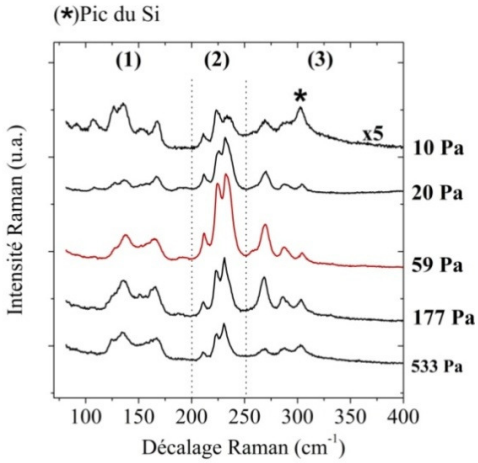

Figure 6.4. *Evolution des RBM en fonction de la pression partielle d'éthanol pour le couple Ni-EtOH (T = 625°C) ; à 532 nm.*

A 850°C, on observe que l'augmentation de la pression entraîne une diminution du diamètre moyen. Au dessous de 1600 Pa, les nanotubes de gros diamètre sont largement majoritaires.

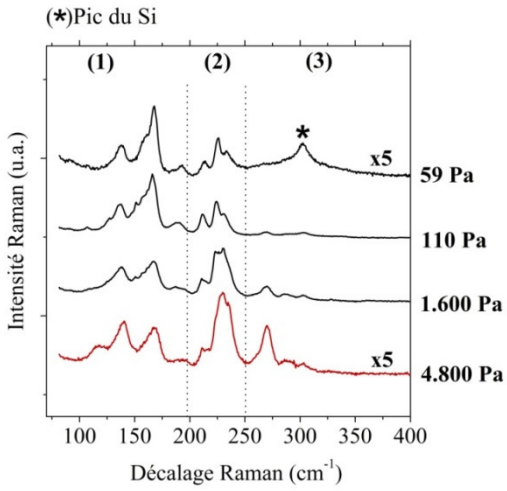

Figure 6.5. *Evolution des RBM en fonction de la pression partielle d'éthanol pour le couple Ni-EtOH (T = 850°C), à 532 nm.*

Pour vérifier que les tendances observées à 532 nm ne sont pas artificiellement crées par les conditions de résonance, une série de mesures complémentaires a été effectuée à la longueur d'onde de 647 nm. Les tendances décrites précédemment sont ici confirmées : *i)* la proportion de petits diamètre diminue avec P à 550°C, *ii)* on note la présence des deux régimes en pression à 625°C, *iii)* la proportion de petits diamètres augmente avec P à 850°C.

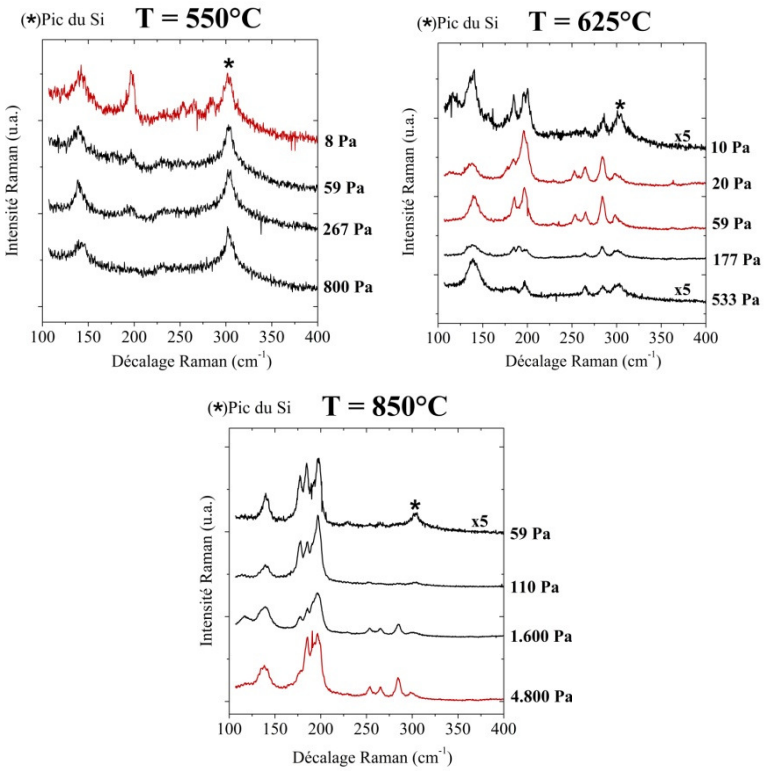

Figure 6.6. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 647 nm et à température ambiante présentant l'évolution des RBM en fonction de la pression partielle d'éthanol pour le couple Ni-EtOH pour trois différentes températures (de gauche à droite : 550, 625 et 850°C). Les courbes en rouge marquent les pressions partielles pour lesquelles la proportion de tubes de petits diamètres est maximale.*

1.2.3. Discussion

Les tendances observées précédemment sont résumées en *figure 6.7*. Sur ce schéma, chacune des six flèches grises indique une augmentation de la proportion de SWNT de petits diamètres.

La plupart des auteurs reconnaissent que le diamètre d'un nanotube est fortement lié à celui de sa particule catalytique (NP) [1-4]. On peut donc considérer que les domaines présentant de faibles proportions de petits diamètres correspondent à des conditions de pression et de température pour lesquels les plus petites nanoparticules sont moins nombreuse ou moins actives. Or, on a vu jusqu'ici que la pression et la température peuvent avoir une action tantôt favorable, tantôt défavorable sur la proportion de petits diamètres. Par conséquent, plusieurs types de processus semblent impliqués dans la désactivation sélective des plus petites nanoparticules. En première approche, on peut en envisager trois principaux :

- **La non-activation** sélective des petites NP. On peut proposer au moins deux phénomènes : *i)* les calottes de nucléation ne sont pas stables sur les petites NP et la croissance ne peut par conséquent pas s'initier, *ii)* seules des NP de grande taille sont formées lors du démouillage du catalyseur.

- **La désactivation** sélective des petites NP via des phénomènes d'encapsulation ou d'empoisonnement par des espèces carbonées.

- **La disparition** sélective des plus petites NP via des phénomènes de mûrissement d'Ostwald, de coalescence ou de diffusion dans le support.

Sur la base de mesures sur des nanotubes individuels ultra-longs, Yao et al [5] ont également rapporté qu'à particule égale, une augmentation de température en cours de croissance entrainait une diminution réversible du diamètre du nanotube. Une quatrième hypothèse à envisager consiste donc en une meilleure stabilité thermodynamique des nanotubes de petit diamètre quand la température augmente.

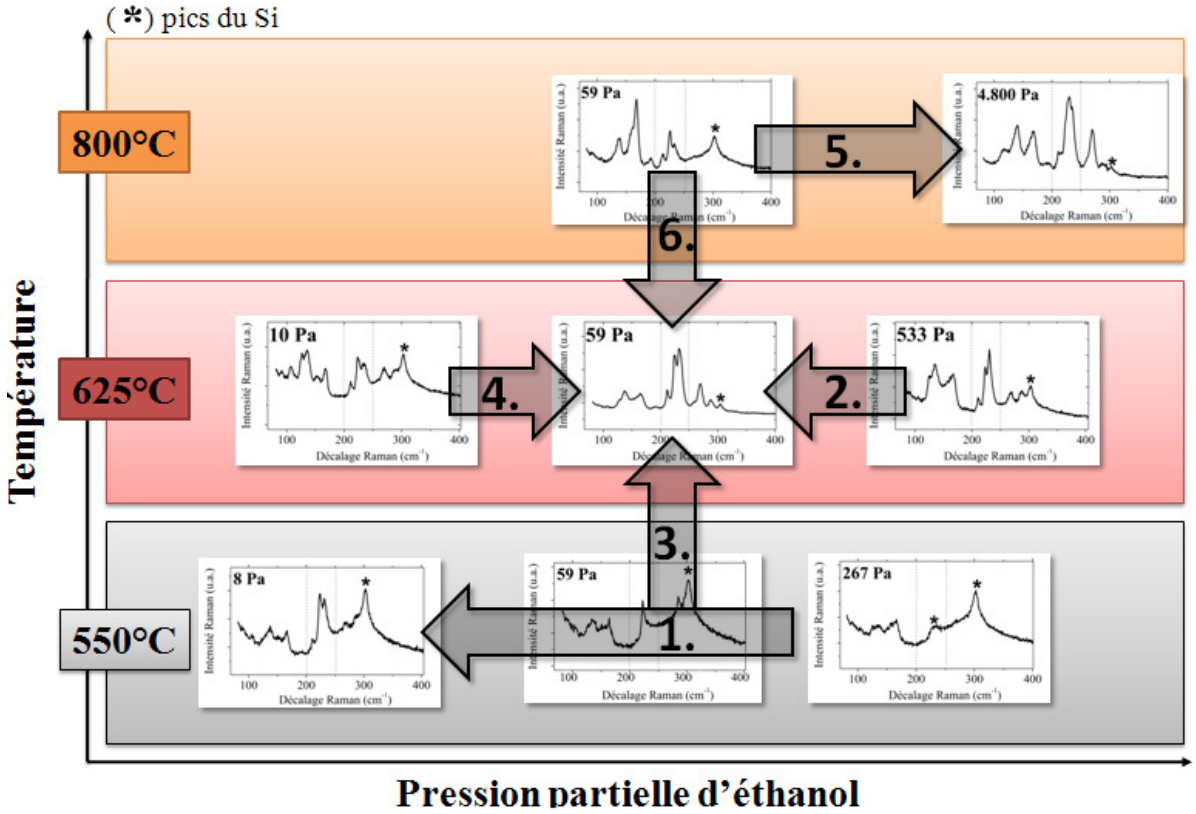

Figure 6.7. *Schéma récapitulant l'évolution des RBM en fonction des conditions de croissance. Les flèches grises indiquent une augmentation de la proportion de nanotubes de petits diamètres.*

1.3. Présentation des expériences en deux étapes

Le but de ce chapitre est d'identifier les processus impliqués dans la sélectivité en diamètre pour chaque domaine de pression et de température. Pour ce faire, on propose d'effectuer des expériences en deux étapes. Deux types d'expériences ont été mises en œuvre :

I. Croissance - Recroissance. Une première synthèse est effectuée dans des conditions de pression et de température favorisant la croissance de nanotubes de gros diamètres. La synthèse est poursuivie jusqu'à ce que le signal des nanotubes ne donne plus aucun signe de croissance. Puis, une seconde synthèse est effectuée sur le même substrat avec des conditions de pression et de température connues pour donner des nanotubes de petit diamètre. Le signal Raman est mesuré précisément au même endroit. Si des nanotubes de petit diamètre sont apparus lors de la seconde synthèse, cela suggère que des petites nanoparticules étaient initialement présentes mais dans un état de non-activation lié aux conditions de pression et de température de la première synthèse.

II. Croissance - Combustion - Recroisance. Cette expérience est effectuée lorsque l'expérience de croissance-recroissance ne donne lieu à aucune évolution entre la première et la deuxième synthèse. On cherche alors à déterminer la présence ou non de petites nanoparticules désactivées par des espèces carbonées formées au cours de la première synthèse. Pour cela, on procède à une oxydation contrôlée pour éliminer toutes les espèces carbonées et réactiver toutes les nanoparticules. On effectue alors à une seconde synthèse favorable à la croissance de nanotubes de petits diamètres. Si des nanotubes de petits diamètres sont apparus, on en conclut que les nanoparticules étaient présentes mais initialement désactivées par la présence d'espèces carbonées (désactivation réversible). En revanche, si aucun nanotube de faible diamètre ne peut être observé après l'étape d'oxydation, cela suggère une désactivation irréversible des plus petites nanoparticules (disparition des petites NP via un mûrissement d'Ostwald ou une diffusion dans le support).

Pour valider cette dernière méthode, il convient de vérifier que l'étape d'oxydation ne modifie pas significativement la taille des nanoparticules. En effet, la chaleur dégagée par la réaction exothermique de combustion pourrait entrainer une modification de la distribution en taille de NP. Pour caractériser l'influence d'un traitement oxydant, deux synthèses identiques ont été

effectuées successivement sur le même échantillon, avec une étape d'oxydation entre les deux. Cette expérience a été réalisée pour les conditions de synthèse qui permettent la plus large distribution en diamètre possible, soit T = 625°C et P_{EtOH} = 59 Pa. Les résultats obtenus sont présentés sur la *figure 6.8*. La courbe noire correspond à la première synthèse et la courbe rouge correspond à la seconde synthèse, après une oxydation de 5 min à 700°C sous dioxygène pur, à pression atmosphérique.

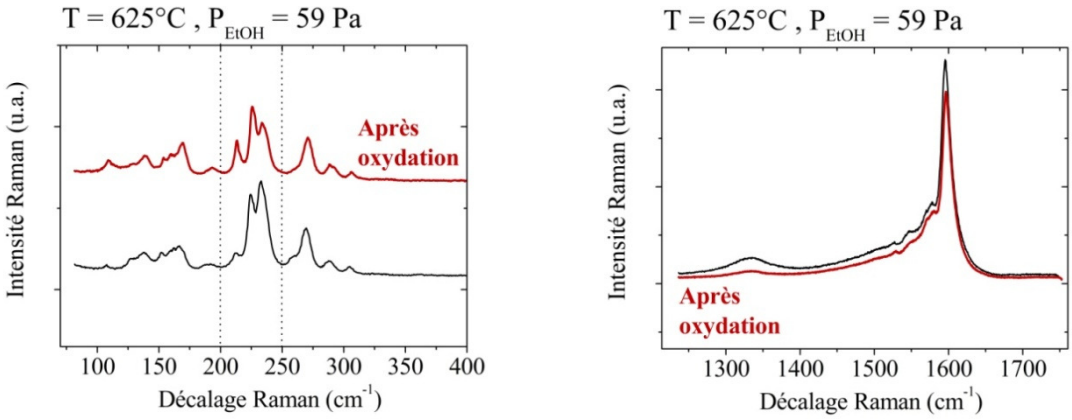

Figure 6.8. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 532 nm et à température ambiante pour deux synthèses effectuées dans des conditions de P et de T identiques (T = 625°C et P_{EtOH} = 59 Pa). La courbe rouge correspond à la synthèse effectuée après une étape d'oxydation.*

On constate que les profils RBM et G obtenus sont très similaires ; la bande G est légèrement moins intense après l'étape d'oxydation. On peut en conclure que l'étape d'oxydation entraîne une légère baisse du rendement mais n'engendre pas une modification significative de la distribution en diamètre des nanoparticules actives.

Enfin, on remarque que l'étape d'oxydation aura permis d'améliorer sensiblement le rapport G/D. Dans toutes nos expériences, nous avons observé que l'oxydation a invariablement un effet favorable sur le rapport G/D sans qu'une explication satisfaisante ait pu y être apportée pour l'instant.

2. Identification des processus impliqués dans la sélectivité en diamètre

L'étude de l'évolution des RBM en fonction de la température et de la pression partielle d'éthanol a permis de mettre en évidence deux zones dans le diagramme (P,T) : i) une zone à haute T et basse P où le diamètre diminue quand T diminue ou P augmente et ii) une zone à basse T et haute P où le diamètre diminue si T augmente ou P diminue. Pour chaque zone, on souhaite savoir quel type de processus est responsable de l'absence de nanotubes de petits diamètres : non-activation, désactivation réversible ou désactivation irréversible des petites nanoparticules. Dans un premier temps, on présentera individuellement les résultats obtenus pour chaque domaine, puis on les discutera dans leur ensemble à la fin de ce chapitre.

2.1. Domaine basse température - haute pression

2.1.1. Diminution de la pression à basse température (Flèche n°1)

A 550°C, la diminution de la pression partielle favorise la formation de nanotubes de petits diamètres. On propose donc d'effectuer une première synthèse à une pression élevée (P_{EtOH} = 533 Pa), puis d'effectuer une seconde synthèse à pression faible (P_{EtOH} = 8 Pa). Le résultat de cette expérience est présenté ci-dessous.

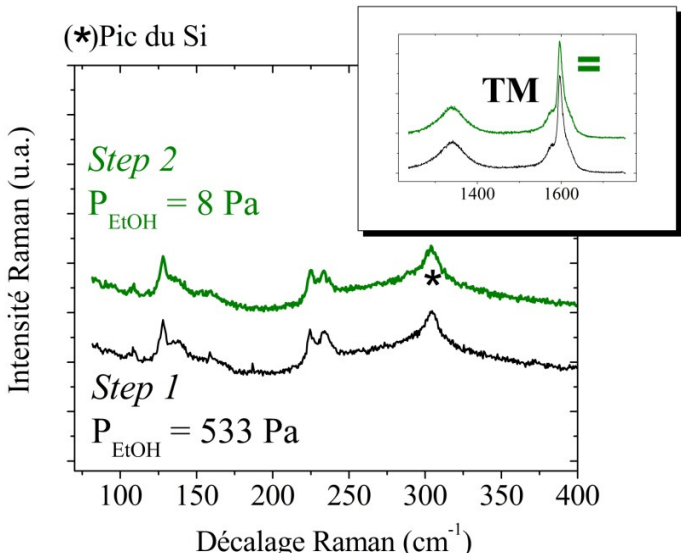

Figure 6.9. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 532 nm et à température ambiante.* ***Step1*** *: T = 550°C , P_{EtOH} = 533 Pa,* ***Step2*** *: T = 550°C , P_{EtOH} = 8 Pa .*

Les spectres obtenus pour les étapes 1 et 2 sont identiques. La diminution de la pression partielle n'a pas permis de faire croître de nouveaux nanotubes. La faible proportion de nanotubes de petits diamètres ne semble donc pas liée à une non-activation des petites NP à haute pression partielle. Nous avons ensuite intercalé une étape d'oxydation pour déterminer si l'inactivité des petites NP était réversible ou non. Le résultat de cette expérience est présenté en *figure 6.10.*

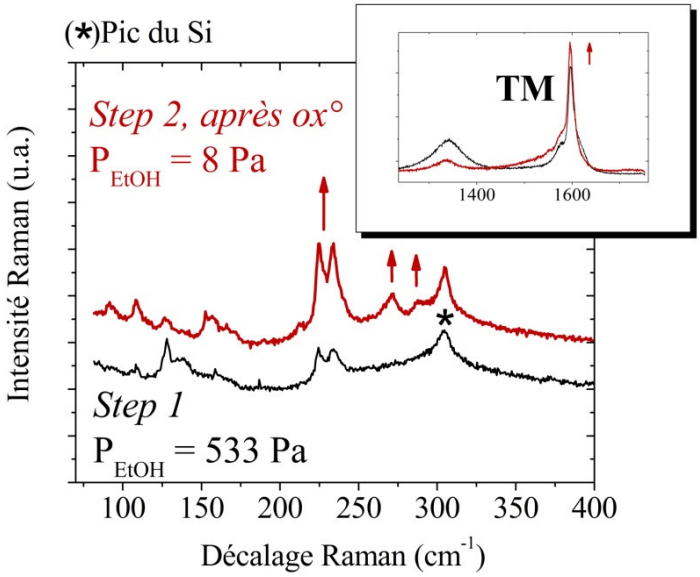

Figure 6.10. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 532 nm et à température ambiante.* ***Step1*** *: T = 550°C , P_{EtOH} = 533 Pa,* ***Step2*** *: T = 550°C , P_{EtOH} = 8 Pa, après oxydation à 700°C sous O_2 pendant 5 min.*

On constate que l'oxydation a permis d'obtenir des nanotubes de petits diamètres et d'augmenter la proportion de nanotubes de diamètres moyens. Cette évolution est corrélée à une légère augmentation de la bande G. Le résultat obtenu après oxydation est comparable à celui obtenu dans le cas d'une synthèse directement à T = 550°C et P_{EtOH} = 8 Pa. L'étape oxydante a donc permis de réactiver les petites nanoparticules. Ces résultats sont en faveur d'une désactivation sélective des petites nanoparticules à basse température et pression élevée par encapsulation ou empoisonnement (carburation) par des espèces carbonées.

2.1.2. Diminution de la pression à moyenne température (Flèche n°2)

On se propose de répéter cette expérience dans le même domaine mais à une température plus élevée. A 625°C, diminuer la pression partielle d'éthanol de 1600 Pa à 59 Pa permet d'augmenter la proportion de nanotubes de petits diamètres. On propose donc d'effectuer une première synthèse à une pression élevée (P_{EtOH} = 1600 Pa), puis d'effectuer une seconde synthèse à la pression de P_{EtOH} = 59 Pa. Le résultat de cette expérience est présenté ci-dessous.

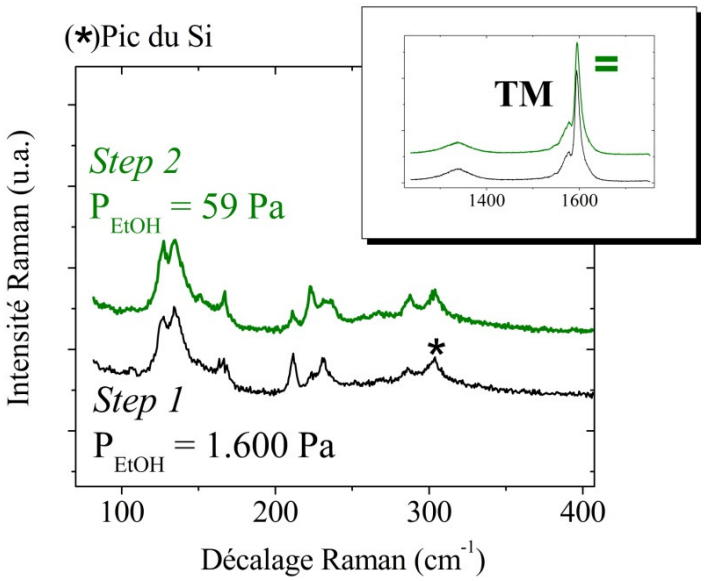

Figure 6.11. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 532 nm et à température ambiante.* ***Step1*** *: T = 625°C , P_{EtOH} = 1.600 Pa,* ***Step2*** *: T = 625°C , P_{EtOH} = 59 Pa .*

Les deux spectres sont quasi-identiques. La diminution de la pression partielle n'a donc pas permis de faire croître de nouveaux nanotubes de façon significative. La faible proportion de nanotubes de petits diamètres n'est donc pas liée à une non-activation des petites NP. On propose donc d'intercaler une étape d'oxydation pour déterminer la réversibilité de la désactivation des NP. Le résultat de cette expérience est présenté en *figure 6.12.*

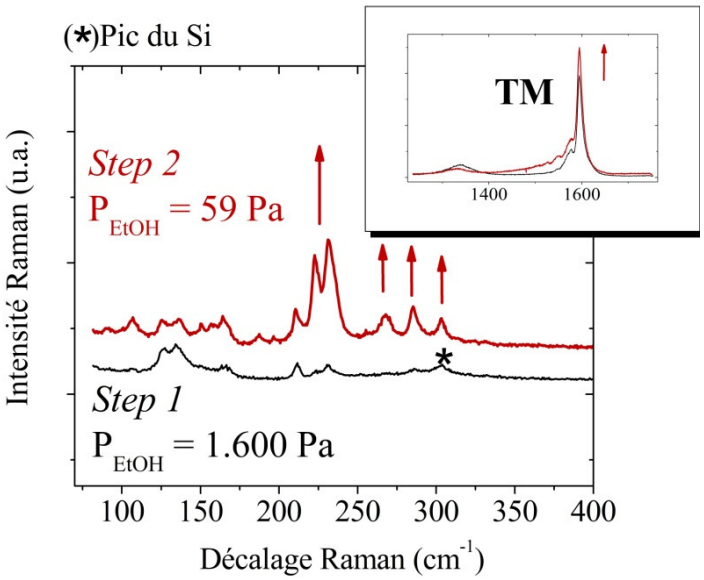

Figure 6.12. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 532 nm et à température ambiante.* ***Step1*** *: T = 625°C , P_{EtOH} = 1.600 Pa,* ***Step2*** *: T = 625°C , P_{EtOH} = 59 Pa, après oxydation à 700°C sous O_2 pendant 5 min.*

A nouveau, on constate que l'oxydation a pour effet d'augmenter de façon très importante la quantité de nanotubes de diamètres moyens et de faire croître de nouveaux nanotubes de petits diamètres. Cette évolution est corrélée à une légère augmentation de la bande G. Le résultat obtenu après oxydation donne un profil RBM semblable à celui obtenu dans le cas d'une synthèse classique directement exécutée à T = 625°C et P_{EtOH} = 59 Pa. L'étape oxydante a donc permis de réactiver les petites nanoparticules. Ce résultat atteste d'une désactivation des petites nanoparticules par encapsulation ou empoisonnement par des espèces carbonées.

2.1.3. Augmentation de la température à basse température (Flèche n°3)

A P_{EtOH} = 59 Pa, augmenter la température de 550°C à 625°C a pour effet d'augmenter la proportion de nanotubes de petit diamètre. On propose ici d'effectuer une première synthèse à basse température (T = 550°C) puis d'effectuer une seconde synthèse à 625°C, Le résultat de cette expérience est présenté ci-dessous.

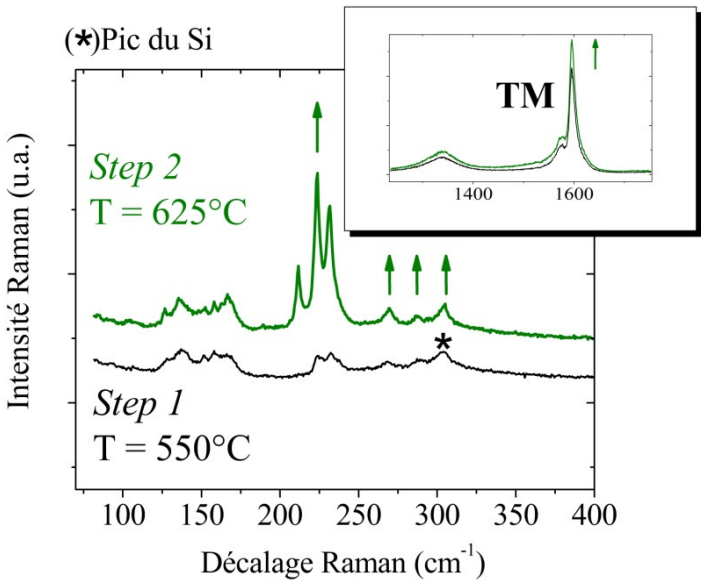

Figure 6.13. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 532 nm et à température ambiante.* ***Step1*** *: T = 550°C ,* P_{EtOH} *= 59 Pa,* ***Step2*** *: T = 625°C ,* P_{EtOH} *= 59 Pa .*

On constate que l'augmentation de la température se traduit par une augmentation nette de l'intensité des RBM situés au dessus de 200 cm^{-1} et par une augmentation de la bande G d'environ 25%. En revanche, les RBM situés en dessous de 200 cm^{-1} restent globalement inchangés. L'apport de chaleur a donc permis d'activer les petites et moyennes nanoparticules qui étaient inactives à basse température. Ces résultats montrent que les plus petites NP sont dans un état de non-activation à basse température et haute pression et sont directement activables par un apport de chaleur.

On en conclut que dans le domaine basse température-haute pression, les petites nanoparticules sont présentes mais désactivées par des espèces carbonées. Cet état n'est pas permanent : une simple augmentation de température permet de réactiver les particules.

2.2. Domaine basse température haute pression

2.2.1. Augmentation de la pression à moyenne température (Flèche n°4)

A 625°C et basse pression, l'augmentation de la pression partielle d'éthanol de synthèse permet d'augmenter la proportion de nanotubes de petit diamètre. On propose donc d'effectuer une première synthèse à une pression faible (P_{EtOH} = 10 Pa), puis d'effectuer une

seconde synthèse à une pression de P_{EtOH} = 59 Pa, là où toutes les tailles de NP sont actives. Le résultat de cette expérience est présenté ci-dessous.

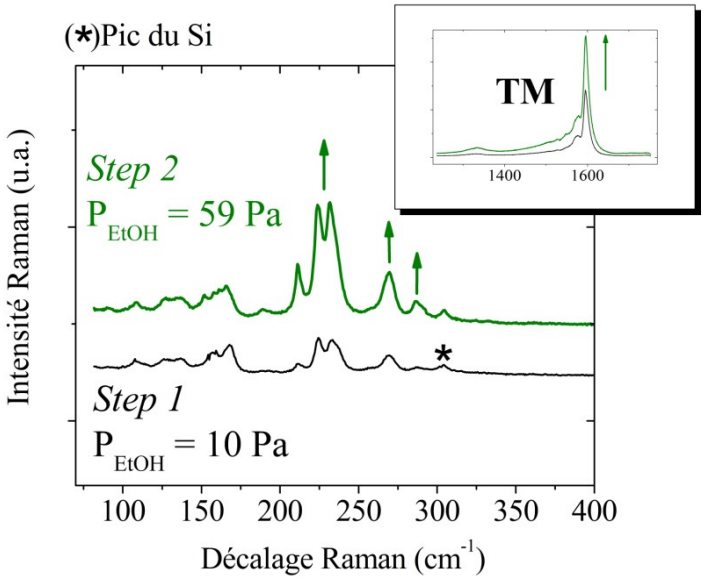

Figure 6.14. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 532 nm et à température ambiante.* ***Step1*** *: T = 625°C,* P_{EtOH} *= 10 Pa,* ***Step2*** *: T = 625°C ,* P_{EtOH} *= 59 Pa .*

On observe que l'augmentation de la pression partielle d'éthanol se traduit par une augmentation nette de l'intensité des RBM situés au dessus de 200 cm^{-1} et par une augmentation de la bande G d'environ 100%. Comme précédemment, l'intensité des RBM situés au dessous de 200 cm^{-1} demeure inchangée. L'augmentation de la pression de précurseur a donc permis de faire croître préférentiellement les nanotubes de moyens et petits diamètres. Ces résultats montrent que les petites NP sont dans un état de non-activation à moyenne température et basse pression et sont directement activables par une augmentation de la pression de précurseur.

2.2.2. Augmentation de la pression à haute température (Flèche n°5)

On propose de répéter l'expérience dans le même domaine mais à plus haute température. A une température de 850°C et à une pression P_{EtOH} = 59 Pa, l'augmentation de la pression partielle de synthèse permet d'augmenter la proportion de nanotubes de petit diamètre. On propose donc d'effectuer une première synthèse à une pression P_{EtOH} = 59 Pa, puis d'effectuer

une seconde synthèse à P_{EtOH} = 1600 Pa. Le résultat de cette expérience est présenté ci-dessous.

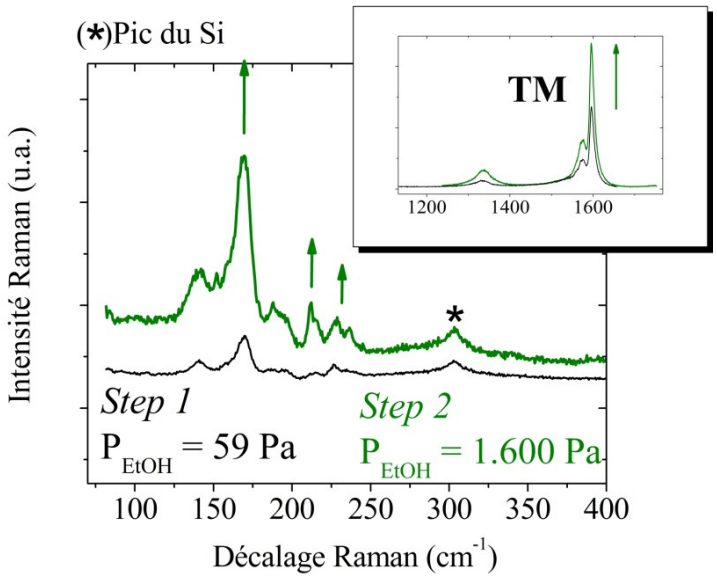

Figure 6.15. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 532 nm et à température ambiante.* ***Step1*** *: T = 850°C , P_{EtOH} = 59 Pa,* ***Step2*** *: T = 850°C , P_{EtOH} = 1.600 Pa.*

On constate que l'intensité de la bande G a fortement augmenté (environ 80%) ainsi que les modes RBM. Ce résultat montre qu'un grand nombre de particules pouvaient être activées par une simple augmentation de pression partielle de précurseur. Même si les intensités ont considérablement augmenté, le profil RBM reste globalement inchangé par rapport à la première synthèse et est très différent de celui obtenu avec une synthèse directement dans ces conditions. L'augmentation de la pression a permis de faire croître des nanotubes de moyens et gros diamètres mais pas de nanotubes de faible diamètre ($\omega_{RBM} > 250$ cm^{-1}) comme attendu pour une synthèse directe à *T = 850°C et P_{EtOH} = 1.600 Pa.*. Pour déterminer la nature réversible ou irréversible de la désactivation des plus petites nanoparticules, on propose à nouveau une étape d'oxydation entre les deux synthèses. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

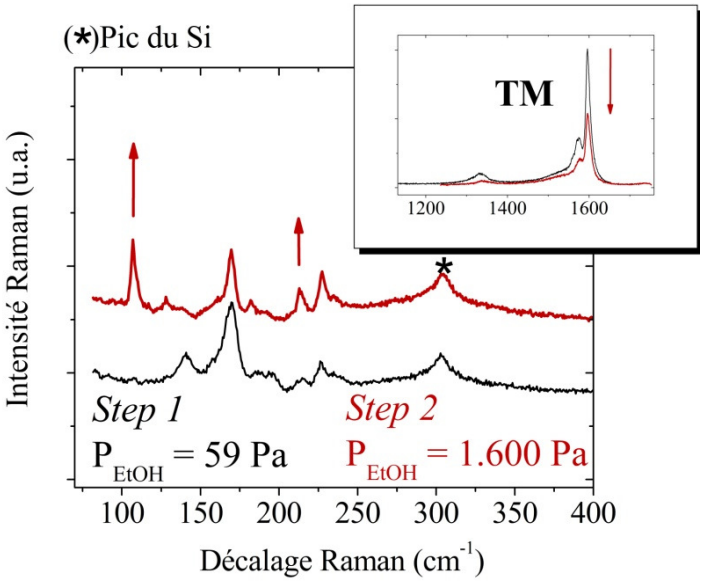

Figure 6.16. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 532 nm et à température ambiante.* ***Step1*** *: T = 850°C , P_{EtOH} = 59 Pa,* ***Step2*** *: T = 850°C , P_{EtOH} = 1.600 Pa, après oxydation à 700°C sous O_2 pendant 5 min.*

Le profil RBM obtenu est globalement comparable à celui de la première synthèse voire légèrement décalé vers les grands diamètres (apparition d'un pic intense à 110 cm^{-1}). Comme précédemment, il est très différent du profil obtenu avec une synthèse directement dans ces conditions. On peut donc apporter deux conclusions :

i) Comme à plus basse températures, de nombreuses nanoparticules sont présentes mais inactives : une augmentation de pression permet de les activer

ii) La réactivation par oxydation entraîne la croissance sélective de SWNTs de moyens et grands diamètres. Le profil RBM final étant très différent de celui obtenu directement, on en conclut un réarrangement important de NP de catalyseur dans ce domaine qui se traduit par une désactivation irréversible des plus petites NP.

2.2.3. Diminution de la température à haute température (Flèche n°6)

A une température de 850°C et à une pression P_{EtOH} = 59 Pa, une diminution de la température de synthèse permet d'augmenter la proportion de nanotubes de petits diamètres.

On propose donc cette fois d'effectuer une première synthèse à une température de 850°C et à une pression P_{EtOH} = 59 Pa, puis d'effectuer une seconde synthèse à 625°C et P_{EtOH} = 59 Pa. Effectuer cette expérience en deux étapes se révèle dans ce cas plus délicat que dans les cas précédents car il n'est ici pas possible de descendre à température ambiante pour acquérir le spectre Raman avant d'effectuer la deuxième synthèse. En effet, redescendre en température reviendrait ici à effectuer la deuxième étape de l'expérience. Les spectres présentés sont donc mesurés à température de la première synthèse, soit 850°C. Le résultat de cette expérience est présenté ci-dessous.

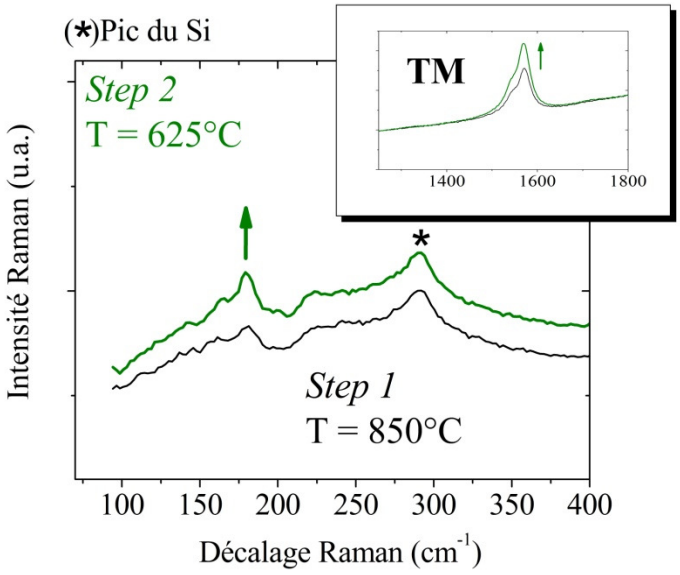

Figure 6.17. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 532 nm et à 850°C.* ***Step1*** *: T = 850°C , P_{EtOH} = 59 Pa,* ***Step2*** *: T = 625°C , P_{EtOH} = 59 Pa.*

On constate que l'intensité de la bande G a augmenté d'environ 40%. Etant donnés l'élargissement des raies et la perte d'intensité attendus à haute température, il est plus difficile ici de se prononcer sur l'évolution des modes RBM. Néanmoins, on constate que l'intensité du pic présent à 180 cm^{-1} a augmenté après la synthèse à plus basse température. Ce résultat montre que certaines particules de gros diamètre pouvaient être activées par diminution de la température de synthèse. La diminution de T n'a quant à elle pas permis d'obtenir des nanotubes de faible diamètre. Pour confirmer cette tendance, on propose de comparer le résultat de la synthèse deuxième étape avec celui d'une synthèse directement effectuée à 850°C (*figure 6.18*). Ainsi, on confirme la tendance observée précédemment à haute température et basse pression : i) les plus petites NP sont désactivées, ii) les NP de plus gros diamètre peuvent être activées par une diminution de la température.

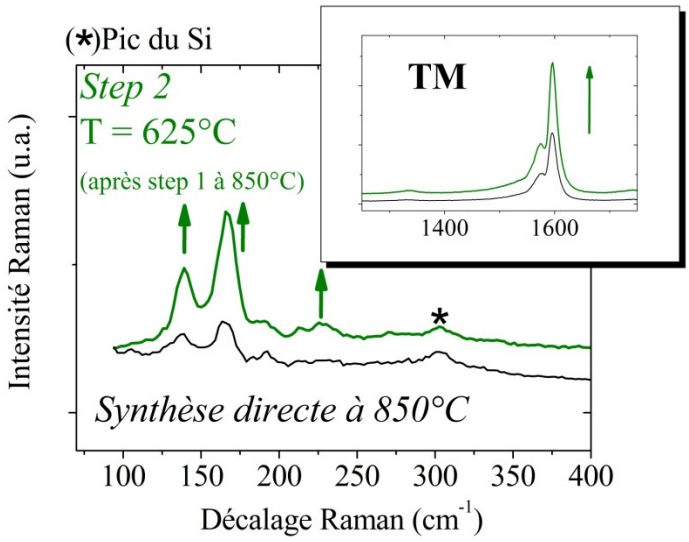

Figure 6.18. *Spectres Raman mesurés post-synthèse à 532 nm et à température ambiante. En vert le résultat de la synthèse en deux étapes (**Step1** : T = 850°C , P_{EtOH} = 59 Pa, **Step2** : T = 625°C , P_{EtOH} = 59 Pa), en noir le résultat d'un croissance directement effectuée à 850°C et 59 Pa.*

Pour le domaine haute température-basse pression, on en conclut donc que de nombreuses nanoparticules sont inactives à cause d'une pression partielle trop faible : une augmentation de pression partielle permet de les activer. Il existe cependant une distinction en fonction de la température. A 625°C, la réactivation concerne surtout les petites nanoparticules. A 850°C, on observe les signes d'un réarrangement important des NP et la réactivation entraine la croissance de nanotubes de tous diamètres.

2.3. Expériences complémentaires à haute température

Pour mieux comprendre l'origine de la désactivation irréversible des petites particules à haute température, nous avons étudié l'influence de deux prétraitements supplémentaires sur le diamètre des nanotubes formés. La première expérience a consisté à faire subir un prétraitement long (13 min) à haute température (T = 850°C) et sous atmosphère d'Argon avant de lancer une synthèse classique à T = 625°C et P_{EtOH} = 59 Pa (proportion de petits diamètres maximale). De cette manière, on souhaite déterminer si la composition de la phase gazeuse a une influence prépondérante ou non sur le phénomène de désactivation irréversible. Le résultat d'une telle synthèse est présenté en figure 6.19.

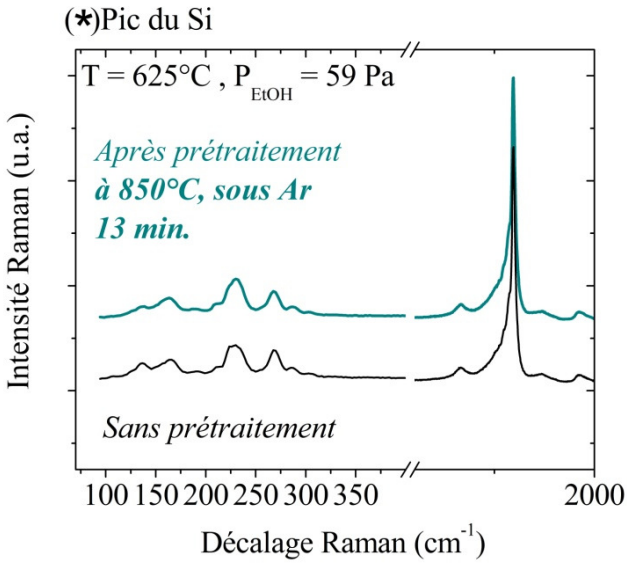

Figure 6.19. *Spectres Raman mesurés post-synthèse, à 532 nm, à température ambiante pour deux synthèse effectuées à T = 625°C et P_{EtOH} = 59 Pa. La courbe bleue correspond à la synthèse précédée d'un long prétraitement à 850°C sous Argon.*

On constate que le prétraitement n'a aucune influence sur le profil RBM obtenu, et donc sur la distribution en diamètre des nanotubes synthétisés. D'autre part, si l'on effectue un prétraitement semblable mais en remplaçant l'argon par de l'éthanol à une pression partielle largement inférieure à la pression critique de nucléation (P_{EtOH} = 10 Pa) (*figure 6.20*), on s'aperçoit que la distribution se déplace nettement vers les gros diamètres. Ces conditions correspondent à un état de non-initiation de la croissance où le catalyseur est sous sa forme réduite (*cf. chapitre 2.*). On en conclut donc que la forme oxydée prévient la disparition des petites NP par coalescence. Cette évolution se comprends bien au regard des points de fusion comparés des formes oxydées et métalliques du Nickel. En effet, la forme la plus courante d'oxyde de nickel NiO présente une température de fusion de 1984°C contre seulement 1455°C pour la forme métallique. Ainsi, dès que le précurseur est injecté, l'oxyde métallique se réduit (*cf. chapitre 2*) et la diffusion des atomes de métal devient plus aisée. Les phénomènes potentiellement responsables de la désactivation irréversible du type diffusion dans le support, coalescence ou mûrissement d'Ostwald sont donc activés par l'injection du précurseur. A l'inverse, on confirme l'influence positive du prétraitement de nature oxydante abordée lors du chapitre 2.

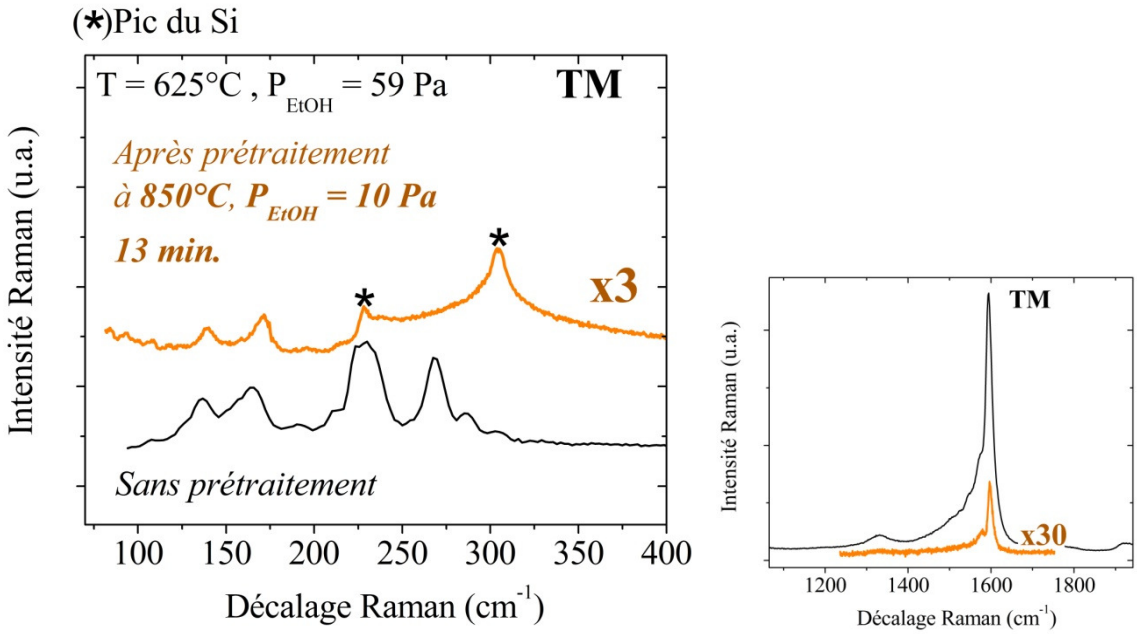

Figure 6.20. *Spectres Raman mesurés post-synthèse, à 532 nm, à température ambiante pour deux synthèse effectuées à T = 625°C et P_{EtOH} = 59 Pa. La courbe orange correspond à la synthèse précédée d'un long prétraitement à 850°C en (phase de non-initiation).*

3. Discussion

Ces expériences en deux étapes ont permis d'apporter de nouvelles informations sur les deux zones identifiées précédemment :

1) Dans la zone BT-HP, la croissance de nanotubes de petits diamètres peut être activée par augmentation de température ou par combustion. On en déduit que les particules sont soit empoisonnées (carburation), soit encapsulées dans une couche de carbone désordonnée. La seconde hypothèse est davantage en accord avec le chapitre précédent et l'hypothèse d'un phénomène de guérison des structures désordonnées activé thermiquement à basse température. Le phénomène touche préférentiellement les petites particules. Enfin, on notera que l'activation thermique des petites nanoparticules à basse température permet d'expliquer les valeurs d'énergie d'activation élevées mesurées lors du chapitre 4 ($Ea^{\nu,BT}$). Ainsi, l'augmentation de ν lorsque T augmente à basse température résulte non seulement

de l'activation thermique des processus de surface mais aussi de l'augmentation de la densité de nanoparticules actives.

2) Dans la zone HT-BP, la croissance de nanotubes peut être activée par augmentation de pression partielle ce qui est en accord avec les résultats sur les limites du domaine de croissance à basse pression (cf. chapitre 3). Il semble donc que les petites particules soient plus sensibles à cette limite de nucléation : à une température donnée la nucléation intervient à plus haute pression dans le cas de petites nanoparticules. D'autre part, lorsque l'on se place à haute température et basse pression, les synthèses issues de la 2ème étape ne permettent pas d'obtenir les profils RBM des synthèses directes ce qui est le signe d'une désactivation irréversible des particules. Cette désactivation est corrélée à une augmentation du diamètre des nanotubes. Ces résultats soutiennent donc l'hypothèse d'une compétition entre mûrissement d'Ostwald et croissance des nanotubes : ce phénomène supplémentaire est d'autant plus marqué qu'on est à haute température et basse pression. En effet, ce domaine est marqué par une augmentation de la durée de vie de la croissance des nanotubes et une augmentation de la vitesse de diffusion des atomes de métal (*cf. chapitre 4*). Cette hypothèse est confortée par le fait qu'à conditions de croissance équivalentes, l'acétylène (τ très faible) produit beaucoup de nanotubes de faible diamètre alors que le méthane (τ élevé) donne lieu à une forte proportion de gros diamètres. Toutefois, l'hypothèse d'une diffusion préférentielle des petites NP dans le support ne peut pas être formellement écartée dans ce domaine de P et de T. Une étude systématique en TEM pourrait permettre de trancher définitivement sur ce point.

Le diagramme présenté ci dessous résume les différents processus proposés pour expliquer les résultats de ce chapitre pour le couple éthanol-nickel. La limite de nucléation à basse pression étant dépendante du diamètre des nanotubes, elle est représentée ici par plusieurs courbes de sursaturation iso-diamètre.

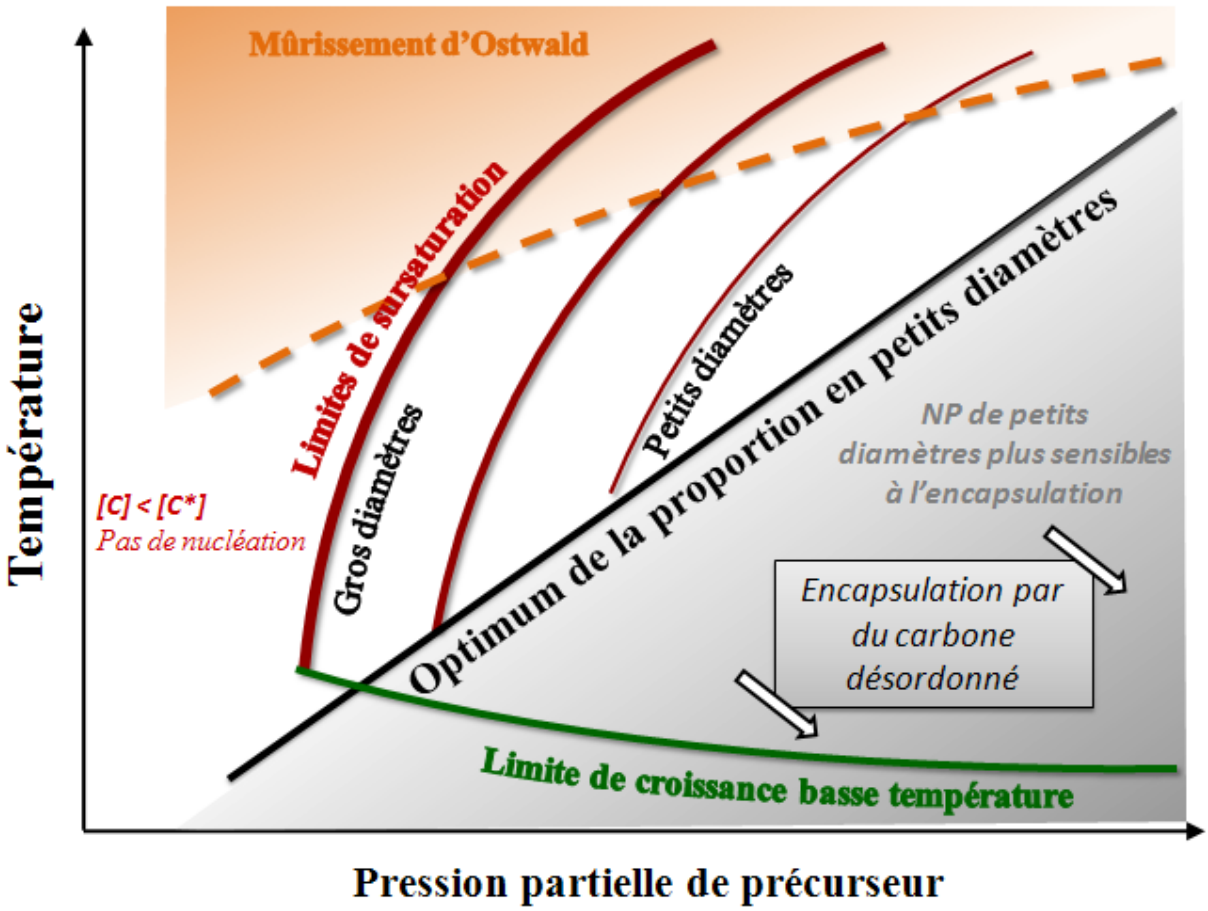

***Figure 6.21.**. Diagramme récapitulatif présentant les différents processus impliqués dans la sélectivité en diamètre pour les synthèses effectuées avec le couple éthanol-nickel.*

A ce stade, il n'est pas possible de généraliser ce diagramme aux autres couples précurseur-catalyseur car des données aussi complètes que sur le couple Ni-EtOH seraient nécessaires. La nature des espèces gazeuses à proximité des NP pourrait avoir une influence non négligeable sur la prépondérance des différents processus mis en jeu. La présence de co-produits comme l'eau ou le dihydrogène pourrait avoir une influence importante sur la nature chimique et la taille des nanoparticules, ainsi que sur les espèces carbonées en formation. Placidus Amama et Benji Maruyama ont par exemple rapporté que la présence d'eau avait un effet préventif contre le mûrissement d'Ostwald [6].

Références bibliographiques du chapitre 6

[1]. Y.Zhang; *et al*, Applied Physics A, 2002. **74**: p. 325-328.

[2]. Lin; *et al*, Nano Letters, 2006. **6**: p. 449-452.

[3]. Yoshida; *et al*, Nanoletters, 2008. **8**: p. 2082-2084.

[4]. Hofmann; *et al*, Nano Letters, 2007. **7**: p. 602-608.

[5]. Yao; *et al*, J. Phys. Chem. C, 2009: p. DOI : 10.1021/jp901336h

[6]. P.Amama; *et al*, Nano Letters, 2009. **9**: p. 44-49.

Conclusion Générale

Lors de ce travail, nous avons mis en évidence un certain nombre de processus influant sur la croissance des nanotubes monofeuillets aux trois principales étapes du mécanisme : l'activation des nanoparticules, la croissance des nanotubes et la désactivation.

Concernant les processus d'activation :

Nos travaux mettent en evidence l'existence d'une pression seuil pour initier la croissance. Cette pression seuil augmente avec la température. Nous attribuons ce phenomène à la concentration critique de surface (sursaturation) nécessaire pour initier la croissance de structures carbonées.

D'autre part, la réduction du catalyseur s'est avérée être une condition nécessaire à l'activation de la croissance de nanotubes de carbone. Cette étape ne fixe cependant pas la limite du domaine de croissance des SWNTs puisqu'à très basse température, le catalyseur sous sa forme réduite ne donne naissance qu'à des structures désordonnées. La croissance de nanotubes de carbone requiert donc l'activation thermique d'un processus impliqué dans la structuration des atomes de carbone à la surface du catalyseur. Ce processus correspond soit à la diffusion des adatomes de carbone à la surface du métal, soit à la guérison des défauts en bord de tube. Par ailleurs, il a été montré que la position de la limite de réduction varie avec la stabilité des oxydes et également avec le pouvoir oxydant du précurseur utilisé. Pour les autres couples catalyseur-précurseur que le couple référence nickel-éthanol, il est donc envisageable que les positions relatives de ces deux limites évoluent. Ainsi, la réduction pourrait constituer la limite à basse température pour la croissance de SWNTs dans le cas de catalyseurs difficiles à réduire ou de précurseurs peu réducteurs.

Concernant les processus de croissance :

Deux principaux régimes de croissance ont pu être mis en évidence :

A basses températures et hautes pression, la croissance est limitée par des processus de surface thermiquement activés. Dans ce domaine, l'étape cinétiquement limitante est attribuée à l'adsorption dissociative du précurseur à la surface de la nanoparticule. Cette attribution est motivée par plusieurs raisons : i) les valeurs d'énergies d'activation mesurées sont beaucoup plus élevées que celles connues pour la diffusion du carbone sur le métal ii) elles dépendent de la nature du précurseur et du catalyseur iii) la transition entre les deux régimes de croissance est décalée vers les basses températures lorsque la réactivité du précurseur augmente. Cette attribution est toutefois à nuancer car il a été montré que les valeurs d'énergies d'activation mesurées à basse température sont surévaluées à cause de l'évolution du nombre de nanoparticules actives et de la contribution des espèces secondaires non résonantes dans le signal Raman.

A basses températures et hautes pression, la croissance donne lieu à des quantités importantes de carbone désordonné qui domine le signal de la bande D. Les valeurs d'énergie d'activation sont comprises entre 1.3 et 2.3 eV. L'apport d'énergie thermique sert alors à la fois à limiter la quantité de coproduits carbonés désordonnés et à limiter la quantité de défauts structuraux incorporés dans le nanotube. Dans ce domaine, l'approvisionnement en atomes de carbone est grand devant la vitesse de diffusion ce qui entraîne la réticulation de structures carbonées désordonnées à la surface du catalyseur. Dans ce sens, pour améliorer la qualité cristalline des nanotubes et pour diminuer la quantité d'espèces désordonnées produites, il faut un métal qui permet i) une diffusion rapide ii) une capacité à guérir les défauts (briser des liaisons carbone carbone)

A basses températures et hautes pression, la croissance est limitée par le transport des espèces en phase gazeuse. Dans ce domaine, l'apport en carbone est faible par rapport à la vitesse de diffusion ; les atomes de carbone ont moins de chances de rencontrer d'autres atomes de carbone pour former une couche désactivante ou un défaut. La qualité cristalline des objets formés est élevée et la quantité de coproduits désordonnés est faible. On mesure alors une énergie d'activation de l'ordre de 0,3 à 0,7 eV, proches des valeurs connues pour la diffusion des atomes carbone à la surface du métal.

Concernant les processus de désactivation :

Les données récoltées au cours de cette thèse sont en accord qualitatif avec le modèle de Puretzky selon lequel la désactivation résulte de la compétition entre croissance du nanotube et d'une couche de carbone qui encapsule la nanoparticule. L'anti-corrélation constatée entre les évolutions de la vitesse de croissance et de la durée de vie indiquent que le processus de surface cinétiquement limitant est bien commun à la croissance et la désactivation. Ce modèle s'avère toutefois assez limité car il est basé sur la vitesse d'un nanotube unique et ne tient pas compte notamment de l'évolution du nombre de nanoparticules actives.

A basses températures et hautes pressions, les nanoparticules sont désactivées de manière réversible. La réactivation possible des nanoparticules par combustion ou par augmentation de la température indique une désactivation par excès de carbone (encapsulation ou formation de carbures). Ce phénomène de désactivation touche préférentiellement les nanotubes de petits diamètres.

Dans le domaine des hautes températures et basses pressions, le rendement de synthèse est faible et les petites nanoparticules sont désactivées. La nature irréversible de cette désactivation sélective indique un réarrangement des nanoparticules via des phénomènes de coalescence ou de mûrissement d'Ostwald. Ce processus est favorisé à basse pression car la durée de vie des croissances est longue (les atomes de métal ont le temps de diffuser) et à haute température (les atomes de métal diffusent vite).

On retiendra également que les différents précurseurs gazeux présentent des réactivités très différentes. Avec le catalyseur nickel, l'acétylène est estimé 300 fois plus réactif que l'éthanol, 2.000 fois plus réactif que l'éthylène et 2.000.000 fois plus réactif que le méthane pour la croissance de nanotubes. Dans le cas du cobalt, l'acétylène est environ 10 fois plus réactif que l'éthanol et 500.000 fois plus réactif que le méthane. Globalement, il a été constaté que la qualité cristalline des nanotubes et la pureté des échantillons sont favorisés par une faible réactivité du précurseur. D'autre part, il ressort que le nickel fait preuve d'une plus grande efficacité catalytique que le cobalt pour la décomposition des précurseurs, comme en témoignent les valeurs plus élevées pour ν et plus basses pour τ. Le cobalt fait également preuve d'une moindre capacité à guérir les défauts.

Concernant la sélectivité en diamètre :

Nous avons vus que plusieurs processus d'activation et désactivation sont impliqués dans la sélectivité : i) La pression seuil de nucléation à basse pression est d'autant plus élevée que le diamètre du nanotube formé est petit. ii) L'encapsulation par un excès de carbone se produit à basses températures et hautes pressions et cible préférentiellement les petites nanoparticules iii) le mûrissement d'Ostwald sévit à haute température et basse pression et a pour effet la disparition des nanoparticules de petits diamètres.

Le tableau présenté ci-après reprend les différents processus du mécanisme de croissance mis évidence lors de ce travail de thèse. Dans le tableau $r_{adsorption\ dissociative}$ et $r_{transport\ gaz}$ représentent respectivement la fréquence de décomposition du précurseur et la fréquence d'approvisionnement en molécules de précurseur. Les termes $\tau_{Ostwald}$ et $\tau_{croissance}$ correspondent aux temps caractéristiques des phénomènes de mûrissement d'Ostwald et de croissance (durée de vie).

	Haute température – Basse pression ***« Régime de transport en phase gaz »*** $r_{adsorption\ dissociative} > r_{transport\ gaz}$ $\tau_{Ostwald} \sim \tau_{croissance}$	**Basse température – Haute pression** ***« Régime de surface »*** $r_{adsorption\ dissociative} < r_{transport\ gaz}$ $\tau_{Ostwald} >> \tau_{croissance}$
Etape cinétiquement déterminante de la croissance des SWNTs	Transport des molécules de précurseur carboné en phase gaz ⇧ *V est proportionnel à P* ⇧ *V est indépendant de T à MT (et diminue avec T à très HT)*	Adsorption dissociative des molécules de précurseur carboné ⇧ *V est indépendant de P* ⇧ *V est thermiquement activé*
Etat de surface de la particule de catalyseur	Le taux de couverture est faible, les adatomes de C ne sont pas (ou peu) réticulés. ⇧ *La qualité cristalline (G/D) des espèces formées est élevée*	La surface est saturée de molécules de précurseur carboné et d'atomes de C réticulés en structures désordonnées ⇧ *La bande D est dominée par le signal des espèces désordonnées* ⇧ *La qualité cristalline (G/D) des espèces formées est faible*
Processus activant	Sursaturation de la particule en carbone ⇧ *Existence d'une pression seuil* ⇧ *La pression seuil augmente avec T* ⇔ *La pression seuil est plus élevée pour former des SWNTs de petit diamètre*	Structuration des atomes de carbone ⇧ *Réduction du catalyseur et décomposition du précurseur déjà effectives* ⇧ *Très faible qualité cristalline des structures formées en-dessous de* T_{limite}
Processus désactivant	Murissement d'Ostwald ⇧ *Le diamètre moyen des nanotubes augmente quand P diminue ou T augmente* ⇧ *V (qui est proportionnel à la densité de particules actives) diminue à très HT* ⇧ *Désactivation progressive et irréversible des plus petites particules dès le catalyseur réduit*	Recouvrement de la particule par une couche de carbone désordonnée ⇧ *τ diminue quand T augmente* ⇧ *τ est indépendant de P* ⇧ *La bande D est dominée par le signal des espèces désordonnées* ⇧ *La désactivation est réversible par augmentation de T ou par combustion*
Densité de particules actives	La densité de particules actives augmente lorsque T↘ et P↗ ⇧ *Le rendement est maximal à la frontière basses T - hautes P du domaine*	La densité de particules actives augmente lorsque T↗ et P↘ ⇧ *Le rendement est maximal à la frontière hautes T - basses P du domaine*
Distribution en diamètre des SWNTs	Distribution déplacée vers les petits diamètres lorsque T↘ et P↗ ⇧ *Evolution des profils RBM avec T et P*	Distribution déplacée vers les petits diamètres lorsque T↗ et P↘ ⇧ *Evolution des profils RBM avec T et P*
Pureté de l'échantillon	SWNTs essentiellement ou mélange SWNTs / MWNTs ou coques ⇧ *Observations MET* ⇧ *Présence de RBM* ⇧ *La bande D est dominée par le signal des SWNTs*	Mélange SWNT / nanostructures désordonnées ⇧ *La bande D est dominée par le signal des structures désordonnées* ⇔ *Observations MET-HR : pas de structures désordonnées en grande quantité*
Qualité cristalline des espèces carbonées	Elevée : contrôlée par la mobilité des atomes de C en bord de tube ⇧ *G/D faiblement activé (0,3 - 0,7 eV)*	Faible : contrôlée par la guérison des défauts des structures désordonnées ⇧ *G/D fortement activé (1,1 - 2,3 eV)*

Perspectives

A long terme, la perspective la plus enthousiasmante est de se tourner vers l'étude des mécanismes qui gouvernent la sélectivité chirale des échantillons de nanotubes synthétisés avec pour but ultime de comprendre comment agir de façon contrôlée sur la nature des nanotubes formés. Une approche intéressante consiste à se servir de notre dispositif de mesures Raman *in situ* pour suivre les cinétiques individuelles de plusieurs types de nanotubes simultanément en se focalisant sur la partie basse fréquence du spectre (RBM). Plusieurs tentatives ont déjà été effectuées dans ce sens mais toutes se sont heurtées aux problèmes d'élargissement et de diminution d'intensité des pics ainsi que de la modification des conditions de résonance à haute température.

Face à cet obstacle, les résultats décrits dans ce manuscrit permettent de proposer une piste réaliste pour permettre une étude cinétique des RBM à basse température : utiliser un catalyseur déjà réduit en combinaison avec un couple catalyseur-précurseur particulièrement réactif (capable de se décomposer à basse température) et une pression faible. Ainsi, on déplace les trois limites d'activation (réduction du catalyseur, décomposition du précurseur, structuration du carbone à la surface de la particule) vers les basses températures. Etudier l'influence de la longueur d'onde du laser sur l'intensité des RBM pourrait également permettre d'améliorer la sensibilité de nos mesures.

Avant toute chose, il sera bien sûr nécessaire de construire un diagramme de Kataura expérimental adapté à l'environnement physico-chimique de nos échantillons pour nous permettre de procéder à l'indexation des RBM sans ambiguïté. Une étude métrologique visant à mesurer les effets de la température sur les conditions de résonance sera également nécessaire.

Enfin, il sera intéressant de se pencher sur l'influence de paramètres de croissance qui n'ont pas été étudiés pendant cette thèse. L'influence de la présence d'additifs, tels que H2, O2, H2O, CO2 et de la nature du substrat pourraient apporter des informations quant au contrôle de la chiralité. On sait par exemple que des exemples de synthèses très sélectives en chiralité ont été rapportés pour des catalyseurs hybrides du type FeRu ou CoMo (procédé CoMoCat).