PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Synthèse de nanoparticules métalliques monodispersés et croissance catalytique de nanotubes de carbone monofeuillets individuels
Auteur: Author:	Laurent Khuat Duy
Date:	2005
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Khuat Duy, L. (2005). Synthèse de nanoparticules métalliques monodispersés et croissance catalytique de nanotubes de carbone monofeuillets individuels [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/7634/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/7634/
Directeurs de recherche: Advisors:	Michel Meunier, Richard Martel, & Jean-Louis Sauvajol
Programme: Program:	Unspecified

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SYNTHESE DE NANOPARTICULES METALLIQUES MONODISPERSES ET CROISSANCE CATALYTIQUE DE NANOTUBES DE CARBONE MONOFEUILLETS INDIVIDUELS

LAURENT KHUAT DUY
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
DECEMBRE 2005

© Laurent Khuat Duy, 2005.

Library and Archives Canada

Published Heritage Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et Archives Canada

Direction du Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-16803-5
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-16803-5

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

SYNTHESE DE NANOPARTICULES METALLIQUES MONODISPERSES ET CROISSANCE CATALYTIQUE DE NANOTUBES DE CARBONE MONOFEUILLETS INDIVIDUELS

présenté par: KHUAT DUY Laurent

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. DESJARDINS Patrick, Ph.D., président

M. MEUNIER Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MARTEL Richard, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. SAUVAJOL Jean-Louis, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. SACHER Edward, Ph.D., membre

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de maîtrise, le Professeur Michel Meunier (Dpt Génie physique, Ecole Polytechnique de Montréal, Canada), ainsi que mon codirecteur, le Professeur Richard Martel (Dpt chimie, Université de Montréal, Canada), de la confiance qu'ils ont placée en moi pour l'exploration d'un sujet qui n'avait encore jamais été étudié au LPL, ainsi que d'avoir cofinancé mes études pendant toute leur durée. Je remercie également mon second codirecteur, le Professeur Jean-Louis Sauvajol (Dpt Physique des Structures de la Matière, Université Montpellier II, France), pour son accueil chaleureux au sein de son laboratoire, son aide précieuse sur la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone et son soutien financier. Je voudrais aussi remercier les autres membres du jury, le Dr. Edward Sacher et le Professeur Patrick Desjardins, ce dernier ayant aimablement accepté la présidence du jury.

Je voudrais remercier De-Quan Yang pour m'avoir guidé dans mes premières expériences par ablation laser et analyses par AFM. Je tiens à remercier Jean-Paul Lévesque pour son soutien technique, en particulier l'aide continue qu'il m'a apportée lors du montage du système CVD à Montréal, ainsi qu'Olivier Grenier pour la remise en état du four et Stéphane Auvray pour ses conseils d'assemblage. Je dois également exprimer toute ma gratitude à Eric Anglaret pour son aide en spectroscopie Raman, mais aussi pour m'avoir grandement facilité la tâche pour monter une collaboration avec l'université Montpellier II.

Je tiens à remercier Philippe Poncharal et Ahmed Zahab pour leur accueil et leur aide efficace lors de mon arrivée en France. Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Vincent Jourdain pour avoir suivi de près mes activités de recherche à Montpellier. Sa disponibilité, nos discussions et sa remarquable efficacité m'ont été d'une aide précieuse. Je voudrais également remercier Matthieu Paillet et Thierry Michel pour leurs conseils avisés en microscopie à force atomique et en spectroscopie Raman, ainsi que Raymond Aznar pour son appui rapide et efficace concernant l'acquisition de matériel et le montage d'expériences.

Les nombreuses techniques d'analyse auxquelles j'ai eu recours ont été grandement facilitées par l'aide et les discussions que j'ai eues avec Robert Almairac

(DRX aux grands angles), Philippe Dieudonné (DRX petits angles), Samir Elouatik et Laurent Alvarez (spectroscopie Raman), Hélène Bourque et Suzie Poulin (AFM), Maxime Trudel et David Maurin (spectroscopie IR et UV-Vis), Leila Rebbouh et Benjamin Vatovez (spectroscopie Mössbauer), Jacqueline Appel et Luca Cipelletti (diffusion dynamique de la lumière), Franck Godiard (MET) et Didier Cot (MEB).

Je désirerais aussi exprimer ma gratitude envers les nombreuses personnes qui m'ont conseillé ou aidé dans des domaines allant de la compréhension de phénomènes physico-chimiques à la logistique, en particulier les membres des différents groupes de recherche dans lesquels j'ai eu l'occasion de travailler. Je tiens également à remercier les services administratifs des différents départements et laboratoires pour leur gentillesse et leur efficacité.

Tout au cours de ma maîtrise, j'ai eu l'occasion de rencontrer de nombreuses personnes venant de tous horizons. Je voudrais les remercier pour ce qu'elles m'ont fait découvrir dans divers domaines de la vie et pour leur amitié. Je tiens aussi à remercier mes parents, qui m'ont toujours soutenu et encouragé, surtout dans les moments les plus difficiles.

Enfin, je remercie le CGRI pour m'avoir exempté du paiement des frais de scolarité afférents aux étrangers.

Résumé

Nous étudions l'influence de la nature et de la taille de nanoparticules (NPs) métalliques sur la croissance de nanotubes de carbone (NTCs) par décomposition catalytique de précurseurs gazeux. Nous exposons ensuite une méthode originale que nous avons développée pour synthétiser des NTCs isolés et suspendus, puis les repérer afin de les étudier au moyen de différentes techniques d'analyse.

Nous avons synthétisé différents types de NPs d'oxydes métalliques (Ni, Fe, Fe-Mo) stables chimiquement, respectivement de 3, 8 et 2 nm de diamètre. De nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées : microscopie optique, spectroscopie IR, UV-Visible, spectroscopie Raman, diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, diffraction électronique, spectroscopie Mössbauer et diffusion dynamique de la lumière.

L'influence des solvants sur la mise en suspension des NPs a été étudiée et les paramètres de dépôt optimisés. Les résultats ont été observés par microscopie à force atomique (AFM), conduisant à la conclusion que le traitement utilisé pour le dépôt (solvant + ultrasons) a tendance à élargir la distribution de taille des NPs.

Les substrats, couverts de NPs dont la densité avoisine 100 μm^{-2} (dans le but de synthétiser des NTCs isolés), sont utilisés pour une croissance CVD à partir de méthane et d'hydrogène. L'influence du catalyseur, d'un prétraitement H_2, et la cinétique ont été étudiées par microscopie électronique à balayage et AFM. Le rendement des NPs de Ni se révèle faible par rapport à celles de Fe et de FeMo. La densité des NPs semble varier au cours de la synthèse, probablement à cause de phénomènes de diffusion et/ou de migration. Le prétraitement H_2 s'est révélé inutile, tandis que la cinétique a montré que la densité et la longueur des NTCs augmentait avec le temps de synthèse.

Nous avons développé une nouvelle méthode de croissance de NTCs isolés et suspendus sur des distances de l'ordre du micromètre, associée à un processus de repérage simple et rapide par MET basse résolution. Cette méthode a été appliquée à une étude complémentaire par MET et spectroscopie Raman des NTCs synthétisés.

Abstract

This report considers the influence of the nature and the size of metallic nanoparticules (NPs) on carbon nanotubes (CNTs) growth by the catalytic decomposition of gaseous precursors. We present an original method we have developed to synthesize isolated and suspended CNTs, then determine their location to allow their study by different techniques of analysis.

We have synthesized different types of chemically-stable metal-oxides NPs (Ni, Fe or Fe-Mo), of 3, 8 and 2 nm in diameter respectively. Numerous techniques of investigation have been used: optic microscopy, IR and UV-Visible spectroscopy, Raman spectroscopy, XRD, TEM, electronic diffraction, Mössbauer spectroscopy and dynamical light diffusion.

The influence of the solvents on NPs dispersion has been studied and the deposition parameters have been optimized. The results have been observed by AFM, leading to the conclusion that the treatment (solvent + sonication) tends to widen the size distribution of the NPs. Each method of NPs synthesis permits a virtually unlimited number of deposits.

The substrates, covered with NPs (density ~100 μm^{-2} for the synthesis of isolated CNTs), are employed in CVD growth, using methane and hydrogen. The influence of the catalytic NPs and a H_2 pre-treatment on growth are studied by SEM and AFM, along with growth kinetics. The yield obtained from Ni NPs is lower than for Fe and FeMo NPs. The density of NPs appears to vary during the synthesis, probably because of their diffusion and/or migration. The H_2 pre-treatment has not proved to be useful. Kinetics showed that the CNTs density and/or length increased with growth time.

We have developed a new method for growing isolated and suspended CNTs over distances of the order of one micromètre, associated to an easy and fast process of CNT location by low-resolution TEM. This method has been applied to a complementary study by TEM and Raman spectroscopy of the synthesized CNTS.

Table des matières

REMERCIEMENTS IV
RESUME VI
ABSTRACT VII
TABLE DES MATIERES VIII
LISTE DES TABLEAUX XI
LISTE DES FIGURES XII
LISTE DES ABREVIATIONS XVIII
LISTE DES ANNEXES XIX

CHAPITRE 1. INTRODUCTION 1
1.1. PROPRIETES DES NANOTUBES DE CARBONE 2
1.2. OBJECTIFS ET STRUCTURATION DE L'ETUDE 9
CHAPITRE 2. SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NANOPARTICULES METALLIQUES 11
2.1. INTRODUCTION 11
2.2. NANOPARTICULES DE REFERENCE 14
2.3. MACROMOLECULES SPHERIQUES D'OXYDE DE FEMO 15
2.3.1. LITTERATURE 15
2.3.2. SYNTHESE 18
2.3.3. CARACTERISATION 19
2.3.4. CONCLUSIONS 27
2.4. NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER 28
2.4.1. LITTERATURE 28
2.4.2. SYNTHESE 29
2.4.3. CARACTERISATION 32
2.4.4. CONCLUSIONS 36
2.5. NANOPARTICULES D'OXYDE DE NICKEL 36
2.5.1. LITTERATURE 36
2.5.2. SYNTHESE 37
2.5.3. CARACTERISATION 38
2.5.4. CONCLUSIONS 38

2.6. AUTRES ESSAIS DE SYNTHESE DE NANOPARTICULES 39
2.7. CONCLUSIONS 39
CHAPITRE 3. DEPOT DES NANOPARTICULES SUR LES SUBSTRATS 41
3.1. INTRODUCTION 41
3.2. SUBSTRATS UTILISES 42
3.2.1. TYPES DE SUBSTRATS 42
3.2.2. NETTOYAGE DES SUBSTRATS 43
3.3. MISE EN SUSPENSION 46
3.3.1. SUSPENSIONS DE NANOPARTICULES DE FEMO 46
3.3.2. SUSPENSIONS DE NANOPARTICULES D'OXYDES DE FE ET NI 47
3.4. TECHNIQUE DE DEPOT ET INFLUENCE DES PARAMETRES 47
3.4.1. TEMPS DE SEDIMENTATION 48
3.4.2. VITESSE DE ROTATION 49
3.4.3. CONCENTRATION DES SUSPENSIONS 49
3.4.4. DEPOTS MIXTES 54
3.5. DISTRIBUTION DE TAILLE DES NANOPARTICULES 55
3.6. CONCLUSION 59
CHAPITRE 4. CROISSANCE ET CARACTERISATION DES NANOTUBES DE CARBONE 61
4.1. EXPERIMENTAL 61
4.1.1. DESCRIPTION DU DISPOSITIF 61
4.1.2. DEROULEMENT DES CROISSANCES 62
4.2. RESULTATS ET DISCUSSION 64
4.2.1. INFLUENCE DU CATALYSEUR 65
4.2.2. EFFET D'UN PRETRAITEMENT HYDROGENE 76
4.2.3. ETUDE CINETIQUE 78
4.3. CONCLUSIONS 80
CHAPITRE 5. CARACTERISATION D'UN NTC ISOLE PAR MET ET SPECTROSCOPIE RAMAN 81
5.1. LA SPECTROSCOPIE RAMAN APPLIQUEE AUX NTCS 82
5.2. METHODE DE CROISSANCE ET DE REPERAGE DES NTCS 91
5.3. OBSERVATIONS MET 93
5.4. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN 96
5.5. CONCLUSIONS 105

CHAPITRE 6. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 106
6.1. CONCLUSION GENERALE 106
6.2. PERSPECTIVES 108
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 110

Liste des tableaux

Tableau 2.1. Caractéristiques des entités constitutives de l'arrangement supramoléculaire $\{Mo_{12}\subset Mo_{72}Fe_{30}\}$. D'après [2]. 17

Tableau 3.1. Effet du temps de sédimentation d'une goutte de solution sur la densité des NPs déposées (mesurée par AFM). 48

Tableau 3.2. Suspensions mixtes de nanoparticules métalliques. 55

Tableau 4.1. Tableau comparatif reprenant le centre et la largeur à mi-hauteur des courbes de distribution du diamètre des NPs, ainsi que ceux des NTCs obtenus à partir d'elles. 72

Liste des figures

Fig. 1.1. Illustration schématique de la structure atomique d'un nanotube de carbone, que l'on compare à l'enroulement d'un feuillet de graphène. On distingue deux types d'enroulements, donc deux catégories de NTCs : (a) et (b) les achiraux (respectivement « armchair » et « zigzag ») et (c) les chiraux. D'après [65]. 2

Fig. 1.2. Images MET haute résolution d'un NTC multifeuillets (à gauche) et d'un faisceau de NTCs (à droite). Une modélisation de la structure atomique correspondante est donnée en encart. D'après [43], [42] et [44]..... 3

Fig. 1.3. Représentation schématique de trois types de réacteurs pour la synthèse de NTCs. De gauche à droite : système de synthèse par arc électrique (AED), par vaporisation par laser pulsé (PLV) et par CVD assistée par plasma et filament chaud (PEHFCVD). D'après [42]. 4

Fig. 1.4. Illustration de deux types de mécanisme de croissance des NTCs : par le pied (au dessus) et par la tête (en dessous). D'après [42]. 5

Fig. 1.5. Représentation schématique d'une feuille de graphène. Les indices (n,m) des NTCs sont indiqués. Les cercles pleins correspondent aux NTCs métalliques, les cercles vides aux NTCs semi-conducteurs. La maille élémentaire est sous-tendue par les vecteurs de base $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{a}_2$. 6

Fig. 1.6. Bandes de valence (surface inférieure) et de conduction (surface supérieure) d'une feuille de graphène. La conductivité est assurée grâce à la dégénérescence des points K. D'après [60]..... 7

Fig. 1.7. Surfaces d'énergie constante calculées pour les bandes de valence et de conduction d'une feuille de graphène dans la première zone de Brillouin en utilisant un modèle de liaisons fortes au premier voisin pour les bandes π [63]. Les courbes pleines représentent les énergies permises pour un nanotube (4,2) [64]. Les bandes d'énergie du nanotube peuvent ensuite être projetées sur un même plan. On en déduit alors le diagramme de la densité d'états du nanotube. D'après [48]. 8

Fig. 2.1. Microscopie électronique haute résolution des NPs de nickel de référence (d'après [24]) et leur distribution de taille (d'après [23]). 14

Fig. 2.2. A gauche : représentation schématique de la macromolécule dont le noyau (en vert foncé) est un anion Keggin $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ et la capsule (en gris) un oxyde métallique paramagnétique contenant 72 atomes de molybdène (intersection des barres grises) et 36 atomes de fer (sphères jaunes). A droite : l'image du dessus fait ressortir les configurations bipyramidales de la cage : à base carrée pour le fer (en jaune) et le MoO_6 (en bleu foncé) ; à base pentagonale pour le MoO_7 (en turquoise). Illustrations tirées de **[2]** et **[3]**. 15

Fig. 2.3. Apparence physique des cristaux. Les barres d'échelle représentent 1mm. 20

Fig. 2.4. Spectres d'absorbance UV-Visible pour nos particules d'oxyde de FeMo dispersées dans du méthanol (courbe inférieure) et pour celles synthétisées par Müller et al. [2] (courbe supérieure). 21

Fig. 2.5. Spectres Raman obtenus au moyen d'une excitation à 1064 nm, sur nos cristaux bruts FeMo 10A, 10B et 12B, et par Müller et al. [2] sur leurs cristaux. Les caractéristiques du spectroscope que nous avons utilisés sont reprises dans l'annexe 6.2.Annexe A :..... 22

Fig. 2.6. Courbes de diffraction des rayons X aux grands angles des cristaux de FeMo10B, en 2θ et en d. 24

Fig. 2.7. Courbe de diffraction des rayons X aux petits angles des cristaux de FeMo10B. 24

Fig. 2.8. Clichés MET basse résolution des NPs de FeMo dispersées à partir d'une solution de HCl (pH≈2). La barre d'échelle représente 10 nm. Les caractéristiques du MET sont reprises dans l'annexe 6.2.Annexe A :. 25

Fig. 2.9. Spectre Mössbauer des particules FeMo10B. Les paramètres d'ajustement des courbes sont caractéristiques des groupements $Fe^{III}O_6$. 26

Fig. 2.10. Principe de la méthode de synthèse en deux parties des nanocristaux métalliques. D'après [11]..... 28

Fig. 2.11. Système de synthèse utilisé pour l'étape 2 de la synthèse des nanocristaux de fer..... 30

Fig. 2.12. Courbe empirique de la montée en température d'environ 20 mL de solution dans le chauffe-ballon. 31

Fig. 2.13. Spectre FT-IR du complexe de Fe-oléate que nous avons synthétisé (au-dessus, en bleu) et de celui synthétisé par J. Park et al. (en dessous, en rouge, d'après [11]). Les courbes ont été décalées pour plus de lisibilité. 32

Fig. 2.14. Image MET et diffractogramme électronique des nanocristaux de fer que nous avons synthétisés (barre d'échelle : 100 nm ; 10 nm pour l'encart). 33

Fig. 2.15. Images MET des nanoparticules de fer, synthétisées avec (a) 0%, (b) 100%, (c) 200% d'acide oléique. Sur le cliché (c), on peut observer plusieurs NPs superposées. Les barres d'échelle représentent 10 nm. 34

Fig. 2.16. Diffractogramme électronique des nanocristaux de fer synthétisés avec 200% d'acide oléique. 35

Fig. 2.17. Images MET des nanoparticules de fer, synthétisées avec (a) 1-hexadécène ($T_{éb}$ = 274°C) et (b) 1-octadécène ($T_{éb}$ = 317°C). Barres d'échelle = 10 nm. 35

Fig. 2.18. Synthèse des NPs de Ni par décomposition thermique des complexes de Ni-oleylamine. D'après [20] 37

Fig. 2.19. Image MET et diffractogramme électronique des nanoparticules de nickel. Barre d'échelle = 10 nm. 38

Fig. 2.20. Image MET des nanoparticules de fer produites à partir de $Fe(acac)_2$ (à gauche) ou de $Co(acac)_2$ (à droite). Barre d'échelle = 10 nm. 39

Fig. 3.1. Membrane perforée en SiO_2 (SPI Supplies®). Source : www.2spi.com. 43

Fig. 3.2. Allure des substrats et densité surfacique des particules après chaque étape de nettoyage. Les solutions nettoyantes utilisées sont les suivantes : (i) acétone, (ii) éthanol, (iii) SC1 2 min., (iv) SC1 5 min., (v) SC2 2 min., (vi) SC2 5 min. 45

Fig. 3.3. Images AFM (5 µm × 5 µm) de dépôts de NPs de Fe à différentes concentrations, ainsi que la couleur des solutions déposées. La densité de NPs en (d) est dix fois plus élevée que celle en (e). 50

Fig. 3.4. Images AFM (5 µm × 5 µm) de dépôts de NPs de Ni à différentes concentrations, celle en (a) étant environ dix fois plus grande que celle en (b) 51

Fig. 3.5. Images AFM (5 µm × 5 µm) de dépôts de solutions de FeMo-acide à différentes concentrations, celle en (a) étant environ deux fois plus grande que celle en (b). 52

Fig. 3.6. Clichés MET des NPs de FeMo dispersées dans du HCl (pH≈2), la concentration de NPs étant environ dix fois plus élevée pour le cliché de droite. La barre d'échelle représente 10 nm. 53

Fig. 3.7. Image AFM (5 µm × 5 µm) d'un dépôt de solution de $Ni_{réf}$-méthanol. 53

Fig. 3.8. Dépôts de NPs de FeMo préalablement dispersées dans de l'hexane (à gauche) et dans du toluène (à droite). Les grosses particules ont une taille de l'ordre de 7 nm. Les petites une taille de l'ordre de 2 nm. 54

Fig. 3.9. Histogrammes de la distribution de hauteur des rugosités constituant le substrat vierge, pour trois substrats issus de la même galette de SiO_2/Si. 56

Fig. 3.10. Histogramme de distribution des tailles de différents dépôts de NPs sur des substrats de SiO_2, ajustées par des courbes de distribution log-normales (gaussienne dans le cas (b)). Les

suspensions ayant servi aux dépôts sont : (a) $Ni_{réf}$-méthanol, (b) Fe-hexane, (c) Ni-toluène, (d) FeMo-méthanol, (e) FeMo-acide, (f) FeMo-H_2O. 57

Fig. 4.1. Représentation schématique du système CVD utilisé pour la croissance des NTCs..... 62

Fig. 4.2. Protocole de synthèse standard utilisé pour la croissance des NTCs par CVD. 64

Fig. 4.3. Images AFM (5 μm × 5 μm) des substrats sur lesquels ont été déposées des NPs à partir de différentes suspensions : (a) $Ni_{réf}$-méthanol, (b) Fe-hexane, (c) Ni-toluène, avant et après CVD d'une heure (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min), sans prétraitement H_2. Images MEB à échelle plus large (5000×, la largeur d'une image correspond à 24 μm). 67

Fig. 4.4. Images AFM (5 μm × 5 μm) des substrats sur lesquels ont été déposées des NPs à partir de différentes suspensions : (a) FeMo-méthanol, (b) FeMo-acide, (c) FeMo-H_20, avant et après CVD d'une heure (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min), sans prétraitement H_2. Images MEB à échelle plus large (5000×, la largeur d'une image correspond à 24 μm). 68

Fig. 4.5. Images MEB des substrats sur lesquels ont été déposées des NPs à partir de différentes suspensions : (a) FeMo-méthanol (2500×, largeur de l'image : 48 μm), (b) FeMo-acide (2500×, largeur de l'image : 48 μm), (c) FeMo-H_2O (1000×, largeur de l'image : 120 μm), après CVD d'une heure (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min), sans prétraitement H_2. 69

Fig. 4.6. Histogramme de distribution des diamètres NPs ainsi que des NTCs synthétisés à partir de celles-ci (ajustements lognormaux). Les suspensions ayant servi aux dépôts sont : (a) Fe-hexane et (b) FeMo-méthanol. 71

Fig. 4.7. Histogramme de distribution des diamètres NPs ainsi que des NTCs synthétisés à partir de celles-ci (ajustements lognormaux). Les suspensions ayant servi aux dépôts sont : (c) FeMo-acide et (d) FeMo-H_2O. 72

Fig. 4.8. Images AFM (5 μm × 5 μm) des substrats sur lesquels ont été déposées des NPs à partir de suspensions mixtes de (a) Ni:Fe (1:3), (b) Ni:Fe (3:1), (c) Ni:FeMo (1:3), (d) Ni:FeMo (3:1), avant et après CVD d'une heure (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min), sans prétraitement H_2. Images MEB à échelle plus large : (a) et (c) : 5000× (largeur d'image = 24 μm), (b) : 2500× (largeur d'image = 48 μm), (d) : 1000× (largeur d'image = 120 μm). 74

Fig. 4.9. Image MEB des NTCs produits à partir du mélange Ni:Fe (1:3), par CVD d'une heure (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min), sans prétraitement H_2. Le grossissement est de 400× (largeur de l'image : 300 μm). 75

Fig. 4.10. Images AFM (5 μm × 5 μm) des substrats sur lesquels ont été déposées des NPs à partir d'une suspension de FeMo-méthanol, avant et après CVD d'une heure (H_2 0,6 L/min +

CH_4 1,2 L/min), (a) sans et (b) avec prétraitement H_2 pendant 10 minutes. Images MEB à échelle plus large (5000×, la largeur d'une image correspond à 24 µm). 77

Fig. 4.11. Images AFM (5 µm × 5 µm) des substrats après synthèse CVD sans (dessus) et avec (dessous) traitement hydrogène de 10 min. Echelle de niveaux de gris sur 3 nm. 77

Fig. 4.12. Images AFM (5µm × 5µm) des substrats sur lesquels ont été déposées des NPs à partir d'une suspension de FeMo-méthanol, avant et après CVD (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min) durant (a) 2 min, (b) 6 min, (c) 20 min et (d) 60 min, sans prétraitement H_2. Images MEB à échelle plus large : (a) et (b) : 5000× (largeur image = 24 µm), (c) : 20000× (largeur image = 6 µm) 79

Fig. 5.1. Illustration schématique d'un spectre de diffusion de la lumière. 83

Fig. 5.2. Densité d'état d'un NTC zigzag (10,0) semi-conducteur (traits pleins). La densité d'états du graphène est tracée en pointillés. D'après [63]. 85

Fig. 5.3. Diagramme de Kataura. Des énergies d'excitation Raman utilisées couramment sont repérées par des lignes horizontales. La bande verticale jaune représente la distribution en diamètre des NTCs d'un échantillon. 86

Fig. 5.4. Spectres Raman typiques à 541,5 nm et 641,7 nm d'un échantillon macroscopique de NTCs monofeuillets synthétisés par arc électrique. D'après [62] 87

Fig. 5.5. Illustration des modes vibrationnels RBM (à gauche) et TM (à droite) des NTCs en spectroscopie Raman. D'après [62]. 88

Fig. 5.6. Réponse Raman typique de NTCs métalliques en faisceaux. La flèche pointe la composante BWF. D'après [62]. 89

Fig. 5.7. Points expérimentaux traduisant la dépendance de la position de la bande G⁻ avec le diamètre des NTCs monofeuillets semi-conducteurs individuels. Un ajustement révèle une dépendance suivant la loi : $\omega_{G^-} = 1592 - 41,1d^{-1,4}$. D'après [57] 90

Fig. 5.8. Spectre Raman (514,5 nm) d'un échantillon macroscopique de NTCs multifeuillets. D'après [59] 90

Fig. 5.9. Image METBR des NTCs synthétisés à partir des NPs de $Ni_{réf}$ sur une grille de SiO_2. Avec une défocalisation et un diamètre de faisceau adéquats, les NTCs peuvent être rendus visibles à des grossissements aussi faibles que 150×. 92

Fig. 5.10. Image MET de NTCs synthétisés à partir des NPs de $Ni_{réf}$. L'incurvation de la partie encadrée du NTC peut être inversée en y focalisant le faisceau d'électrons. 94

Fig. 5.11. Image MET de NTCs synthétisés à partir des NPs de $Ni_{réf.}$. On y observe un faisceau de tubes suspendu sur une très grande distance. Le cliché de droite montre l'extrémité droite du fagot. 94

Fig. 5.12. Image MET de NTCs synthétisés à partir des NPs de Fe. Des boucles ou des extrémités de NTCs pendant au-dessus du vide peuvent être trouvées. 94

Fig. 5.13. Image MET de NTCs synthétisés à partir des NPs de FeMo (à gauche) ou de Fe (à droite). On y découvre des structures étranges formées lors de la croissance des NTCs. 95

Fig. 5.14. Image MET de NTCs synthétisés à partir des NPs de $Ni_{réf.}$. On y observe un arrangement annulaire d'un faisceau de NTCs. 96

Fig. 5.15. Spectre Raman à 514,5 nm d'une grille de SiO_2 vierge. Les conditions d'observation sont les mêmes que celles utilisées pour les NTCs. Les bandes observées sont dues à la fluorescence de l'objectif (×100) utilisé. 98

Fig. 5.16. Images METBR (100 nm × 100 nm) et spectres Raman (λ_{laser} = 514,5 nm) des NTCs de la catégorie 1. Le catalyseur utilisé ainsi qu'une estimation du diamètre apparent du NTC au MET sont indiqués sur la gauche. 98

Fig. 5.17. Images METBR (100 nm × 100 nm) et spectres Raman à 514,5 nm des NTCs de la catégorie 2. Le catalyseur utilisé ainsi qu'une estimation du diamètre apparent du NTC au MET sont indiqués sur la gauche. 100

Fig. 5.18. Images METBR (100 nm × 100 nm) et spectres Raman à 514,5 nm des NTCs de la catégorie 3. Le catalyseur utilisé ainsi qu'une estimation du diamètre apparent du NTC au MET sont indiqués sur la gauche. 101

Fig. 5.19. Images METBR (100 nm × 100 nm) et spectres Raman à 514,5 nm des NTCs de la catégorie 4. Le catalyseur utilisé ainsi qu'une estimation du diamètre apparent du NTC au MET sont indiqués sur la gauche. 103

Fig. 5.20. Image METBR (100 nm × 100 nm) et spectre Raman à 514,5 nm du NTC de la catégorie 5. Le catalyseur utilisé ainsi qu'une estimation du diamètre apparent du NTC au MET sont indiqués sur la gauche. 104

Fig. 6.1. Spectre de transmission IR pour les particules d'oxyde de FeMo. 120

Liste des abréviations

BWF	Breit-Wigner-Fano
BVK	Born-Von Karman
DRX (XRD)	Diffraction des rayons X (X-ray diffraction)
DVC (CVD)	Déposition de vapeur chimique (chemical vapor deposition)
LMH	Largeur à mi-hauteur
MEB (SEM)	Microscopie électronique à balayage (scanning electron microscopy)
MET (TEM)	Microscopie électronique en transmission (transmission electron microscopy)
METBR/HR	MET basse résolution / haute résolution
MFA (AFM)	Microscopie à force atomique (atomic force microscopy)
NC	Nanocristal
NP	Nanoparticule
NP de FeMo	NP d'oxyde de fer-molybdène (décrite à la section 2.3)
NP de Fe	NP d'oxyde de fer (décrite à la section 2.4)
NP de Ni	NP d'oxyde de nickel (décrite à la section 2.5)
NTC (CNT)	Nanotube de carbone (carbon nanotube)
RBM	Radial breathing mode (mode de respiration radiale)
rpm/rps	Rotations (tours) par minute / par seconde
TM	Tangential mode (mode tangentiel)
UP	Ultra pur (eau UP = eau filtrée par système Milli-Q®)

Liste des annexes

Annexe A : Appareillage utilisé 117

Annexe B : Diffusion dynamique de la lumière sur les NPs de FeMo 118

Annexe C : Spectre d'absorption IR des NPs de FeMo 120

Chapitre 1. Introduction

Depuis une dizaine d'années, on observe un essor considérable des nanotechnologies dans de nombreux domaines : chimie, physique, biologie, mécanique, matériaux,... Parmi les nanostructures étudiées, les nanotubes de carbone (NTCs) présentent des possibilités intéressantes en science et technologies. Ils n'ont été mis en évidence que très récemment par Iijima, qui en fit la découverte en 1991 [45]. Depuis lors, leur popularité et l'intérêt des chercheurs à leur égard n'a cessé de croître.

Les NTCs tirent leur popularité de leurs propriétés physiques remarquables. D'un point de vue mécanique, les NTCs sont très résistants et très légers. Leur module de Young est de l'ordre du TPa, soit une valeur 5 fois plus élevée que pour l'acier, alors que les NTCs sont 6 fois moins denses (1,3 g/cm^3). De plus, les NTCs sont extrêmement flexibles, grâce à la capacité des atomes de carbone à adapter leur hybridation. D'un point de vue électrique, un NTC peut être soit métallique, soit semi-conducteur, selon sa structure atomique. L'environnement, les déformations et les défauts dans le NTC peuvent également modifier les propriétés électroniques du tube, mais nous n'aborderons pas ces points ici. La mobilité des porteurs de charge dans les NTCs métalliques peuvent atteindre des valeurs 70 fois plus élevées que les semi-conducteurs en Si utilisés dans les circuits électroniques (NTC : 100000 cm^2/Vs, Si : 1500 cm^2/Vs) [35]. La densité de courant supportée (~10^9 A/cm^2) est plus de mille fois supérieure à celle du cuivre. En outre, les NTCs sont stables chimiquement, ils peuvent être fonctionnalisés et dopés, et ils sont biocompatibles.

Ce sont des tubes extrêmement longs (jusqu'au cm) dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. La structure est constituée uniquement d'atomes de carbone. Leur caractère unidimensionnel, combiné aux propriétés du carbone, leur confère des propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. Les recherches actuelles visent à comprendre l'origine de ces propriétés et à contrôler leur structure, afin de pouvoir les étudier ou les intégrer dans des applications.

Les deux sections suivantes constituent une mise en contexte du sujet d'étude et reprennent les outils essentiels à sa compréhension. Nous exposons ensuite nos objectifs de recherche.

1.1. Propriétés des nanotubes de carbone

Cette section a pour objet de servir d'introduction au monde des nanotubes de carbone. Nous y aborderons les points essentiels à connaître : description d'un point de vue atomique, propriétés cristallographiques, mécaniques, électroniques, dernières avancées technologiques,... Il ne s'agit pas d'un état de l'art exhaustif, mais plutôt d'une mise en contexte.

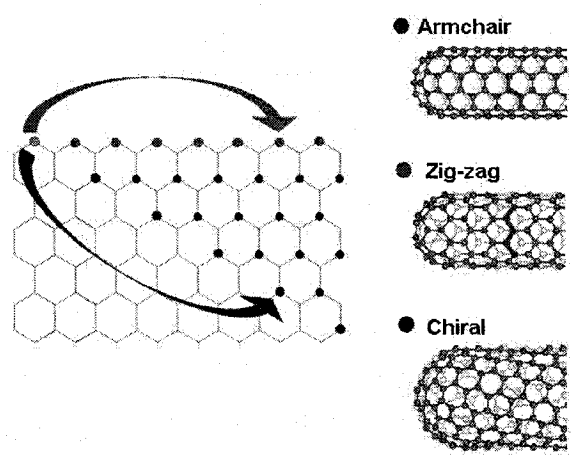


Fig. 1.1. Illustration schématique de la structure atomique d'un nanotube de carbone, que l'on compare à l'enroulement d'un feuillet de graphène. On distingue deux types d'enroulements, donc deux catégories de NTCs : (a) et (b) les achiraux (respectivement « armchair » et « zigzag ») et (c) les chiraux. D'après [65].

La versatilité d'hybridation des atomes de carbone rend possible la formation de nombreuses structures différentes [34]. Celles-ci peuvent prendre une forme 3D (diamant), 2D (graphène), 1D (nanotube) ou 0D (fullerène). L'entité qui nous intéresse, le nanotube de carbone (NTC), a un diamètre de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre du micromètre, voire même du millimètre. Il peut être vu comme un feuillet

de graphène replié sur lui-même et fermé à ses extrémités par deux demi-fullerènes (Fig. 1.1). On distingue deux types de repliements : ceux présentant une certaine hélicité, qui donne lieu aux nanotubes dits *chiraux* et ceux n'en présentant pas (i.e. leur structure vue dans un miroir est la même que l'originale), qui donnent lieu aux nanotubes dits *achiraux*.

En plus de posséder une variété de structures moléculaires, les NTCs peuvent posséder plusieurs parois (on parle de NTCs multiparois ou multifeuillets), ou s'arranger en faisceaux de plusieurs tubes (Fig. 1.2). Au sein d'une même paroi, les interactions C-C sont fortes (liaisons covalentes de longueur 0,14 nm). Les interactions inter-parois, ou entre tubes d'un faisceau, sont faibles de type Van der Waals (la distance entre deux parois est d'environ 0,34 nm) [42].

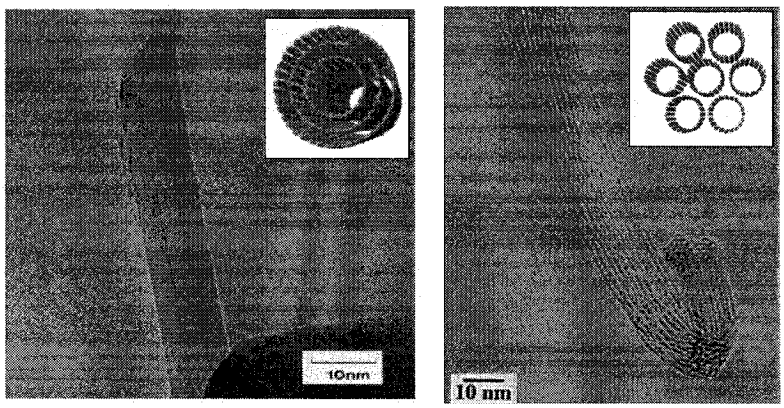


Fig. 1.2. Images MET haute résolution d'un NTC multifeuillets (à gauche) et d'un faisceau de NTCs (à droite). Une modélisation de la structure atomique correspondante est donnée en encart. D'après [43], [42] et [44].

La synthèse des nanotubes de carbone peut se faire de différentes façons, que l'on classe en deux catégories : (i) les procédés à haute température ($T > 3000°C$), où la synthèse se fait par sublimation d'une cible de carbone et recondensation sous forme structurée ; (ii) les procédés à moyenne température ($500°C < T < 1200°C$), où la synthèse se fait par décomposition catalytique d'un précurseur carboné gazeux. Dans la catégorie (i), on retrouve la croissance par arc électrique (sublimation d'une cible de carbone anodique par un arc électrique) et la croissance par vaporisation laser (une

impulsion laser de haute énergie vaporise une partie de la surface de la cible en carbone) (Fig. 1.3). Une croissance catalysée peut être effectuée par intégration de métal dans la cible (quelques pourcents). Dans la catégorie (ii), la méthode la plus utilisée est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Elle nécessite l'usage de catalyseurs métalliques se présentant généralement sous la forme de nanoparticules ou d'un film mince, déposés sur un substrat. Les substrats sont placés dans un four en présence de précurseurs carbonés gazeux, qui se décomposent de façon catalytique à la température de synthèse. Le système CVD peut éventuellement être modifié, par exemple par ajout d'un filament chaud ou d'un système micro-ondes, pour générer un plasma qui va favoriser la croissance (PECVD) (Fig. 1.3). À ce jour, la CVD est la seule méthode capable de produire efficacement et directement des NTCs monofeuillets individuels [23].

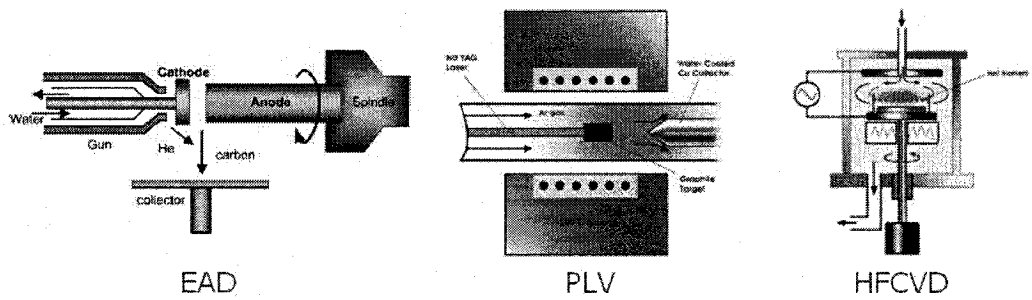


Fig. 1.3. Représentation schématique de trois types de réacteurs pour la synthèse de NTCs. De gauche à droite : système de synthèse par arc électrique (AED), par vaporisation par laser pulsé (PLV) et par CVD assistée par plasma et filament chaud (PEHFCVD). D'après [42].

Le mécanisme de croissance des NTCs à partir de NPs catalytiques recèle encore aujourd'hui de nombreuses zones d'ombre. Il existe cependant plusieurs modèles, dont l'un des plus communément admis est celui proposé par Baker *et al.* [37]. Des atomes et assemblages d'atomes de carbone sont produits et entrent en contact avec les NPs métalliques liquides. Là, ils se décomposent puis diffusent vers l'intérieur de la particule. Comme la décomposition est exothermique, on assiste à un gradient de température et de concentration dans le volume de la particule. Le carbone dissout diffuse alors vers une partie moins concentrée en carbone de la particule, où il précipite et contribue à la croissance d'un nanotube par extrusion. Il est généralement admis que cette diffusion constitue l'étape limitante du processus.

Dans le cadre de la croissance à partir de NPs déposées sur un substrat, deux mécanismes de croissance peuvent être distingués : par le pied, où la particule demeure sur le substrat pendant la croissance, ou par la tête, où la particule est repoussée du substrat et continue à s'élever au cours de la croissance [42]. L'adhérence de la NP au substrat est le facteur principal qui va déterminer le type de croissance.

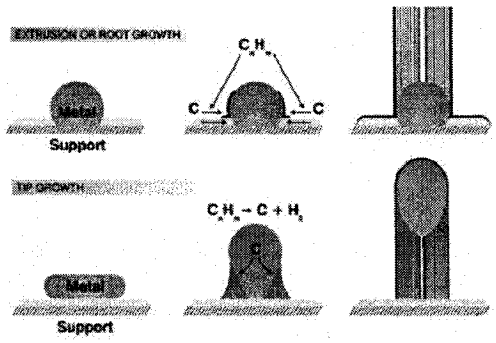


Fig. 1.4. Illustration de deux types de mécanisme de croissance des NTCs : par le pied (au dessus) et par la tête (en dessous). D'après [42].

Nous allons maintenant regarder d'où proviennent les propriétés électroniques uniques des nanotubes. Pour ce faire, nous repartons de la modélisation d'un nanotube par une feuille de graphène repliée sur elle-même. Au sein d'une telle feuille, on peut définir la maille élémentaire par les vecteurs de base $\boldsymbol{a}_1$ et $\boldsymbol{a}_2$ (Fig. 1.5). Tout point du réseau peut donc être repéré par le vecteur

$$\boldsymbol{C}_h = n\,\boldsymbol{a}_1 + m\,\boldsymbol{a}_2, \tag{1.1}$$

où n et m sont deux entiers, appelés indices de Hamada. Si on enroule le plan de graphène de la Fig. 1.5 de façon à ramener un point (n,m) sur le point (0,0), on obtient un cylindre de circonférence C_h, encore baptisé *nanotube* (n,m). Les indices vérifient la relation $0 \leqslant m \leqslant n$, la symétrie du système rendant les autres valeurs de n et m redondantes. L'angle entre $\boldsymbol{a}_1$ et $\boldsymbol{C}_h$ est appelé *angle de chiralité*. Il est donc compris entre 0° et 30° ; il vaut 0° pour un NTC *zigzag* et 30° pour un NTC *armchair*. On calcule que

$$d = C_h / \pi \qquad \text{et} \qquad \theta = \arctan \frac{m\sqrt{3}}{2n+m}, \tag{1.2}$$

où d est le diamètre du NTC.

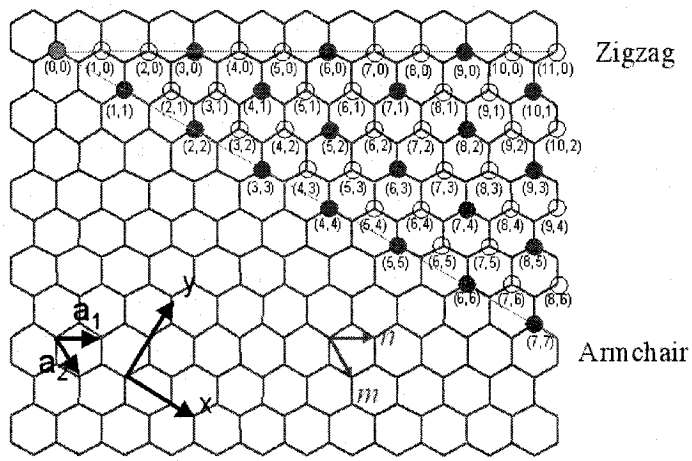


Fig. 1.5. Représentation schématique d'une feuille de graphène. Les indices (n,m) des NTCs sont indiqués. Les cercles pleins correspondent aux NTCs métalliques, les cercles vides aux NTCs semi-conducteurs. La maille élémentaire est sous-tendue par les vecteurs de base $\boldsymbol{a}_1$ et $\boldsymbol{a}_2$.

La condition de Born-Von Karman (BVK) sur la périodicité dans la première zone de Brillouin implique que

$$\boldsymbol{C}_h.\boldsymbol{k} = 2\pi q, \tag{1.3}$$

où q est un entier, et où $\boldsymbol{k} = k_1\,\boldsymbol{b}_1 + k_2\,\boldsymbol{b}_2$ est un vecteur d'onde du réseau réciproque, $\boldsymbol{b}_1$ et $\boldsymbol{b}_2$ étant les vecteurs de base du réseau réciproque. Cela signifie que les valeurs de k sont quantifiées à cause du diamètre fini du NTC (C_h fini impose k discret).

Les mailles du réseau réciproque de la feuille de graphène ont une forme hexagonale. Si l'on trace les bandes d'énergie 2D de la maille élémentaire, on constate que la feuille de graphène est métallique, grâce à six points de contact K entre la bande

de valence et la bande de conduction (Fig. 1.6) [48]. La faible densité d'état rend cependant la conductivité très mauvaise.

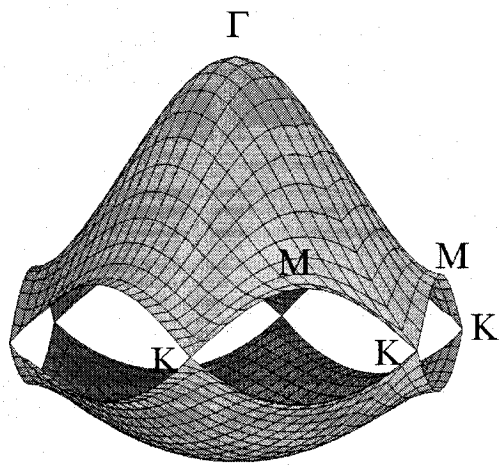


Fig. 1.6. Bandes de valence (surface inférieure) et de conduction (surface supérieure) d'une feuille de graphène. La conductivité est assurée grâce à la dégénérescence des points K. D'après [60].

La condition de BVK peut encore s'écrire : $n\ k_1 + m\ k_2 = 2\pi q$, ce qui est l'équation générique de droites distinctes définies chacune par une valeur de q. Les bandes d'énergie permises pour les NTCs seront donc celles du graphène, restreintes par la condition de BVK. Les bandes d'énergie du NTC sont donc définies par les courbes résultant de l'intersection des plans verticaux avec les surfaces d'énergie du graphène (Fig. 1.7). On vérifie facilement que ces courbes passent par les points K si la relation $n - m = 3q$ est vérifiée. Dès lors, un NTC sera métallique si ses indices vérifient la relation $n - m = 3q$, et il sera semi-conducteur sinon.

La densité d'états des NTCs présente des pics à certaines énergies, appelés *singularités de Van Hove* (Fig. 1.7c). La position de ces pics est caractéristique de la structure atomique du nanotube étudié. Ainsi, en repérant expérimentalement les transitions électroniques d'un nanotube, on peut en déduire des informations sur ses propriétés. Par exemple, on peut retrouver le diamètre d'un tube en utilisant un *diagramme de Kataura* [49], qui donne les énergies de transition permises en fonction du diamètre du tube. Nous reviendrons plus en détails sur ces concepts au cours du chapitre Chapitre 5.

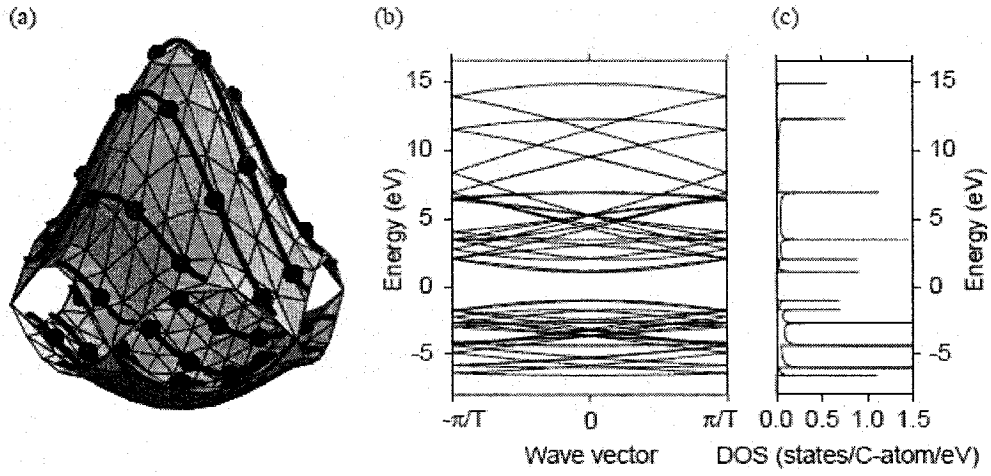


Fig. 1.7. Surfaces d'énergie constante calculées pour les bandes de valence et de conduction d'une feuille de graphène dans la première zone de Brillouin en utilisant un modèle de liaisons fortes au premier voisin pour les bandes π [63]. Les courbes pleines représentent les énergies permises pour un nanotube (4,2) [64]. Les bandes d'énergie du nanotube peuvent ensuite être projetées sur un même plan. On en déduit alors le diagramme de la densité d'états du nanotube. D'après [48].

Bien que la connaissance des propriétés des nanotubes de carbone soit encore loin d'être complète, leur gigantesque potentiel dans de nombreux domaines est déjà pressenti. La limite est essentiellement technologique, mais des applications ont déjà pu être commercialisées, comme par exemple des pointes AFM, ou encore, dans un domaine plus exotique, des cadres de vélo ou des cannes de golf renforcés par des composites à base de nanotubes. D'autres applications en sont toujours au stade du développement en laboratoire mais la recherche avance à grands pas. A titre d'exemple, en août 2005, la compagnie General Electrics a annoncé la fabrication d'une diode à base de NTC opérant à la limite théorique (i.e. la meilleure performance théoriquement possible) [38]. En septembre 2005, le laboratoire national Lawrence Livermore (USA) a démontré qu'une ignition au moyen d'une lampe flash conventionnelle (quelques W/cm^2) pouvait être obtenue en plaçant une couche de fer enrichie avec 29% de NTCs monofeuillets sur du PETN (explosif) [39].

1.2. Objectifs et structuration de l'étude

L'objectif du présent mémoire est de mettre en place une méthode simple, rapide et systématique qui permette d'explorer les propriétés intrinsèques d'un même nanotube de carbone individuel par différentes techniques d'analyse.

Afin d'atteindre cet objectif, nous devrons procéder en plusieurs étapes :

- la synthèse de nanoparticules catalytiques monodisperses afin de pouvoir contrôler la taille des nanotubes produits ;
- le dépôt de ces nanoparticules sur des substrats afin qu'elles soient suffisamment espacées pour générer des nanotubes individuels ;
- la croissance des tubes par CVD, dont les paramètres devront rendre possible l'obtention de tubes suspendus sur de grandes distances (~µm) ;
- le développement d'une méthode non destructive de repérage des tubes;
- la démonstration de la validité de la méthode, en étudiant un même nanotube isolé par différentes techniques d'investigation (MET, spectroscopie Raman).

Notre travail commencera, au chapitre Chapitre 2, par l'étude de la production de nanoparticules métalliques monodisperses, qui serviront de catalyseurs pour la synthèse des nanotubes de carbone. Différents types de nanoparticules seront produits, à partir de métaux divers (essentiellement Ni, Fe, Fe-Mo). Plusieurs techniques seront utilisées pour leur caractérisation (composition, structure, taille).

Le chapitre Chapitre 3 sera consacré à l'étude de l'influence des paramètres de dépôt de ces nanoparticules sur les substrats de SiO_2 qui serviront à la synthèse des nanotubes de carbone. Ces dépôts nécessitent la solubilisation des nanoparticules dans différents solvants. Ceux-ci présentent des affinités différentes avec les particules, ce qui sera étudié. Enfin, la distribution de taille des nanoparticules après dépôt sera examinée.

Le chapitre Chapitre 4 se concentre sur la croissance des nanotubes de carbone. La méthode de synthèse y sera exposée. Le rendement des croissances (densité et longueur des tubes produits) en fonction des différentes nanoparticules catalytiques sera étudié, de même que le diamètre des nanotubes obtenus, qui sera comparé à celui des nanoparticules initiales. Les résultats de croissances à partir de dépôts mixtes seront exposés. Nous étudierons également l'influence d'un prétraitement hydrogène lors de la synthèse, ainsi que la cinétique de croissance. Les techniques d'investigation utilisées seront la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique.

Le chapitre Chapitre 5 propose une méthode originale, simple et rapide pour la synthèse et le repérage de nanotubes de carbone isolés et suspendus sur des distances de l'ordre du micromètre. Une étude préliminaire par microscopie électronique en transmission et spectroscopie micro-Raman de nanotubes repérés au moyen de cette méthode sera présentée.

Chapitre 2. Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques

2.1. Introduction

La découverte de propriétés exclusives aux composés nanométriques a poussé le développement de nouvelles méthodes de synthèse plus efficaces et plus sélectives. Des efforts considérables ont été réalisés ces dernières années, entre autres pour synthétiser des nanoparticules monodisperses contenant des métaux de transition, et de les utiliser dans la création de structures par auto-assemblage. L'une des applications majeures de cette technologie est la génération de matrices de nanoparticules magnétiques pour le stockage de données. Dans notre cas, la propriété qui nous importe le plus est la monodispersité des nanocristaux. En effet, nous voudrions observer comment le diamètre des nanotubes de carbone est influencé par la monodispersité des catalyseurs métalliques utilisés pour leur croissance.

Après revue de la littérature, on constate qu'il existe de nombreuses méthodes pour synthétiser des nanoparticules (NPs) métalliques. Nous avons sélectionné celles qui semblaient les plus prometteuses pour la synthèse de nanotubes de carbone (NTCs). Afin d'être sélectionnées, les méthodes devaient produire des particules :

- à base de métaux qui ont fait leurs preuves dans la synthèse de NTCs, à savoir principalement les métaux de transition (Fe, Ni, Co, Mo,...),

- fortement monodisperses (variation de taille $< 5\%$),

- faciles à produire : ne nécessitant pas d'atmosphère contrôlée (i.e. inerte ou sous vide), ni de hautes températures ($> 400°C$),
- impliquant des réactifs et produits peu ou non toxiques,
- d'un coût de synthèse modéré.

Trois méthodes chimiques ont été retenues, qui produisent respectivement des nanoparticules monodisperses de fer-molybdène (2 nm de diamètre), de fer (8 nm) et de nickel (3 nm). Après synthèse, ces NPs sont à l'état oxydé.

Une méthode physique a également été testée au cours des prémices de ce travail. Cette méthode consiste à évaporer sur un substrat d'oxyde de silicium une couche de quelques nanomètres de métal catalytique, puis de bombarder la surface avec des pulses laser. L'énergie conduit à la fusion du film et à la diffusion des particules, qui s'agglomèrent en nanoparticules sphériques. Malheureusement, les NPs formées se sont avérées être beaucoup trop grosses et polydisperses. De manière similaire, la formation de nanoparticules d'argent et d'or a été étudiée par Mitsuo Kawasaki *et al.* [31] ; elles présentent des tailles moyennes de 40 et 60 nm respectivement, avec une largeur à mi-hauteur d'environ 20 nm.

Mécanismes de base

La synthèse des NPs de fer-molybdène se fait par auto-assemblage et constitue un cas particulier qui sera abordé à la section 2.3.

Les synthèses des NPs de fer et de nickel utilisent des principes plus classiques. D'une manière générale, ce type de synthèse consiste à mélanger les réactifs à une température suffisamment basse pour empêcher l'initiation significative de la réaction (germination). Une rampe de température contrôlée permet d'atteindre le seuil critique à partir duquel la sursaturation en réactifs peut être soulagée par une germination soudaine. Commence alors une phase de croissance, pendant laquelle les réactifs viennent s'agréger aux noyaux existants. Il n'y aura pas de nouvelle germination tant que les réactifs sont consommés au moins aussi vite qu'ils sont fournis, ce qui est

contrôlé par la température. La distribution en taille est contrôlée par le court intervalle de temps pendant lequel les noyaux se forment et commencent à croître. L'un des atouts des techniques que nous allons exposer est que, au lieu d'être séparées par un court intervalle de temps, les étapes de germination et de croissance sont séparées par un intervalle de température qui est beaucoup plus contrôlable. D'autres auteurs [22] engendrent cette séparation en utilisant des réactifs qui ne contribuent qu'à une des deux étapes.

L'étape de germination nécessite des surfactants afin d'empêcher les germes de s'agglomérer entre eux. L'étape de croissance nécessite l'apport continu de réactifs tant que l'on veut prolonger la croissance. Au cours de cette étape, les surfactants s'adsorbent de manière réversible sur la surface des NPs, formant une enveloppe dynamique qui stabilise la particule et limite sa croissance. Les surfactants qui possèdent une plus grande adhérence, et ceux qui fournissent un encombrement stérique plus important limitent plus efficacement la croissance et donc favorisent les NPs plus petits. Les surfactants protègent également les NPs contre l'oxydation et définissent la distance inter-particulaire minimum. L'utilisation de certains mélanges surfactants permet d'engendrer des NPs anisotropes (comme par exemple des *nanobarres*) par croissance rapide (i.e. hors équilibre thermodynamique) et sélective des faces cristallographiques [13].

Techniques utilisées pour les caractérisations

Les NPs vont être caractérisées au moyen de différentes techniques : la microscopie optique pour observer l'allure générale des cristaux après synthèse, la spectroscopie IR pour détecter la présence de liaisons caractéristiques des composés formés, la spectroscopie UV-Visible pour la détection de bandes d'absorption qui conduiraient à une exaltation du signal Raman, la spectroscopie Raman pour la détection de pics caractéristiques de la structure des NPs, la diffraction aux rayons X pour l'étude de l'assemblage en réseau des NPs, la microscopie électronique en transmission pour l'étude de la forme et la taille des NPs, la diffraction électronique pour connaître leur composition chimique, la spectroscopie Mössbauer pour étudier

l'environnement électronique des atomes de fer et la diffusion dynamique de la lumière pour sonder la distribution de taille des NPs en suspension.

Ces techniques ne seront pas toutes appliquées à chaque type de nanoparticule. Le but est dans un premier temps de pouvoir comparer les NPs que nous avons synthétisées avec celles synthétisées par les différents auteurs qui ont développé les méthodes.

Les modèles d'appareils et de logiciels utilisés, ainsi que leurs caractéristiques essentielles sont exposés dans les annexes (section 6.2.Annexe A :).

2.2. Nanoparticules de référence

Nous avons choisi comme nanoparticules de référence celles de nickel produites par le groupe de Bruno Chaudret du Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse [24]. Leur diamètre moyen de 4-5 nm est bien adapté à la synthèse de nanotubes de carbone. Cependant, leur distribution en taille est relativement large (Fig. 2.1).

Ces nanoparticules ont servi de catalyseurs lors de l'optimisation des paramètres de synthèse des nanotubes par M. Paillet [23]. Ce sont ces paramètres que nous avons utilisés pour nos croissances de nanotubes (chapitre Chapitre 4). Nous ferons allusion à ces nanoparticules les termes « NPs de nickel de référence », ou encore la notation « $Ni_{réf}$ ».

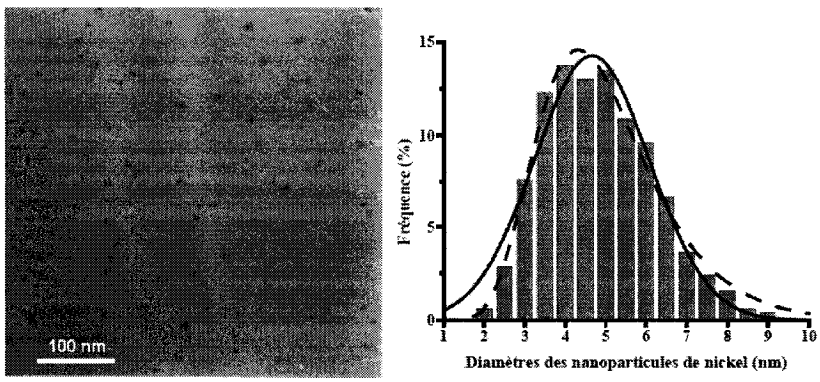


Fig. 2.1. Microscopie électronique haute résolution des NPs de nickel de référence (d'après [24]) et leur distribution de taille (d'après [23]).

2.3. Macromolécules sphériques d'oxyde de FeMo

2.3.1. Littérature

La méthode de synthèse développée par Müller *et al.* [2] permet de générer par auto-assemblage des nanoparticules monodisperses constituées d'un noyau (anion Keggin) entouré d'une capsule sphérique (icosaèdre) d'oxyde de fer-molybdène.

La capsule possède un diamètre interne de 16 Å et est paramagnétique de type $\{Mo_{72}^{VI}Fe_{30}^{III}\}$. Elle sert d'hôte à un groupe Keggin réduit $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ d'un diamètre de 14 Å (Fig. 2.2, image de gauche). Au cours de la cristallisation, cet anion sert de squelette pour la formation progressive de la capsule.

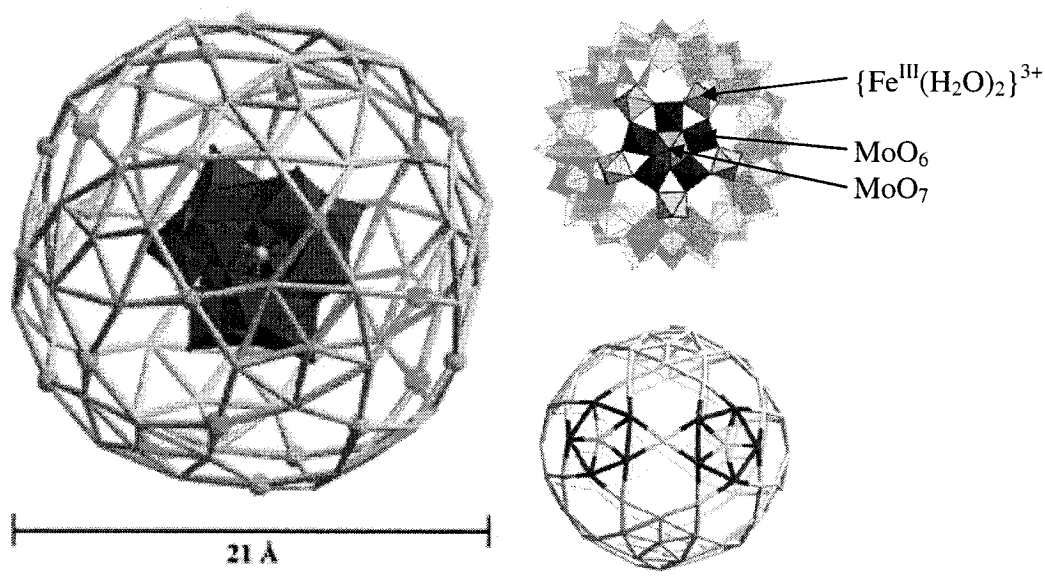


Fig. 2.2. A gauche : représentation schématique de la macromolécule dont le noyau (en vert foncé) est un anion Keggin $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ et la capsule (en gris) un oxyde métallique paramagnétique contenant 72 atomes de molybdène (intersection des barres grises) et 36 atomes de fer (sphères jaunes). A droite : l'image du dessus fait ressortir les configurations bipyramidales de la cage : à base carrée pour le fer (en jaune) et le MoO_6 (en bleu foncé) ; à base pentagonale pour le MoO_7 (en turquoise). Illustrations tirées de [2] et [3].

Afin de pouvoir produire des assemblages ordonnés de nanoparticules bien définies, le groupe de Müller *et al.* a utilisé une approche consistant à construire des particules intrinsèquement monodisperses. L'idée de base était de générer des macromolécules sphériques, en partant du principe géométrique selon lequel il faut un minimum de 12 pentagones pour former une sphère composée uniquement de pentagones et d'hexagones. Les fragments moléculaires pentagonaux utilisés ici sont de type $[Mo(Mo)_5O_{21}]$, avec une bipyramide centrale MoO_7 entourée de cinq octaèdres MoO_6 (Fig. 2.2 droite). Ces structures sont reliées entre elles par des entités $\{Fe^{III}(H_2O)_2\}^{3+}$. La cage contient des ligands acétate CH_3COO bidendate qui pontent des sites de Fe et Mo.

Les macromolécules s'organisent en couches où elles sont reliées à 4 autres par l'intermédiaire de 4 liaisons Fe-O-Fe (réseau plan carré). Chaque capsule possède 30 centres Fe^{III} avec 150 électrons non appariés (S = 150/2 à température ambiante), ce qui fait d'elle la plus forte molécule paramagnétique connue. Chaque noyau réduit peut servir au stockage d'électrons. Les capsules peuvent également être ouvertes puis refermées, le temps d'en changer le contenu [4]. Le Tableau 2.1 ci-dessous, extrait de [2], reprend les propriétés majeures des macromolécules synthétisées.

Tableau 2.1. Caractéristiques des entités constitutives de l'arrangement supramoléculaire $\{Mo_{12}\subset Mo_{72}Fe_{30}\}$. D'après [2].

	Building block (capsule and nucleus)		Interaction characteristics
	capsule (host)	Keggin nucleus (guest)	
imposed Platonic/ Archimedean solids	icosidodecahedron (Fe_{30}) icosahedron ($\{(Mo)Mo_5\}_{12}$)	cuboctahedron (Mo_{12}) rhombicuboctahedron (O_{24})	topological host–guest complementarity
symmetry	icosahedral metal framework (I_h)	tetrahedral (T_d)	
geometrical data	diameter: ca. 2.5 nm		min. O(shell)···O(nucleus) = ca. 2.6 Å
building units	90 octahedra ($Fe^{III}O_4(H_2O)_2$, $Mo^{VI}O_6$) 12 pentagonal bipyramids ($Mo^{VI}O_7$)	1 tetrahedron (P^VO_4) 12 octahedra ($Mo^{VI/V}O_6$)	
electronic transitions [cm^{-1}]	$O \rightarrow Mo^{VI}$ charge transfer: ~ 27000	intervalence charge transfer ($Mo^V \rightarrow Mo^{VI}$): ~ 11 600/ ~ 9500[a]	nucleus –shell charge transfer: ~ 18100
vibrations [cm^{-1}][b]	$\nu(MoO_t)$ (IR): 960	$\nu(O_t)$-breathing(resonance Raman)[c]: 830 ν_{as} (PO_4) (IR): 1068	
redox state[d]	oxidized (72 Mo^{VI} and 30 Fe^{III})	reduced (electron reservoir)	
magnetism	strong paramagnet corresponding to 26 antiferromagnetically coupled Fe^{III} ($S = 5/2$) centers (at RT, $\chi_{mol}T = 114$ emu K mol^{-1})[e]		
nuclei properties [$mm\,s^{-1}$]	^{57}Fe Mössbauer isomer shift/quadrupole splitting (180 K): $\delta = 0.48/\Delta E_Q = 0.70$ (characteristic for $Fe^{III}O_6$)		

[a] Solid, transmission of a film obtained from the pure substance by pressure (10 kbar) between saphir pistils (the electronic spectra of reduced Keggin ions strongly depend on their environment, for example the type of solvent). [b] KBr pellet (the band at 1068 cm^{-1} supports the presence of a Keggin ion[2]). [c] $\lambda_E = 1064$ nm. [d] Potentiometric titration using $Ce(SO_4)_2$. [e] Whereas the susceptibility of discrete $[Mo_{72}Fe_{30}]$ units which exist in the wet crystals (measured directly after filtration) at room temperature corresponds to 30 nearly uncorrelated Fe^{III} centers, due to the linking of the building blocks through four Fe^{III}-O-Fe^{III} bonds (see also ref. [4] for a related problem) the magnetic moment corresponds effectively to only 26 uncorrelated Fe^{III} centers at room temperature.

2.3.2. Synthèse

Deux méthodes de synthèse différentes, décrites dans [2] et reprises ci-dessous, ont été utilisées pour générer des cristaux similaires. La méthode 1 consiste simplement à mélanger du molybdate, du chlorure de fer et de l'acide acétique avec une petite quantité de phosphate en présence d'air. Cela conduit à une réaction en cascade : un ion Keggin est d'abord formé pour ensuite servir de support pour la construction de la capsule. La méthode 2 consiste à insérer directement les ions Keggin dans le mélange sans phosphate, autour desquels viendront se former les capsules. Les synthèses sont effectuées à l'air, à température ambiante.

Méthode 1 (FeMo10)	**Méthode 2 (FeMo12)**
1) Mélanger $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (1.0 g, 5.03 mmol), $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (5.0 g, 20.66 mmol), CH_3COOH (100%, 10 mL) et H_2O (75mL).	1) Mélanger $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (1.0 g, 5.03 mmol), $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (2.0 g, 8.27 mmol), CH_3COOH (100%, 10 mL) et H_2O (75mL).
2) Ajouter $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (0.21 g, 1.35 mmol)	2) Ajouter $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ (0.21 g, 1.35 mmol)
3) Acidifier avec ~3 mL HCl ($\rightarrow$ pH $\approx$ 2)	3) Acidifier avec ~0.5 mL HCl ($\rightarrow$ pH $\approx$ 2)
4) Mélanger, filtrer (pour enlever les déchets non dissous), puis laisser cristalliser 7 jours à l'air, et à température ambiante (20°C).	4) Mélanger, filtrer (pour enlever les déchets non dissous), puis laisser cristalliser 5 jours à l'air, et à température ambiante (20°C).
5) Filtrer (pores de diamètre ~ 1 µm) afin d'extraire les cristaux verts, les rincer à l'eau, puis les laisser sécher. La quantité de cristaux produites est d'environ 0.45 g.	5) Filtrer (pores de diamètre ~ 1 µm) afin d'extraire les cristaux bleus, les rincer à l'eau, puis les laisser sécher. La quantité de cristaux produites est d'environ 0.5 g.

L'homogénéisation des mélanges est assez rapide (quelques minutes) et est effectuée au moyen d'un mélangeur magnétique. La couleur donnée aux cristaux (vert/bleu) est en fait un abus de langage, dans la mesure où il s'agit plutôt de la

couleur de la solution qui recouvre les cristaux non rincés. Leur couleur réelle est plutôt brune. Les cristaux peuvent être dispersés dans un solvant polaire (eau, éthanol, méthanol). En pratique, les deux méthodes peuvent nécessiter un temps plus long pour la cristallisation (2-3 semaines pour la méthode 1 et 1-2 semaines pour la méthode 2). Cela ne pose pas de problème car les solutions ne semblent pas se dégrader pas sur ces échelles de temps. Les échantillons qui ont été synthétisés dans le cadre de la présente étude sont désignés comme suit :

- FeMo10 : synthétisé par la méthode 1, en proportions quadruples et avec un temps de cristallisation de 3 semaines.

- FeMo12 : synthétisé par la méthode 2, en proportions simples et avec un temps de cristallisation de 6 jours.

Lors des synthèses, les cristaux de NPs d'oxyde de fer-molybdène se forment soit en surface (cristaux A), soit dans le fond de la solution (cristaux B). La quantité de cristaux produits dans le fond est toujours supérieure à ceux produits en surface. Nous n'avons pas effectué l'étude des cristaux FeMo12A car la quantité recueillie était extrêmement faible. Cela se justifie dans la mesure où les cristaux A et B sont similaires (les A étant néanmoins probablement moins pur puisqu'exposés à l'air ambiant pendant toute la durée de la cristallisation). En outre, nous cherchons ici à produire des nanoparticules en quantités raisonnables pour la synthèse des nanotubes de carbone.

Nous ferons désormais référence à ces nanoparticules d'oxyde de fer-molybdène par les termes « NPs de FeMo ».

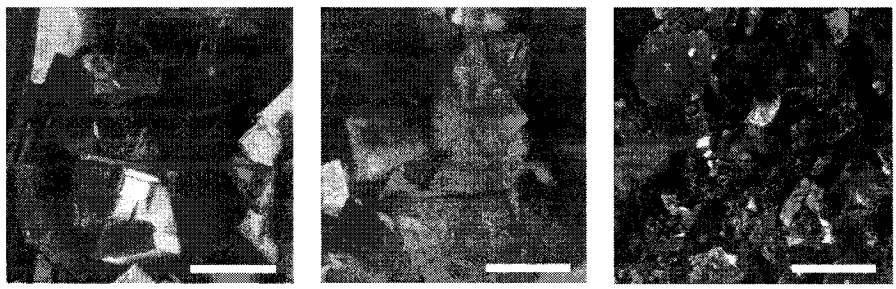
2.3.3. Caractérisation

Apparence physique des cristaux

Une observation par microscope optique des cristaux synthétisés par la méthode 1 nous montre que ceux qui flottent (FeMo10A) et ceux ayant cristallisé dans le fond du bécher (FeMo10B) ont une apparence semblables (Fig. 2.3). Ils apparaissent sous forme

lamellaire à angles droits et ont une teinte brun-noir. L'apparence dorée des photos provient de la source lumineuse (ampoule à incandescence).

Les cristaux produits par la deuxième méthode semblent être moins bien formés (débris, bords irréguliers). Des cristaux d'apparence semblable avaient pu être mis en évidence lors d'une synthèse par la méthode 1, en proportions simples et avec un temps de cristallisation plus court. Il se pourrait que les cristaux synthétisés par la méthode 2 aient eu moins de temps pour se former et soient donc plus petits et plus fragiles (i.e. moins résistants et plus solubles lors de l'étape de rinçage).



FeMo10A FeMo10B FeMo12B

Fig. 2.3. Apparence physique des cristaux. Les barres d'échelle représentent 1mm.

Spectroscopie IR-UV-Vis

Les résultats de spectroscopie IR nous indiquent que les trois composés présentent un pic à 1068 cm^{-1}, caractéristique du groupement PO_4 des ions Keggin, ainsi qu'un pic à 957 cm^{-1}, caractéristique des capsules. Les spectres sont disponibles à l'annexe 6.2.Annexe C :.

Un spectre d'absorption UV-Vis a été réalisé sur les NPs FeMo10B afin de déterminer les conditions de résonance pour les mesures Raman (les longueurs d'onde Raman disponibles sont 488 nm, 514,5 nm, 647,1 nm et 1064 nm). Les deux pics d'absorption sont situés à 645 nm et 787 nm, ce qui serait en faveur de l'utilisation d'une excitation Raman à 641,7 nm (Fig. 2.4).

Müller *et al.* [2] obtiennent un spectre d'absorption sensiblement différent du nôtre. Ils détectent entre autres un pic à 550 nm, qu'ils interprètent comme étant dû à une liaison d'un nouveau type : « transfert d'électron du type *noyau réduit* → *coque oxydée* ». L'idée est que la capsule oxydée s'ajuste parfaitement sur le noyau réduit (la distance la plus courte en un atome d'oxygène du noyau et un de la capsule est de 2,6 Å, distance typique pour une liaison hydrogène), et permettrait donc un transfert de charge, auquel correspondrait une bande d'absorption à 550 nm. La divergence entre notre spectre et celui de Müller *et al.* reste inexpliquée.

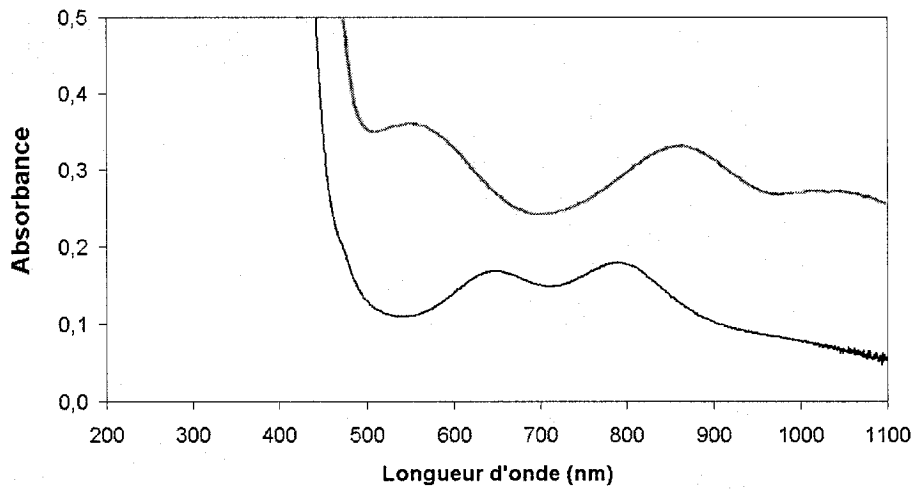


Fig. 2.4. Spectres d'absorbance UV-Visible pour nos particules d'oxyde de FeMo dispersées dans du méthanol (courbe inférieure) et pour celles synthétisées par Müller *et al.* [2] (courbe supérieure).

Spectroscopie Raman des nanoparticules

D'après Müller *et al.* (Tableau 2.1), deux raies Raman sont caractéristiques des assemblages supramoléculaires : l'une, à 960 cm^{-1}, correspond au mode de vibration MoO_t caractéristique des capsules d'oxyde de fer-molybdène et l'autre, à 830 cm^{-1}, correspond au mode de respiration des noyaux Keggin. Ces pics sont retrouvés expérimentalement pour des spectres Raman des nanoparticules FeMo 10A, 10B et 12B (Fig. 2.5). Notez que Müller *et al.* ne font pas de distinction entre les produits issus des

différentes méthodes de synthèse de cristaux. Ils supposent que ces produits sont identiques.

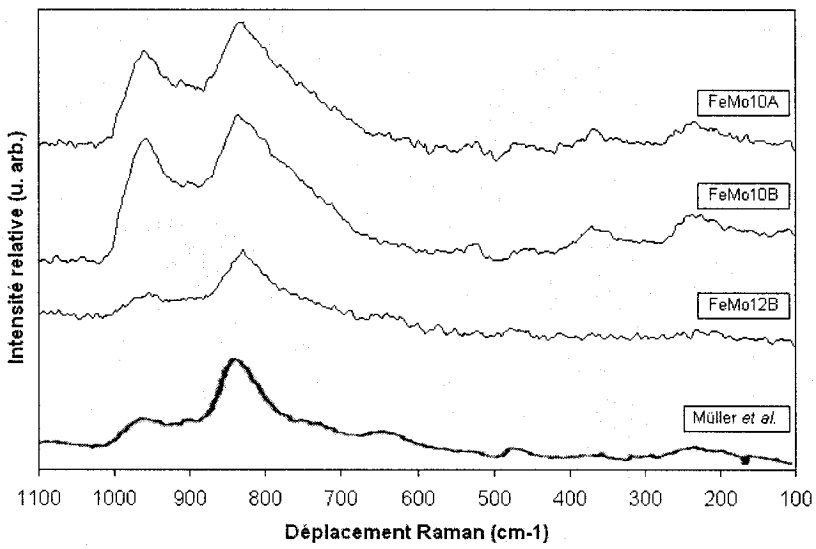


Fig. 2.5. Spectres Raman obtenus au moyen d'une excitation à 1064 nm, sur nos cristaux bruts FeMo 10A, 10B et 12B, et par Müller *et al.* [2] sur leurs cristaux. Les caractéristiques du spectroscope que nous avons utilisés sont reprises dans l'annexe 6.2.Annexe A :.

Les spectres présentent tous les deux pics caractéristiques, mais leur intensité relative diffère selon le cas. Sur les spectres du FeMo10A et du FeMo10B, on constate que l'intensité des deux pics est similaire, tandis que sur le spectre du FeMo12B et celui de Müller *et al.*, l'intensité du pic correspondant aux capsules est plus faible que celle du pic correspondant aux noyaux.

Deux explications peuvent être avancées afin d'expliquer les différences : (i) les cristaux de FeMO10 A et B contiennent des capsules vides et (ii) les cristaux de FeMo12 et ceux de Müller contiennent des noyaux non entourés d'une capsule. Or, comme nous l'avons vu dans le mécanisme de formation des macromolécules, la construction d'une capsule nécessite un noyau. Nous retiendrons donc l'explication (ii), ce qui nous mène à dire que les cristaux FeMo10 A et B (i.e. produits par la méthode 1) sont formés de façon plus complète que les cristaux FeMo12B (produits pas la méthode

2). Cela vient d'ailleurs confirmer nos présomptions faites lors de l'observation directe des cristaux.

Deux spectres Raman ont également été obtenus avec une excitation à 514,5 nm et à 647,1 nm respectivement, venant appuyer nos observations. Ils présentent eux aussi les deux pics caractéristiques des NPs de FeMo, et leurs intensités relatives vont dans le même sens que celles à 1064 nm.

Diffraction des rayons X

Un diagramme de diffraction des rayons X (λ = 1.5418 Å) aux grands angles (2,5°-120°) a été effectué sur les cristaux FeMo10B, écrasés en poudre. La relation entre l'angle d'incidence θ sur les plans réticulaires, l'écart d entre ces derniers et le nombre d'onde q correspondant est donné par la relation de Bragg :

$$d = \frac{2\pi}{q} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}. \qquad (2.1)$$

Les premiers pics visibles se trouvent aux angles (2θ) 4,14° et 4,36°, ce qui correspond à des distances réticulaires de 21,3 Å et 20,3 Å respectivement (Fig. 2.6). Des harmoniques de ces pics[1] n'ont pas pu être trouvées à des angles plus élevés. L'aspect macroscopique des cristaux nous informe que la structure est lamellaire et forme des angles droits. Deux possibilités furent envisagées pour expliquer la présence de ces deux pics proches : (i) une structure composées de plans lamellaires dont les constituants (les macromolécules de FeMo) sont arrangés en réseau quasi-carré dense (les deux pics correspondent alors aux distances inter-réticulaires de deux plans obliques par rapport aux plans lamellaires) et (ii) la présence de deux structures lamellaires de distances inter-lamelles légèrement différentes.

[1] Les harmoniques d'un pic auquel correspond une distance inter-réticulaire d vérifient la relation $2d\sin\theta = n\lambda$, où n est un entier positif. Par exemple, le pic à 20,3 Å devrait présenter des harmoniques à 8,7°, 13,1°, 17,5°,...

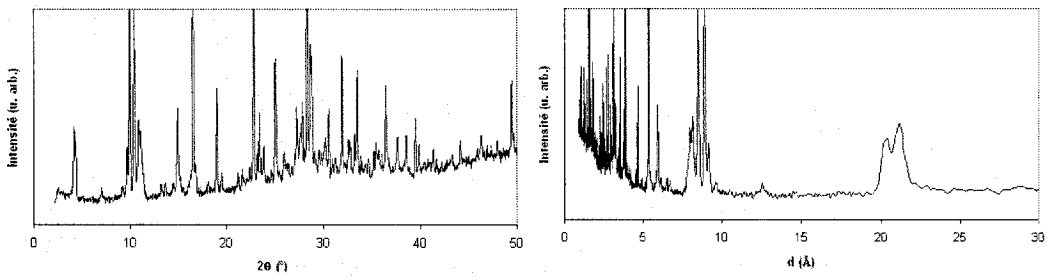


Fig. 2.6. Courbes de diffraction des rayons X aux grands angles des cristaux de FeMo10B, en 2θ et en *d*.

Afin de tenter d'obtenir des informations complémentaires, un diagramme a été réalisé aux petits angles (1,5°-8°), l'idée étant de détecter un pic caractéristique de la distance entre les plans lamellaires (hypothèse (i)). Malheureusement, aucun pic n'a pu être détecté en deçà de l'angle de 4,14° (Fig. 2.7). Le diagramme ne présentait pas, ici non plus, d'harmoniques des pics à 4,14° et 4,36°.

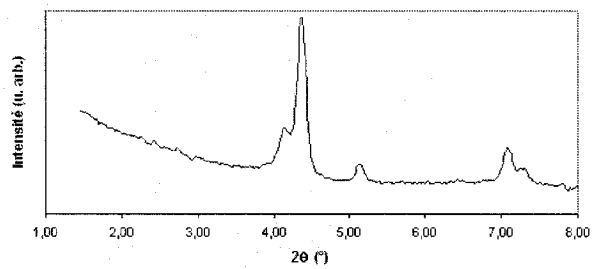


Fig. 2.7. Courbe de diffraction des rayons X aux petits angles des cristaux de FeMo10B.

On constate la proximité de ces distances inter-réticulaires (21,3 Å et 20,3 Å) avec le diamètre des NPs, à savoir 21 Å. Notez que la distance entre les macromolécules doit être supérieure à 21 Å, puisqu'il s'agit du diamètre de ces macromolécules, et qu'elles sont liées entre elles par un atome d'oxygène [2]. Si, en suivant les investigations de Müller *et al.* [2], on suppose la présence de réseaux plans horizontaux carrés, ceux-ci seraient alors superposés décalés l'un par rapport à l'autre[2], de façon à

[2] Par exemple, chaque NP du plan du dessus entre 4 NPs du plan du dessous.

générer des plans inclinés dont les distances inter-réticulaires sont de l'ordre de 21 Å. Les plans horizontaux seraient alors séparés par une distance inférieure à 21 Å, ce qui pourrait être contradictoire avec l'aspect lamellaire (les feuillets se forme généralement parallèlement aux plans réticulaires les plus distants).

Des analyses par diffraction X d'un cristal unique sont prévues afin de compléter cette étude et de déterminer les paramètres de maille exacts de nos cristaux.

Microscopie électronique en transmission

La Fig. 2.8 montre un cliché MET obtenu pour une grille imprégnée d'une suspension de NPs de FeMo à base d'acide chlorhydrique[3] (pH≈2). La monodispersité obtenue est relativement bonne, puisque les particules ont une taille allant de 2 à 5 nm, soit 1 ou 2 fois le diamètre des macromolécules.

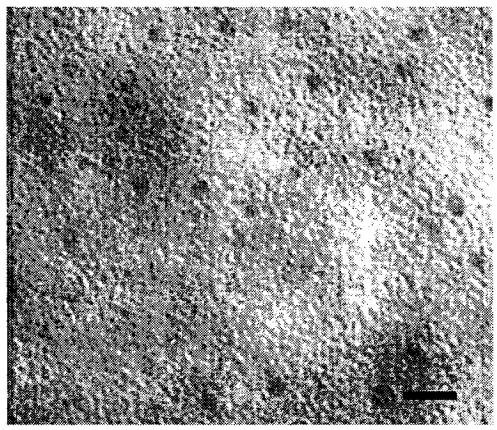


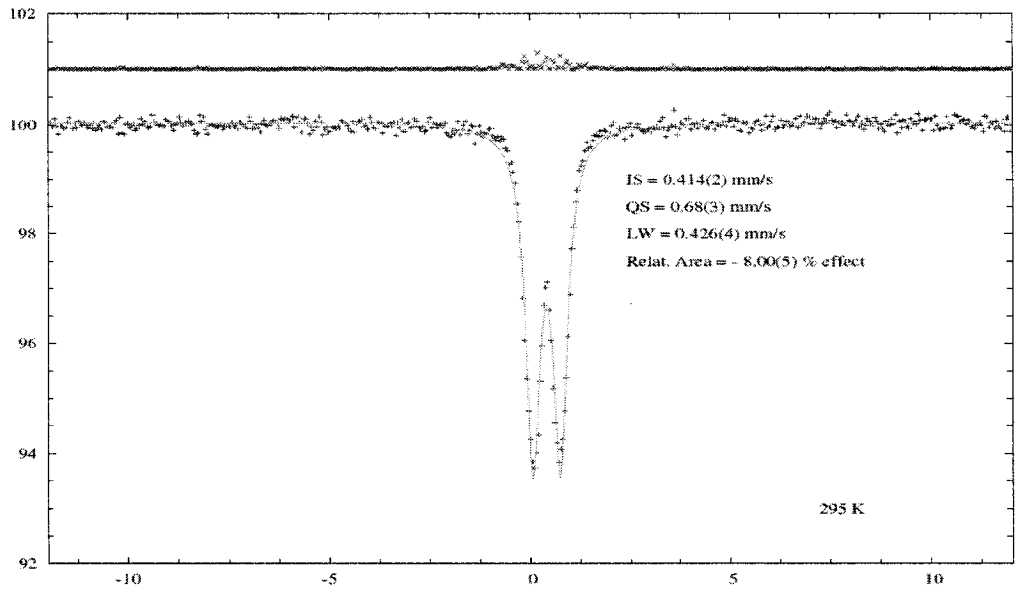
Fig. 2.8. Clichés MET basse résolution des NPs de FeMo dispersées à partir d'une solution de HCl (pH≈2). La barre d'échelle représente 10 nm. Les caractéristiques du MET sont reprises dans l'annexe 6.2.Annexe A :.

Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer étudie les transitions nucléaires dans le cas d'atomes liés dans un solide. Ces atomes sont irradiés par un rayonnement gamma mais le recul

[3] L'influence des solvants utilisés sera discutée au cours du chapitre Chapitre 3.

est négligeable car il est réparti sur l'ensemble du solide. Il existe alors une probabilité finie pour que la transition nucléaire se fasse sans excitation de phonons. Les photons réémis correspondent alors à l'énergie exacte de la transition nucléaire. Un balayage en fréquence est obtenu par effet Doppler, en faisant osciller la source de rayons gamma.



	Rebbouh *et al.*	Müller *et al.*
Température (K)	295	180
Déplacement isomérique ^{57}Fe (mm/s)	0,41	0,48
Dédoublement quadrupolaire (mm/s)	0,68	0,70

Fig. 2.9. Spectre Mössbauer des particules FeMo10B. Les paramètres d'ajustement des courbes sont caractéristiques des groupements $Fe^{III}O_6$.

Le *déplacement isomérique* est un déplacement d'énergie d'un niveau nucléaire, dû à une interaction électrique entre la charge d'un noyau et les charges électriques environnantes. Etant directement lié à la densité électronique présente au noyau, il permet de caractériser les différents états d'oxydation de l'atome résonant. Le *dédoublement quadrupolaire* correspond à une levée de dégénérescence d'un niveau

nucléaire, due à une modification du gradient de champ électrique au noyau. Il traduit la présence de défauts, de déformations, d'anisotropie ou encore de polarisation [32].

Une analyse a été conduite par Leila Rebbouh et Benjamin Vatovez (Université de Liège, Belgique) sur les cristaux de FeMo10B. Les paramètres utilisés pour générer la courbe d'ajustement de nos points expérimentaux concordent avec ceux de la publication de Müller *et al.* Nous trouvons en effet un déplacement isomérique du ^{57}Fe de 0,41 mm/s (Müller : 0,48 mm/s) et un dédoublement quadrupolaire de 0,68 mm/s (Müller : 0,70 mm/s) (Fig. 2.9). Les faibles écarts pourraient être dus à la différence de température entre les deux expériences (295 K contre 180 K).

Diffusion dynamique de la lumière

Cette méthode ne s'est pas révélée fructueuse dans le cadre de notre étude. Nous en exposons néanmoins les résultats dans l'annexe 6.2.Annexe B :.

2.3.4. Conclusions

Des macromolécules d'oxyde de fer-molybdène d'environ 2 nm de diamètre ont été synthétisées avec succès par deux méthodes présentant chacune un mécanisme différent. Elles sont organisées sous la forme de cristaux lamellaires. Les cristaux synthétisés par la méthode 1 sont de meilleure qualité, et nous utiliserons donc ces particules pour catalyser la croissance de nanotubes de carbone. De plus, les NPs qui ont cristallisé au fond du bécher sont utilisées préférentiellement car celles-ci semblent de meilleure qualité. Dès lors, nous utiliserons ces NP pour faire les expériences de croissances présentées dans le chapitre suivant. On fera désormais référence à ces NPs par les termes « NPs de FeMo ».

2.4. Nanoparticules d'oxyde de fer

2.4.1. Littérature

J. Park *et al.* [11] ont récemment proposé une nouvelle méthode générale pour produire des nanoparticules métalliques monodisperses. Cette méthode possède plusieurs avantages par rapport à ses concurrentes : elle est simple, non toxique, peu chère, ne nécessite pas d'étape de tri pour sélectionner les nanoparticules et permet de produire de grandes quantités de catalyseurs (40g en une seule réaction), tout en présentant une excellente monodispersité (variation de taille $< 5\%$).

Au lieu de passer par la décomposition thermique d'organométalliques (comme le pentacarbonyle, nocif), un complexe métal-surfactant non nocif est formé par mélange d'un chlorure métallique et d'oléate de sodium (Fig. 2.10). La solution contient un solvant organique et un solvant aqueux, qui séparent les deux produits de la réaction (NaCl dans l'eau et métal-oléate dans l'hexane). Cette première étape se termine par l'extraction et le rinçage du complexe métallique. Ensuite, ces derniers sont décomposés thermiquement dans un solvant organique à haut point d'ébullition (~300°C). Enfin, les nanocristaux sont précipités en utilisant de l'éthanol et peuvent être redispersés dans la plupart des solvants organiques, y compris l'hexane et le toluène.

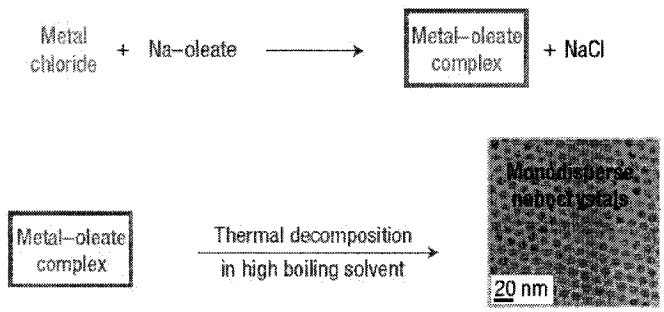


Fig. 2.10. Principe de la méthode de synthèse en deux parties des nanocristaux métalliques. D'après [11].

En bref, le mécanisme de croissance passe par deux étapes clé, à savoir la germination suivie de la croissance des nanocristaux. Dans le cas du fer, le complexe $Fe(oleate)_3$ commence à perdre un de ses ligands (dissociation par élimination de CO_2) aux alentours de 200-240°C, ce qui constitue l'étape de germination. Aux alentours de 300°C, les deux autres ligands se dissocient et la croissance peut commencer. La réussite de la réaction tient dans la séparation des deux étapes. A 240°C, la croissance est très lente et si l'on maintient cette température, on obtient des cristaux polydisperses au bout de quelques jours. A 300°C par contre, la croissance est prépondérante par rapport à la germination, ce qui mène à la monodispersité des cristaux puisqu'ils partent de germes de la même taille et croissent à la même vitesse.

La taille des nanocristaux peut être contrôlée en utilisant des solvants avec différents points d'ébullition (la réactivité, et donc la croissance, augmente avec la température). Des nanocristaux d'oxyde de fer de 5, 9, 12, 16 et 22 nm ont pu être synthétisées par l'auteur en utilisant des solvants tels que le 1-hexadécène ($T_{éb}$ = 274°C), l'octyl éther ($T_{éb}$ = 287°C), le 1-octadécène ($T_{éb}$ = 317°C), le 1-eicosène ($T_{éb}$ = 330°C) et le trioctylamine ($T_{éb}$ = 365°C) respectivement, et sont toutes fortement monodisperses (variation de taille < 4,1%).

Bien que les nanoparticules synthétisés soient en réalité des oxydes de fer, nous les désignerons dorénavant par le terme « NPs de Fe ».

2.4.2. Synthèse

Nous procédons en deux étapes. Les proportions de réactifs utilisés sont 10 fois moindres que celles de J. Park *et al.*, ce qui permet de synthétiser des NPs en quantités largement suffisantes pour l'utilisation que nous en ferons.

Etape 1 : synthèse des complexes Fe(oleate)$_3$

Un ballon de 100 mL contenant 1,08 g de chlorure de fer ($FeCl_3$•$6H_2O$, 4 mmol, Aldrich, 99%) et 3,65 g d'oléate de sodium (12 mmol, 82%) dissous dans 8 mL d'éthanol, 6 mL d'eau UP et 14 mL d'hexane est chauffée à 70°C avec reflux pendant

4h dans un bain-marie. Ensuite, la couche supérieure (de couleur brune) contenant le complexe est rincée 3 fois avec 30 mL d'eau UP. Après évaporation de l'hexane, on obtient un solide brunâtre d'aspect cireux. Il s'agit du $Fe(oleate)_3$.

Etape 2 : synthèse des nanocristaux de fer

3,6 g (4 mmol) du complexe de fer-oléate et 0,57 g d'acide oléique (2 mmol, Aldrich, tech. 90%) sont dissous dans 20 g de 1-octadécène (Aldrich, tech. 90%) à température ambiante. La mixture est chauffée à 320°C, puis gardée à cette température pendant 30 minutes. On peut d'ailleurs observer, lorsque cette température est atteinte, une réaction macroscopique : la solution, initialement brune et transparente, devient brun-noir. On laisse ensuite refroidir la solution jusqu'à température ambiante, et 50 mL d'éthanol sont ajoutés pour faire précipiter les nanocristaux, qui peuvent alors être reccueillis.

Le contenant est un ballon de 100 mL à deux entrées (Fig. 2.11). La montée en température se fait au moyen d'un chauffe-ballon (Legallais, 250 mL, 130 W). Un thermocouple entouré d'une gaine de verre plonge jusqu'au fond du ballon et ferme l'une de ses deux entrées. L'autre entrée est connectée à une colonne de refroidissement verticale de 52 cm de haut, terminée par un coude pour éviter les éclaboussures directes de solution. La courbe de montée en température du chauffe-ballon a été obtenue expérimentalement au moyen du thermocouple (Fig. 2.12).

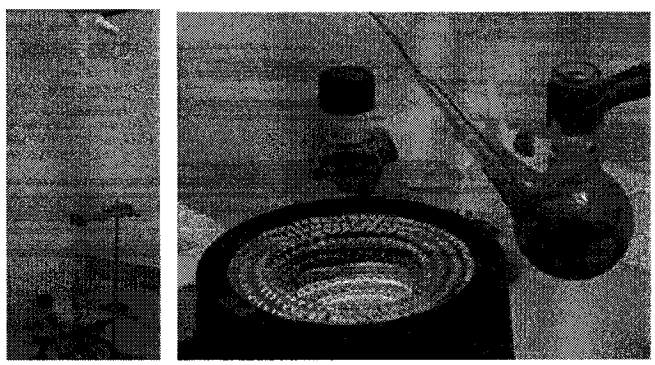


Fig. 2.11. Système de synthèse utilisé pour l'étape 2 de la synthèse des nanocristaux de fer.

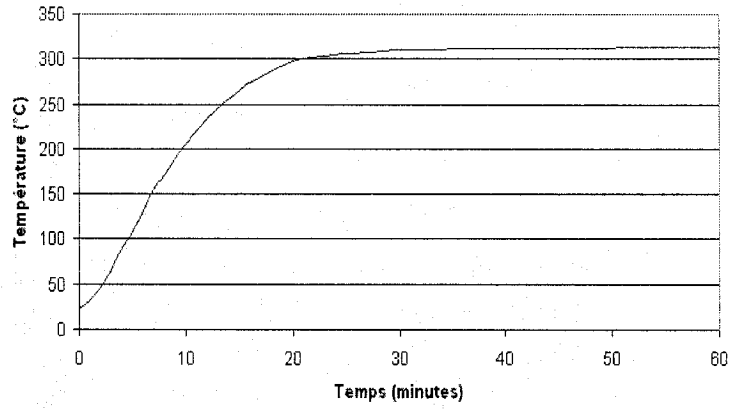


Fig. 2.12. Courbe empirique de la montée en température d'environ 20 mL de solution dans le chauffe-ballon.

Remarques importantes

1) L'intégralité de la synthèse a été réalisée à l'air ambiant, sous hotte. D'habitude, les synthèses de nanoparticules (NPs) se font sous atmosphère inerte (argon, azote) afin d'éviter l'oxydation des nanocristaux (dommageable aux propriétés magnétiques). Dans notre cas, cela n'est pas requis puisque a priori, l'état oxydé des NPs de catalyseur n'est pas rédhibitoire pour la synthèse de nanotubes de carbone.

2) Les cristaux produits tel que décrit ci-avant baignent dans une matrice huileuse, provenant du 1-octadécène. Des dépôts, suivis de séchage dans une étuve ou sous vide ont été réalisés afin d'extraire le reste de solvant, mais ces essais se sont révélés infructueux. La seule façon d'enlever entièrement le reste de solvant est d'effectuer plusieurs extractions successives. Chaque extraction consiste à (i) ajouter de l'éthanol à la solution, (ii) centrifuger 1 minute, (iii) enlever la solution surnageante, qui contient un mélange d'éthanol et de 1-octadécène. Après trois extractions, un composé noir adhère aux parois. Il s'agit des nanocristaux. La seule manière de récupérer ces derniers est de les dissoudre, par exemple dans de l'hexane. Un minimum d'hexane a été utilisé afin d'obtenir la solution la plus concentrée possible, que l'on appellera *solution mère*. Si on avait effectué des

synthèses plus massives, de la poudre aurait pu être récupérée sans nécessiter une dissolution.

3) Quelques variantes de la synthèse décrite ont été testées. Il en a été déduit que : (i) s'il reste de l'eau ou de l'hexane mélangée au complexe que l'on introduit dans la solution lors de la deuxième étape, cela n'empêche pas la formation des NPs, mais cela a comme effet de provoquer éventuellement des éclaboussures et chutes de températures ; (ii) la quantité absolue de réactifs n'influence pas le produit de la synthèse, tant que les proportions sont respectées.

2.4.3. Caractérisation

Nous avons caractérisé le complexe de Fe-oléate par spectroscopie FT-IR. Les NPs de Fe ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission et par diffraction électronique.

Spectroscopie FT-IR

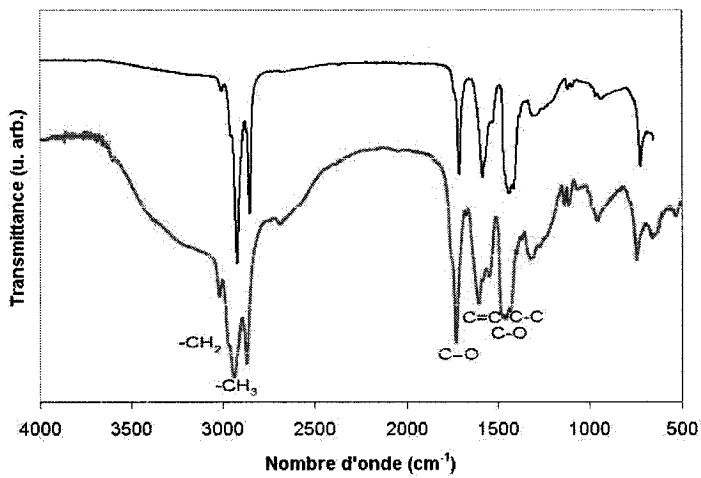


Fig. 2.13. Spectre FT-IR du complexe de Fe-oléate que nous avons synthétisé (au-dessus, en bleu) et de celui synthétisé par J. Park *et al.* (en dessous, en rouge, d'après [11]). Les courbes ont été décalées pour plus de lisibilité.

Les spectres FT-IR de notre complexe Fe-oléate et de celui de J. Park *et al.* sont représentés à la Fig. 2.13. On retrouve bien dans les deux spectres les pics caractéristiques, entre autres celui de la liaison C=O à 1700 cm^{-1} et ceux des liaisons C-O, C-C, C=C, CH, CH_2 et CH_3, propres à l'oléate. La bande large autour de 3000 cm^{-1}, typique des vibrations O-H, indique la présence d'eau dans l'échantillon de Park.

Microscopie électronique en transmission

Les NPs obtenues ont été analysées au MET, par immersion de la grille dans la solution mère. L'image des nanoparticules nous montre un arrangement en réseau hexagonal compact, typique de la relative monodispersité des nanocristaux (Fig. 2.14). Un tel réseau ne pourrait en effet pas se former avec des particules polydisperses. Contrairement à ce qui est prévu par la publication de J. Park *et al.* [11], les particules ont un diamètre de 8 nm, plutôt que 12 nm. Une synthèse utilisant les mêmes quantités de réactifs que l'auteur a été effectuée, ce qui a encore conduit à la formation de NPs de 8 nm. Les anneaux de diffraction obtenus sont typiques d'une structure cristalline d'oxyde de fer. Une analyse plus poussée a permis de déterminer que l'emplacement des anneaux correspondait à un oxyde de fer composé majoritairement de Fe_2O_3 (les anneaux (210), (330) et (421) lui sont exclusifs), ce qui concorde avec les prévisions de la publication de référence pour des NPs de cette taille (i.e. plus la NP est petite, plus la composition contient une proportion élevée de Fe_2O_3 par rapport au Fe_3O_4).

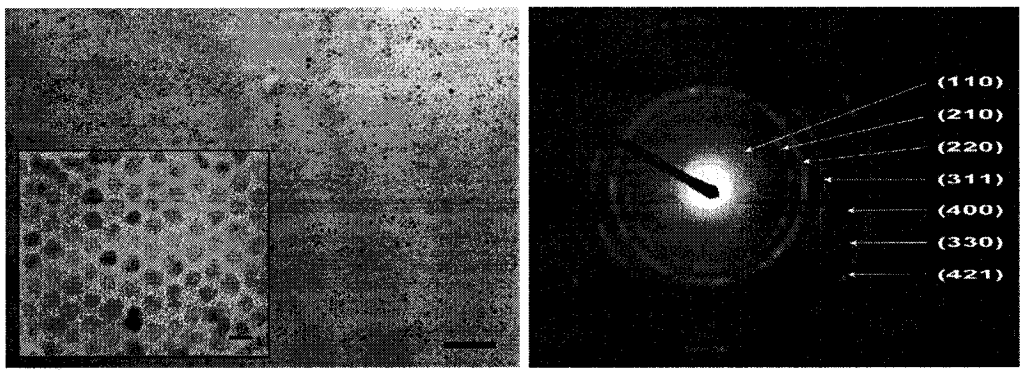


Fig. 2.14. Image MET et diffractogramme électronique des nanocristaux de fer que nous avons synthétisés (barre d'échelle : 100 nm ; 10 nm pour l'encart).

Nous avons voulu étudier l'influence de la concentration en acide oléique sur le diamètre et la monodispersité des nanoparticules. La Fig. 2.15 reprend les résultats obtenus pour des NPs de Fe, synthétisées avec (a) 0%, (b) 100%, (c) 200% d'acide oléique par rapport à la synthèse décrite dans la section 2.4.2. Un diffractogramme électronique des NPs de Fe synthétisées avec 200% d'acide oléique montre que la structure cristalline est toujours celle du Fe_2O_3 (Fig. 2.16).

L'absence d'acide oléique se traduit par une forte polydispersité des NPs, leur diamètre variant de 5 à 12 nm. L'utilisation des proportions simples restaure la monodispersité, mais les NPs sont de forme moins régulière que celles synthétisées avec des proportions doubles d'acide oléique, qui présentent une forme sphérique. Ce genre d'observations est logique, dans la mesure où l'acide oléique se greffe sur la surface des NPs et y tient le rôle de tensioactif. Au vu de ces résultats, toutes les synthèses ultérieures seront effectuées par cette méthode en utilisant des proportions doubles d'acide oléique.

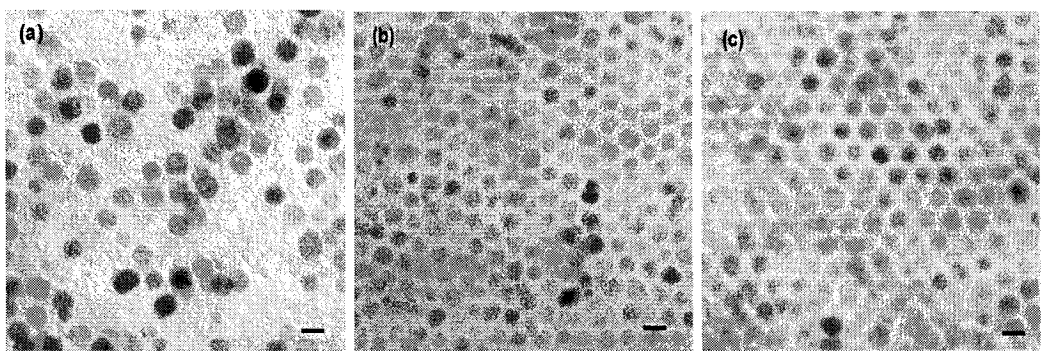


Fig. 2.15. Images MET des nanoparticules de fer, synthétisées avec (a) 0%, (b) 100%, (c) 200% d'acide oléique. Sur le cliché (c), on peut observer plusieurs NPs superposées. Les barres d'échelle représentent 10 nm.

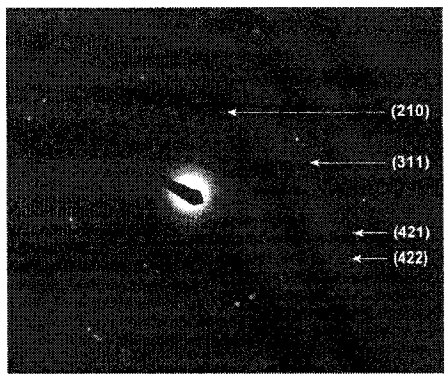


Fig. 2.16. Diffractogramme électronique des nanocristaux de fer synthétisés avec 200% d'acide oléique.

Une synthèse a été effectuée en utilisant du 1-hexadécène ($T_{éb}$ = 274°C) comme solvant, au lieu du 1-octadécène ($T_{éb}$ = 317°C), de manière à tenter de réduire la taille des nanoparticules obtenues. Curieusement, le résultat est un mélange de deux populations de NPs monodisperses (Fig. 2.17), l'une d'un diamètre moyen de 10 nm, l'autre d'un diamètre moyen de 3 nm. Deux hypothèses ont été formulées afin d'expliquer ce phénomène : (i) il se pourrait qu'à partir d'une certaine taille, la croissance ne soit plus possible ou soit trop faible, ce qui provoquerait une nouvelle germination pour consommer des réactifs ; (ii) une autre possibilité est de se trouver en présence d'un phénomène de *maturation d'Ostwald*. Celle-ci, qui survient à des températures élevées, favorise la dissolution des NCs les plus petits au profit des NCs plus volumineux.

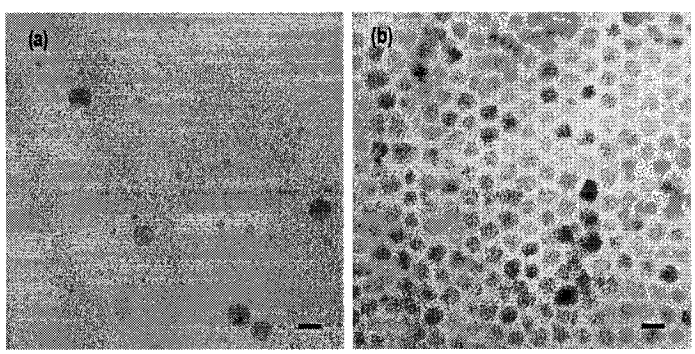


Fig. 2.17. Images MET des nanoparticules de fer, synthétisées avec (a) 1-hexadécène ($T_{éb}$ = 274°C) et (b) 1-octadécène ($T_{éb}$ = 317°C). Barres d'échelle = 10 nm.

2.4.4. Conclusions

Des nanoparticules de fer (Fe_2O_3) monodisperses d'un diamètre de 8 nm ont été synthétisées avec succès. La synthèse qui fournit les particules de meilleure qualité utilise 200% d'acide oléique par rapport à la méthode de synthèse originale développée par J. Park *et al.* [11].

2.5. Nanoparticules d'oxyde de nickel

2.5.1. Littérature

La synthèse des nanoparticules de nickel se base sur un autre article de J. Park *et al.* [20]. Il s'agit d'une version modifiée de l'article sur lequel nous nous sommes basés dans la section 2.4 pour la synthèse des NPs de Fe. La présente méthode consiste à faire la décomposition thermique de complexes Ni-oleylamine. Contrairement à la synthèse décrite dans la publication, qui se déroule entièrement sous atmosphère d'argon, nous avons réalisé toutes les synthèses à l'air ambiant, sous hotte.

La synthèse se déroule en deux étapes : (i) la formation de complexes de $Ni(oleylamine)_2$, suivie de (ii) la formation de nanoparticules par décomposition thermique en présence d'une phosphine (Fig. 2.18). L'encombrement stérique des phosphines utilisées permet de contrôler la taille des nanoparticules : des diamètres de 2, 5 et 7 nm peuvent être obtenus en utilisant du trioctylphosphine (TOP), du tributylphosphine (TBP) et du triphenylphosphine (TPP) respectivement. Nous ferons désormais référence aux nanoparticules de nickel produites avec cette méthode par les termes « NPs de Ni ».

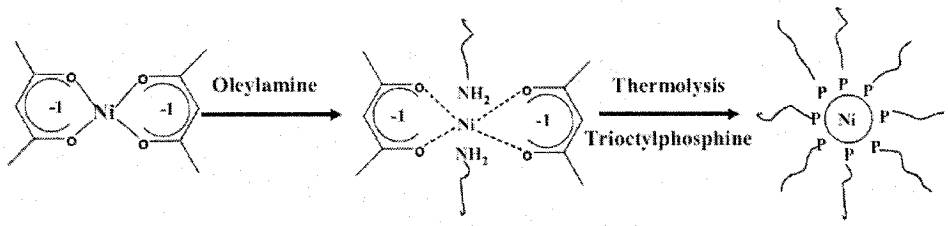


Fig. 2.18. Synthèse des NPs de Ni par décomposition thermique des complexes de Ni-oleylamine. D'après [20].

2.5.2. Synthèse

L'appareillage utilisé est le même que celui des NPs de Fe, décrit à la section 2.4.2. Les synthèses ont été effectuées avec des paramètres qui diffèrent légèrement de ceux utilisés par J. Park *et al.* [20] : nous avons déterminé nos propres temps de synthèse, ceux-ci n'étant pas précisés par l'auteur, et la pureté des réactifs pouvait également légèrement différer en fonction des produits chimiques que nous avions à notre disposition. En outre, nous avons utilisé des proportions doubles d'acide oléique, au vu des bons résultats qui ont été obtenus pour les NPs de fer, et les synthèses ont été effectuées sous atmosphère ambiante car l'oxydation de nos NPs ne nous gène pas et que cela simplifie le protocole de synthèse.

Pour former les complexes de Ni(oleylamine)$_2$, nous faisons réagir 2 mL d'oleylamine (Aldrich, tech. 70%, C_9H_{18}=$C_9H_{17}NH_2$) avec 0,52 g d'acétylacétonate de nickel (Aldrich, 95%, Ni(acac)$_2$, Ni($C_5H_7O_2$)$_2$), en laissant tremper l'éprouvette contenant le mélange dans un bain d'huile de silicone à 100°C pendant 2h. Ensuite, le produit de la réaction est mélangé à 5 g de trioctylphosphine (Aldrich, tech. 90% ; nous utilisons du TOP pour obtenir les particules monodisperses les plus petites possible) et est porté à 240°C. À cette température, la couleur de la solution passe du vert au noir, indiquant la formation des NPs. La température est maintenue pendant 15 minutes pour le vieillissement des NPs. On laisse ensuite refroidir la solution jusqu'à température ambiante, puis on récupère les NPs en les précipitant avec de l'éthanol. Une seule extraction est en général suffisante.

2.5.3. Caractérisation

Microscopie électronique en transmission

Les NPs obtenues ont été analysées au MET, par immersion de la grille dans la solution mère. Les NPs ne s'organisent pas en réseau hexagonal, conformément aux observations de l'auteur pour les NPs de cette taille. La distribution de taille des NPs est néanmoins étroite, les plus grosses particules ayant un diamètre de 3 nm et les plus petites un diamètre de 2 nm. Les anneaux de diffraction sont larges, ce qui est caractéristique d'une structure relativement amorphe, en accord avec les observations de J. Park *et al.* La largeur des anneaux et la surexposition de la photo n'ont pas permis de déterminer le degré d'oxydation du nickel par attribution de la position des anneaux à des plans cristallographiques caractéristiques.

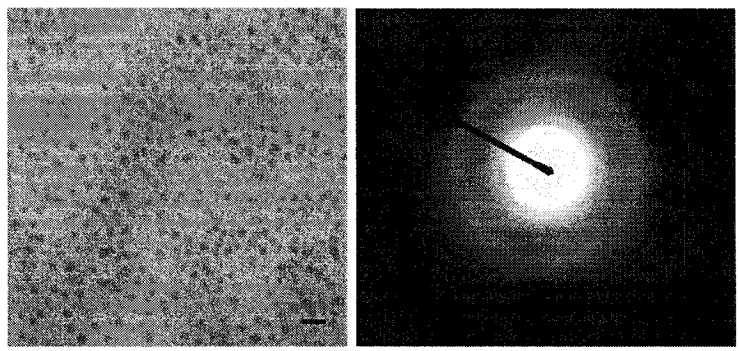


Fig. 2.19. Image MET et diffractogramme électronique des nanoparticules de nickel. Barre d'échelle = 10 nm.

2.5.4. Conclusions

Malgré les quelques divergences dans les paramètres de synthèse utilisés par rapport à l'article de J. Park *et al.*, nous obtenons des NPs ayant les mêmes caractéristiques (composition chimique : NiO ; NPs de 2-3 nm de diamètre), ce qui montre la robustesse de la méthode de synthèse.

2.6. Autres essais de synthèse de nanoparticules

Dans le but d'éprouver la généralité de la méthode présentée à la section 2.4, nous avons tenté de l'appliquer pour synthétiser de nouveaux composés, par exemple à partir de cholrures de nickel ou de cobalt. Des essais ont également été tentés sur base de la méthode exposée à la section 2.5, en utilisant des acétylacétonates de Fe et de Co. Le but ultime est la fabrication de nanoparticules monodisperses d'alliages métalliques dont on peut contrôler la composition.

Les résultats obtenus confirment que les méthodes peuvent être appliquées à différents complexes métalliques pour synthétiser des nanoparticules. Par exemple, les NPs produites à partir de $Fe(acac)_2$ et $Co(acac)_2$ possèdent une structure cristalline et sont de taille relativement petite (4-15 nm, Fig. 2.20). Il reste cependant à améliorer certains aspects comme la monodispersité et la forme des particules. L'optimisation de tels procédés sort du cadre du présent manuscrit.

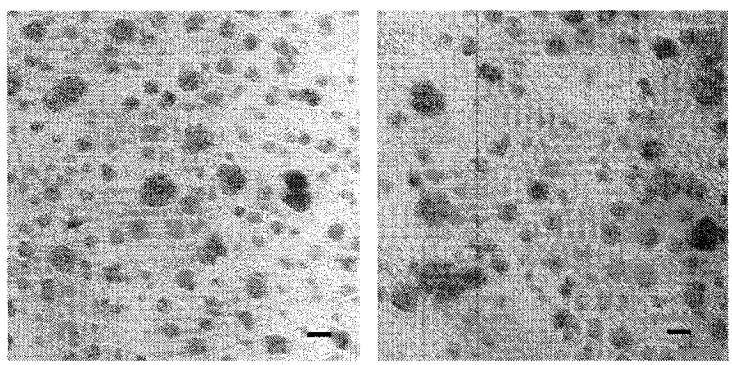


Fig. 2.20. Image MET des nanoparticules de fer produites à partir de $Fe(acac)_2$ (à gauche) ou de $Co(acac)_2$ (à droite). Barre d'échelle = 10 nm.

2.7. Conclusions

Des nanoparticules métalliques monodisperses oxydées ont pu être synthétisées avec succès. Il s'agit de nanoparticules

(i) de fer-molybdène, d'environ 2 nm de diamètre, assemblées sous forme de cristaux lamellaires,

(ii) de fer (Fe_2O_3), d'environ 8 nm de diamètre, avec une bonne monodispersité,

(iii) de nickel (NiO), de 2-3 nm de diamètre.

Ces nanoparticules sont sphériques et serviront de catalyseurs pour la synthèse de nanotubes de carbone (chapitre Chapitre 4). En guise de référence, nous utiliserons aussi les nanoparticules de nickel de 4-5 nm de diamètre, fournies par le LCC de Toulouse [24].

La généralité des méthodes utilisées pour obtenir les NPs (ii) et (iii) a servi de point de départ pour la synthèse d'autres composés, comme des NPs de cobalt. L'adaptation montre que les synthèses sont possibles mais nécessitent une optimisation car les nanoparticules obtenues sont polydisperses.

Chapitre 3. Dépôt des nanoparticules sur les substrats

3.1. Introduction

Notre but est de synthétiser des nanotubes de carbone (NTCs) isolés.

Nous utiliserons des densités de NPs de l'ordre de 100 NPs/μm^2, densité utilisée par Paillet *et al.* [23] pour la synthèse de nanotubes de carbone individuels monofeuillets. En utilisant les NPs les plus petites possible, nous gagnons en sélectivité au niveau du diamètre des nanotubes. Il a en effet été observé [33] que la taille des NPs influence le diamètre des NTCs produits en leur imposant une limite supérieure, mais pas inférieure. Une relation directe entre le diamètre des NPs et celui des NTCs n'a pas été établie clairement à ce jour. En outre, l'utilisation de NPs petites réduit la probabilité d'obtenir des faisceaux de NTCs, puisqu'il y a moins de place disponible sur une même NP pour y faire croître plusieurs tubes.

Bien que les différentes nanoparticules (NPs) que nous avons synthétisées apparaissent bien monodisperses (cf. chapitre Chapitre 2), nous allons devoir vérifier s'il en est toujours de même après leur dépôt sur un substrat.

Au cours de ce chapitre, nous décrirons les substrats utilisés ainsi que leur méthode de nettoyage. Ensuite, nous étudierons l'influence du solvant et des paramètres de dépôt sur la dispersion des NPs sur substrats. Enfin, nous observerons les distributions de taille des NPs déposées sur substrat.

3.2. Substrats utilisés

3.2.1. Types de substrats

Deux types de substrats ont été utilisés, tous deux présentant une surface en silicium thermiquement oxydé. Un tel matériau est en effet connu pour constituer un bon support pour la croissance de nanotubes de carbone (tenue en température, chimiquement inerte, ...) [27], [28]. Il est également bien adapté à l'étude de leurs propriétés physiques (planéité, position des pics de résonance,...) [29], [30].

Substrats de SiO_2. Les substrats utilisés sont tous issus de la même galette de silicium thermiquement oxydé, et ont tous des dimensions de 4 mm × 4 mm. L'épaisseur d'oxyde est d'environ 100 nm. Une couche protectrice de polymère est déposée sur la surface. Le dessous du substrat est couvert d'une fine couche d'aluminium qui est éliminée lors du nettoyage. Nous utiliserons ce type de substrat pour toutes nos croissances CVD (sauf mention contraire explicite).

Grilles de SiO_2. Dans le but d'obtenir directement des images de NTCs par microscopie électronique en transmission (MET), nous avons utilisé des membranes de SiO_2 perforées (SPI Supplies® Brand Perforated Silicon Oxide Membrane) comme substrats de croissance. Chaque membrane est supportée par un substrat circulaire en Si de 3,05 mm de diamètre et 200 µm d'épaisseur, recouvert de SiO_2, et percé d'un trou carré de la taille de la membrane (5 µm × 5 µm) en son milieu (Fig. 3.1). Une membrane contient 5×5 films carrés en SiO_2 de 75 µm de côté et de 50 nm d'épaisseur (planéité $< 4\%$). Chaque film contient une matrice de 16×16 perforations circulaires de 2 µm de diamètre et dont les centres sont distants de 4 µm. Les 25 films sont logés dans 25 cases indexées d'une grille constituée de barreaux en SiO_2 de 25 µm de large.

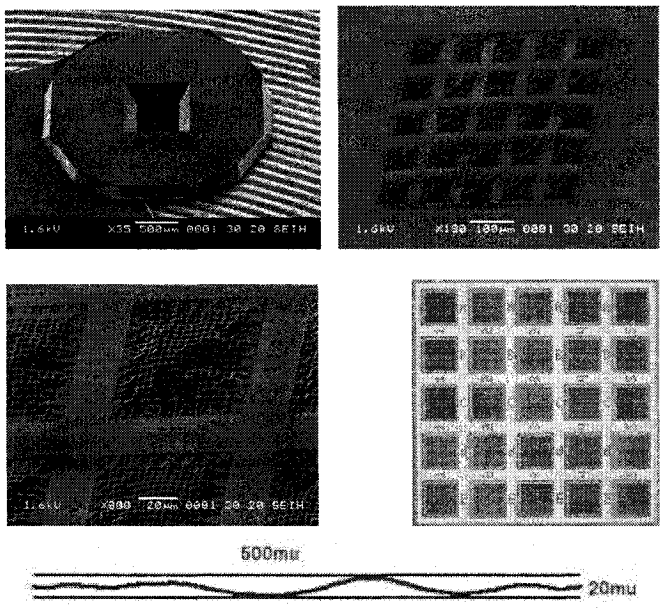


Fig. 3.1. Membrane perforée en SiO_2 (SPI Supplies®). Source : www.2spi.com.

3.2.2. Nettoyage des substrats

Une sélection parmi les différentes solutions de nettoyage a été effectuée, dans le but d'enlever la couche de polymère protectrice des substrats, ainsi que les impuretés organiques et métalliques s'y étant déposées. Les solutions suivantes ont été retenues [25] :

- **Acétone** (suivie d'un rinçage à l'éthanol) pour éliminer la couche de polymère protectrice des substrats, ainsi que les impuretés organiques.

- **Solution standard de nettoyage #1** (Standard Clean Solution #1, SC1), consistant en un mélange 0,5 : 1 : 5 de NH_3 (25%) : H_2O_2 (30%) : H_2O, pour éliminer les particules et contaminants organiques et certains métalliques.

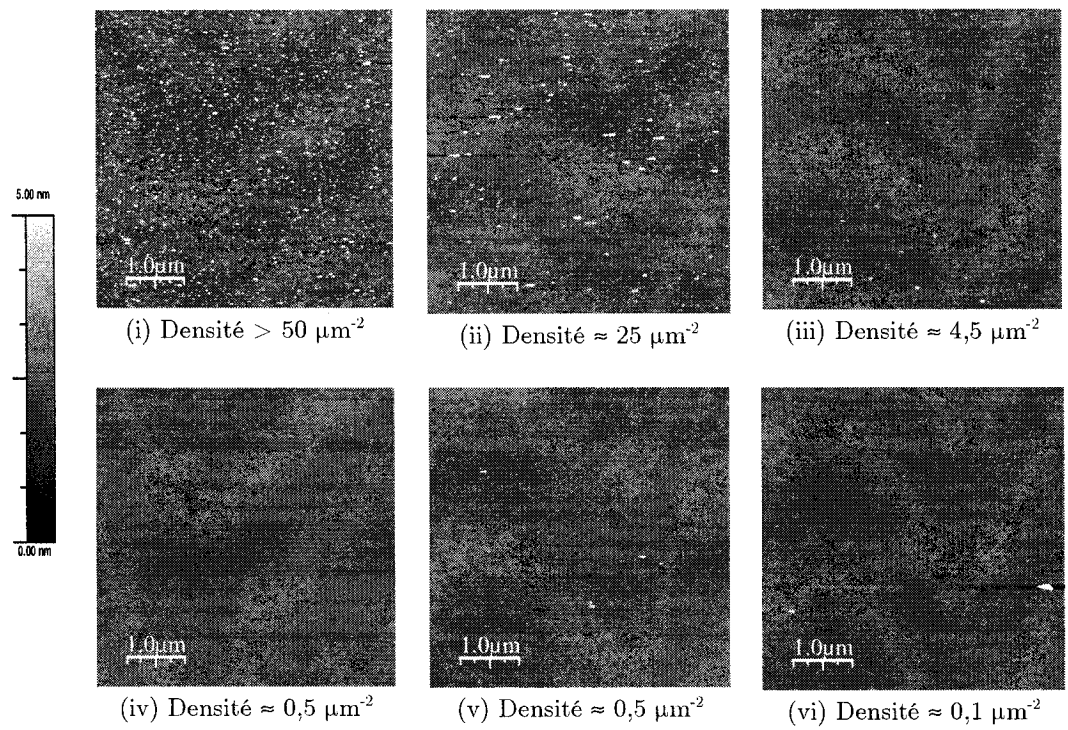
- **Solution standard de nettoyage #2** (Standard Clean Solution #2, SC2), consistant en un mélange 1 : 1 : 5 de HCl (32%) : H_2O_2 (30%) : H_2O, pour éliminer les particules et contaminants métalliques.

Nous avons testé l'effet sur les substrats de SiO_2 des différentes étapes de nettoyage. Le test consiste à analyser à l'AFM les substrats après chacune des étapes, consistant respectivement en les traitements suivants : (i) acétone, (ii) éthanol, (iii) SC1 2 min., (iv) SC1 5 min., (v) SC2 2 min., (vi) SC2 5 min. Chaque étape est suivie d'un rinçage par de l'eau ultra-pure (UP) puis d'un séchage par pistolet à azote. Les substrats sont traités par groupes de 12, ce qui, d'après les images AFM obtenues, ne semble pas causer un endommagement des substrats au cours du traitement par ultrasons.

Les étapes (i) et (ii) se font par traitement aux ultrasons pendant 5 minutes des substrats dans un bécher de 150 mL contenant 30-40 mL de solvant (i.e. acétone ou éthanol). Les étapes (iii) à (vi) se font par immersion pendant le temps indiqué dans un cristallisoir contenant 30-40 mL de solvant (SC1 ou SC2) porté à ébullition (i.e. environ 80°C).

L'allure des substrats et la densité surfacique des particules après chaque étape de nettoyage sont donnés par la Fig. 3.2. Le substrat initial n'a pas pu être observé, dans la mesure où il est recouvert d'une couche protectrice de polymère. L'étape (i) est nécessaire car elle sert à enlever cette couche. Le rôle de l'éthanol est d'enlever les traces d'acétone, mais étant donné l'agressivité des traitements subséquents, cette étape (ii) n'est pas nécessaire. L'étape (iii) est essentielle ; elle enlève la majorité des petites particules. Un traitement plus long – 7 minutes au total – (iv) accroît l'efficacité de façon significative. L'étape (v) semble trop courte pour être efficace et l'étape (vi), plus longue, conduit à des substrats de propreté satisfaisante (densité d'impuretés de l'ordre de 0,1 μm^{-2}).

Un test sans l'étape (i) (ni la (ii)) a également été réalisé, menant à une densité avoisinant 0,5 μm^{-2}. Cela tendrait à signifier que la couche de polymère pourrait être enlevée au moyen des seules solutions SC1 et SC2. Cependant, l'étape du nettoyage par acétone sera conservée en pratique car elle permet d'enlever préalablement une bonne quantité de polluants, ce qui laissera les bains ultérieurs plus propres.



(i) Densité $> 50\ \mu m^{-2}$ (ii) Densité $\approx 25\ \mu m^{-2}$ (iii) Densité $\approx 4{,}5\ \mu m^{-2}$

(iv) Densité $\approx 0{,}5\ \mu m^{-2}$ (v) Densité $\approx 0{,}5\ \mu m^{-2}$ (vi) Densité $\approx 0{,}1\ \mu m^{-2}$

Fig. 3.2. Allure des substrats et densité surfacique des particules après chaque étape de nettoyage. Les solutions nettoyantes utilisées sont les suivantes : (i) acétone, (ii) éthanol, (iii) SC1 2 min., (iv) SC1 5 min., (v) SC2 2 min., (vi) SC2 5 min.

En conclusion, et afin d'être certain d'obtenir des substrats de qualité, la méthode de nettoyage suivante a été retenue pour tous les substrats qui serviront aux dépôts. Elle tient en 3 étapes : (i) acétone 5 min, (ii) SC1 10 min, (iii) SC2 10 min. Chaque étape est suivie d'un rinçage dans de l'eau UP, et la dernière d'un séchage au pistolet à azote. Le fait qu'il puisse éventuellement rester quelques rares particules sur la surface n'est pas gênant. Il ne s'agit en effet pas ici de préparer un substrat pour la germination de couches minces, mais de réduire la densité d'impuretés afin qu'elles ne viennent interférer que de manière négligeable, lors de la croissance des nanotubes, avec les nanoparticules de catalyseurs déposées.

3.3. Mise en suspension

Un paramètre très important dans les dépôts de nanoparticules est le solvant utilisé. Il s'agit que celui-ci permette la meilleure solubilisation[4] possible.

3.3.1. Suspensions de nanoparticules de FeMo

L'article de Lei An *et al.* [26] nous apprend que les NPs de FeMo peuvent facilement être dispersées dans les solvants ionisants, tels que l'eau et le méthanol. Des essais pratiques montrent en effet une dissolution, mais ceci nécessite tout de même une étape de traitement aux ultrasons pour être vraiment efficace. D'autres solutions aqueuses ou alcools ont été testés afin de voir si la dissolution pouvait être améliorée, ainsi que des solvants organiques, dans une optique de préparation de solutions mixtes (i.e. mélange de différents types de NPs présentant des affinités différentes pour les solvants).

Les solvants testés sont les suivants : solution aqueuse neutre (pH≈7), acide (HCl, pH≈2), basique (NaOH, pH≈12), éthanol et méthanol. La dissolution est effectuée par traitement aux ultrasons pendant 1 heure de quelques cristaux de FeMo dans 5 mL de solvant. Les éprouvettes sont ensuite centrifugées pendant 30 minutes à 3500 rpm (~1600 G).

Des constatations peuvent directement être faites à l'œil nu dès l'immersion des cristaux (suivie d'une brève agitation manuelle). Les cristaux se dissolvent le plus facilement dans le méthanol, suivi de la solution acide (pH≈2), puis de l'éthanol et de l'eau (tous deux plus ou moins ex-aequo), et enfin de la solution basique (pH≈12), dans lequel les cristaux semblent ne pas bien se dissoudre.

Après traitement aux ultrasons, les solutions sont colorées : en jaune, pour le méthanol, l'éthanol et l'eau, en vert pour l'acide, et reste transparente pour la base (bien que la couleur des cristaux ait viré au rouge-orangé). Les solutions colorées sont

[4] Nous utiliserons indifféremment les termes « suspension » et « solution » de nanoparticules, la limite entre les deux notions n'étant pas bien définie dans le cas de particules aussi petites.

troubles, ce qui rendra nécessaire une étape de centrifugation afin de faire sédimenter les particules les plus grosses.

Nous retiendrons trois solvants : le méthanol, l'eau et la solution acide (pH≈2). L'eau comme solvant utilisé dans la référence [26], le méthanol comme solvant qui semble le plus efficace visuellement, et la solution acide pour favoriser une éventuelle hydrolyse des liens Fe-O-Fe maintenant les NPs entre elles, cf. section 2.3.1). Cela permettra également d'étudier la croissance des nanotubes de carbone à partir de NPs déposées avec différents solvants (chapitre Chapitre 4).

3.3.2. Suspensions de nanoparticules d'oxydes de Fe et Ni

Les articles de J. Park *et al.* [11], [20] présentés dans le chapitre Chapitre 2 nous apprennent que les NPs de Fe et Ni se dispersent facilement dans la plupart des solvants organiques, y compris l'hexane et le toluène.

En pratique, on se rend compte que si c'est bien le cas pour les NPs de Fe, il n'en est pas généralement de même pour celles de Ni, qui floculent entre elles. Le toluène permet par contre de former des suspensions de NPs de Ni stables. Les suspensions de Fe-hexane et de Ni-toluène ont une apparence homogène et demeurent stables dans le temps (i.e. pas d'agglomération visible macroscopiquement, sédimentation très lente). En raison de leur forte concentration, elles ont une couleur noirâtre, qui tend vers le brun, puis le jaune à la dilution.

3.4. Technique de dépôt et influence des paramètres

Il existe différentes techniques de dépôt : immersion du substrat dans le liquide, dépôt d'une goutte suivi d'un séchage (drop cast), dépôt avec une tournette (spin coating), etc. C'est finalement un dépôt par spin coating qui a été retenu, en raison du contrôle aisé des paramètres (temps de sédimentation de la goutte, vitesse de rotation) et de la reproductibilité de la méthode. Nous allons examiner et optimiser différents paramètres importants qui interviennent sur la qualité des dépôts. Cette investigation a

été effectuée par microscopie à force atomique (AFM), car cette technique permet non seulement d'obtenir des informations précises sur la densité et la distribution de taille des NPs, mais aussi d'étudier les substrats avant leur introduction dans le réacteur CVD. Le modèle de microscope utilisé est un Dimension 3100 (Digital Instruments®), piloté par le logiciel Nanoscope IIIa, en mode tapping.

3.4.1. Temps de sédimentation

Afin de comprendre l'effet du temps de sédimentation $t_{séd}$ sur la densité D de NPs, une goutte de solution FeMo-H_2O a été déposée et laissée au repos sur un substrat pendant différents temps avant de mettre en marche la rotation de la platine. Les résultats sont repris ci-dessous.

Tableau 3.1. Effet du temps de sédimentation d'une goutte de solution sur la densité des NPs déposées (mesurée par AFM).

Temps de sédimentation $t_{séd}$ (sec.)	10	60	240
Densité de NPs D (μm^{-2})	2,5	6,6	7,4

On constate que l'influence du temps sur la densité est d'autant plus grande que le temps est petit. Pour des raisons de reproductibilité, nous éviterons donc d'utiliser des temps trop courts (à l'exception du dépôt de la goutte alors que la platine est déjà en rotation, puisque ce type de dépôt est, lui, aisément reproductible). Un temps trop long n'est pas non plus recommandable, surtout pour des solvants volatiles, qui entraînent la formation de traces en bords de goutte.

Dès lors, la préférence se portera sur les dépôts directs (i.e. dépôt tandis que le substrat est déjà en rotation, soit $t_{séd} = 0$ sec.) si les solutions le permettent. En effet, une diminution du temps de sédimentation ne peut pas toujours être compensée par une augmentation de la concentration. Par exemple, dans le cas des suspensions de NPs de FeMo, une augmentation de la concentration peut favoriser la formation de gros agglomérats en solution. De telles suspensions doivent alors être déposées avec un temps de sédimentation non nul, que nous choisirons égal à 1 minute.

3.4.2. Vitesse de rotation

Plus la vitesse de rotation est élevée, plus l'excédent de solution est éjecté rapidement et facilement (évite les bords de goutte et que la solution s'accumule aux coins du substrat sans pouvoir s'éjecter lorsque la solution est trop mouillante). On utilisera donc systématiquement la vitesse maximale accessible en pratique (i.e. telle que le substrat, même légèrement décentré, ne se détache pas de la platine), à savoir 100 rps.

3.4.3. Concentration des suspensions

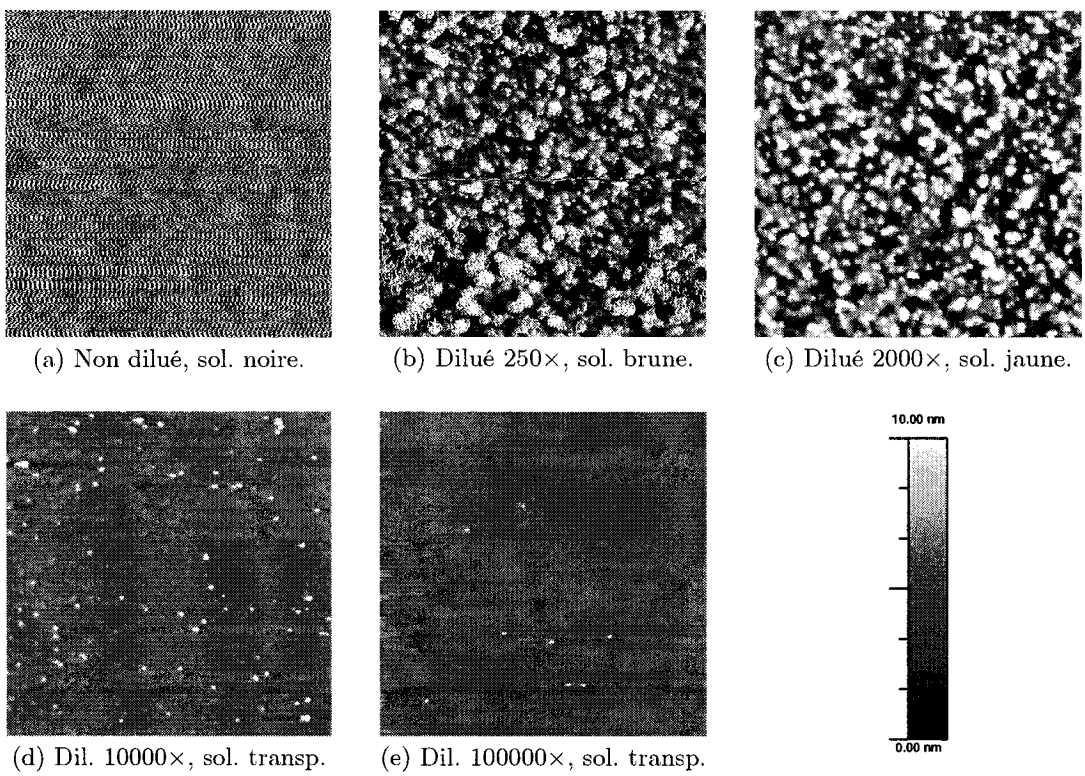
L'action la plus directe sur la densité des dépôts se fait en jouant sur la concentration en NPs, la densité étant beaucoup moins sensible au temps de sédimentation. Ce dernier pourra donc éventuellement servir pour un réglage fin, si cela est possible (i.e. temps de sédimentation non nul).

Une analyse qualitative de la concentration des solutions mères (i.e. non diluées) a été conduite plutôt qu'une analyse quantitative précise. En effet, la connaissance de la concentration exacte des NPs dans les solutions mères présente des difficultés liées à la faible masse des cristaux mise en jeu (µg) et à la méconnaissance de la distribution en taille des NPs. Cependant, les données qui nous intéressent le plus (densité et distribution de taille des NPs) peuvent être optimisées par essais et erreurs de dépôts.

Nanoparticules de fer

Les solutions mères des NPs de Fe sont préparées par simple dissolution des NPs dans un minimum d'hexane (1-2 mL ; on obtient un liquide noir). La Fig. 3.3 montre l'allure des particules sur le substrat et la couleur des solutions, en fonction de la concentration. Les dépôts sont effectués par spin coating (100 rps), en déposant une goutte de solution alors que le substrat est en train de tourner ($t_{séd}$ = 0 sec). Chaque solution est préalablement passée dans un bain à ultrasons pendant au moins 2 minutes avant le dépôt.

Les solutions sont conservées dans des flacons de 10 mL contenant environ 2 mL de solution. La solution mère de Fe-hexane est noire. Elle devient graduellement brune, jaune, puis incolore lorsqu'on la dilue. Les solutions sont visuellement homogènes et ne nécessitent pas de centrifugation. La solution mère donne une image AFM parasitée, caractéristique de la concentration trop élevée de NPs. Les dilutions 250× et 2000× montrent la superposition de plusieurs couches de NPs. Ce n'est qu'à partir de dilutions élevées (>10000×) que l'on obtient des dépôts de monocouches acceptables pour la synthèse. La densité de NPs sur le substrat est dix fois plus élevée pour la solution « 10000× » (D = 4,2 μm^{-2}) que pour la solution « 100000× » (D = 0,4 μm^{-2}), semblant indiquer une certaine relation entre densité et concentration dans ce domaine de dilution.



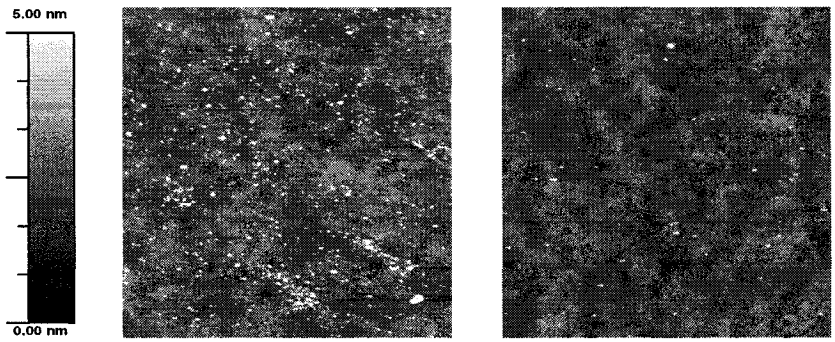
(a) Non dilué, sol. noire. (b) Dilué 250×, sol. brune. (c) Dilué 2000×, sol. jaune.

(d) Dil. 10000×, sol. transp. (e) Dil. 100000×, sol. transp.

Fig. 3.3. Images AFM (5 μm × 5 μm) de dépôts de NPs de Fe à différentes concentrations, ainsi que la couleur des solutions déposées. La densité de NPs en (d) est dix fois plus élevée que celle en (e).

Nanoparticules de nickel

Le comportement des NPs des solutions de Ni-toluène est très semblable à celui des NPs des solutions de Fe-hexane. Macroscopiquement, la couleur des solutions va du noir au brun puis au transparent. Les dépôts se font dans les mêmes conditions (100 rps, $t_{séd} = 0$ sec, pré-sonication > 2 min.). Dans le domaine de dilution observée, on constate qu'une solution diluée dix fois donne des densités dix fois moindres (Fig. 3.4), soit à nouveau une tendance à la proportionnalité.



(a) $D \approx 23\ \mu m^{-2}$ (b) $D \approx 2{,}7\ \mu m^{-2}$

Fig. 3.4. Images AFM (5 µm × 5 µm) de dépôts de NPs de Ni à différentes concentrations, celle en (a) étant environ dix fois plus grande que celle en (b).

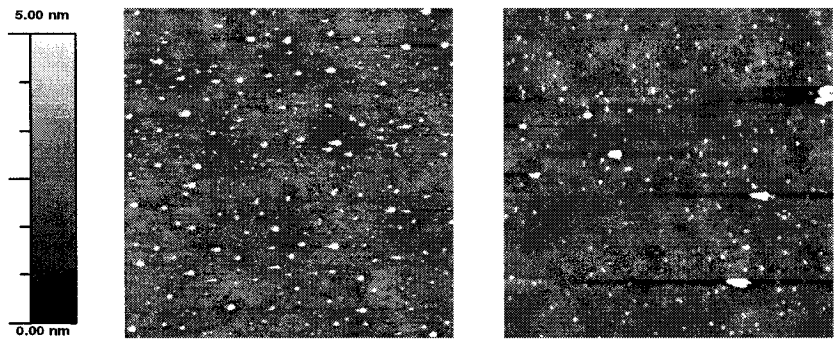
Nanoparticules de FeMo

Nous avons étudié les dépôts obtenus à partir de trois solvants différents : du méthanol, une solution acide (pH ≈ 2) et de l'eau. Les solutions FeMo-hexane et FeMo-toluène seront abordées dans la section 3.4.4, consacrée aux dépôts mixtes.

Chaque solution est préparée par traitement aux ultrasons pendant environ 1h d'une éprouvette contenant quelques dizaines de cristaux FeMo et environ 5 mL de solvant. L'éprouvette, qui contient alors un liquide trouble, est ensuite centrifugée pendant 30 min à 4000 rpm (~2000G). La partie surnageante est récupérée pour constituer la solution mère. Celle-ci est jaune transparente pour les solutions de

méthanol et d'eau et verte transparente pour la solution acide. Les dépôts se font toujours avec un temps de sédimentation d'une minute, suivie d'une rotation à 100 rps.

Contrairement aux solutions de Fe-hexane et Ni-toluène, les solutions de FeMo, quel que soit le solvant, ne sont pas stables dans le temps. On observe des variations de densité du jour au lendemain, la densité des particules ayant plutôt tendance à diminuer, tout comme l'homogénéité de leur répartition. Cela peut s'interpréter comme étant dû à l'agglomération des NPs entre elles. Après une dizaine de jours, on pouvait d'ailleurs observer dans le flacon (fermé) contenant la solution FeMo-H_2O des voiles jaunâtres en suspension. Afin de briser les agglomérats et d'homogénéiser les solutions, celles-ci sont traitées aux ultrasons durant au moins 1h avant chaque dépôt. L'ajustement des concentrations a été fait par essais et erreurs. On observe une diminution de la densité de NPs sur le substrat lorsque la concentration des solutions diminue (Fig. 3.5). Dans le domaine de dilution étudié, la densité de NPs ne semble pas varier proportionnellement à la concentration.



(a) $D \approx 16{,}6\ \mu m^{-2}$ (b) $D \approx 9{,}1\ \mu m^{-2}$

Fig. 3.5. Images AFM (5 µm × 5 µm) de dépôts de solutions de FeMo-acide à différentes concentrations, celle en (a) étant environ deux fois plus grande que celle en (b).

L'effet de la concentration sur la taille des agglomérats dans la solution acide a pu être mis en évidence par microscopie électronique en transmission (Fig. 3.6). La distribution de taille de 2-5 nm sur le cliché de gauche passe à 5-12 nm sur le cliché de droite, pour une concentration environ dix fois plus élevée. On observe donc qu'une augmentation de la concentration mène à la formation d'agglomérats plus gros. Une

explication serait que la solution, sursaturée en NPs, ferait diminuer sa concentration en formant des agglomérats.

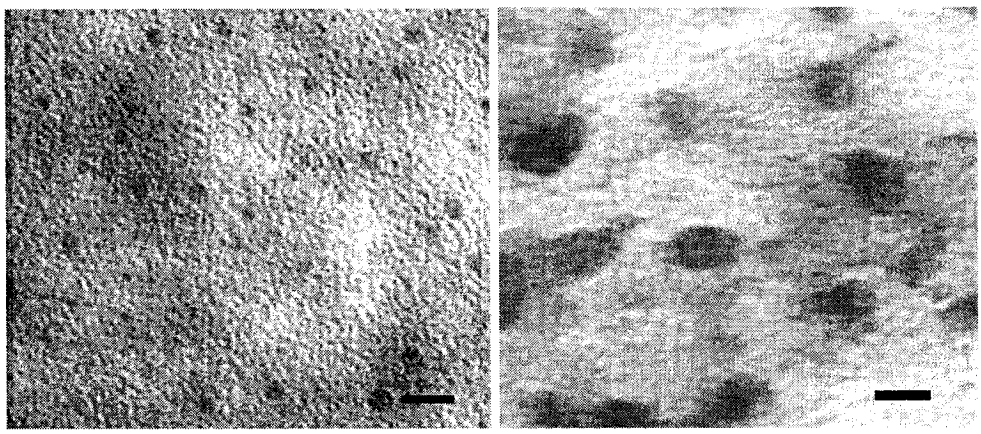


Fig. 3.6. Clichés MET des NPs de FeMo dispersées dans du HCl (pH≈2), la concentration de NPs étant environ dix fois plus élevée pour le cliché de droite. La barre d'échelle représente 10 nm.

Nanoparticules de nickel de référence

Les NPs de nickel de référence se dissolvent très facilement dans du méthanol. Un flacon contenant 4 mL de méthanol et quelques grains (<100µm de diamètre) de nickel est traité par ultrasons durant une quinzaine de minutes, puis une goutte de solution est déposée par spin coating (100 rps, $t_{séd}$ = 0 sec) sur le substrat. Une illustration du dépôt est donnée à la Fig. 3.7. La densité des dépôts peut être facilement ajustée en jouant sur la quantité de NPs dissoutes [23].

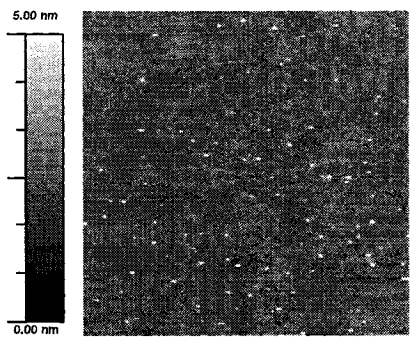


Fig. 3.7. Image AFM (5 µm × 5 µm) d'un dépôt de solution de $Ni_{réf}$-méthanol.

3.4.4. Dépôts mixtes

Des dépôts mixtes à base de mélanges des NPs de Ni avec celles de Fe, ou des NPs de Ni avec celles de FeMo ont été effectués, en différentes proportions. De tels mélanges requéraient la miscibilité des solutions utilisées. C'est pourquoi nous avons préalablement testé la solubilité des particules de FeMo seules dans des solvants organiques, à savoir l'hexane et le toluène. Malgré le fait que la dispersion soit moins bonne que dans les solutions aqueuses ou les alcools utilisés (présence d'agglomérats, Fig. 3.8), cela n'empêche pas de former les mélanges. Comme on peut le voir, les résultats sont très semblables pour les deux solvants et les agglomérats sont de taille raisonnable (environ 7 nm).

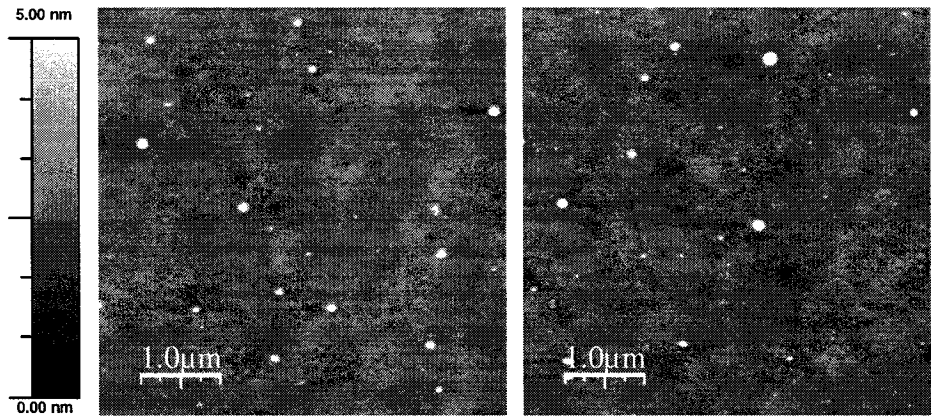


Fig. 3.8. Dépôts de NPs de FeMo préalablement dispersées dans de l'hexane (à gauche) et dans du toluène (à droite). Les grosses particules ont une taille de l'ordre de 7 nm. Les petites une taille de l'ordre de 2 nm.

Les suspensions mixtes sont préparées en mélangeant simplement les suspensions adéquates dans les proportions voulues. Les mélanges testés sont repris dans le Tableau 3.2. Les paramètres de dépôt sont : 100 rps et $t_{séd} = 30$ sec.

Tableau 3.2. Suspensions mixtes de nanoparticules métalliques.

Nom	Composés		Proportions
NiFe13	Ni-Toluène	Fe-Hexane	1 : 3
NiFe31	Ni-Toluène	Fe-Hexane	3 : 1
NiFeMo13	Ni-Toluène	FeMo-Toluène	1 : 3
NiFeMo31	Ni-Toluène	FeMo-Toluène	3 : 1

3.5. Distribution de taille des nanoparticules

Méthode utilisée

Bien que nous ayons pu déterminer la taille des nanoparticules par MET (pour les NPs de Fe et de Ni), il est néanmoins important de savoir si ces tailles sont conservées après dépôt. Les solvants utilisés ainsi que les traitements par ultrasons pourraient en effet modifier la taille des NPs. Nous allons étudier les distributions de taille par imagerie AFM (tapping mode), car c'est la technique la plus précise après dépôt sur les substrats de SiO_2.

La mesure des distributions de taille que nous avons utilisée ici se base sur la méthode de seuil : nous considérons comme particules tous les groupements de pixels dont la hauteur est supérieure au seuil choisi. Chaque groupement est considérée comme étant une particule, dont on peut définir le diamètre moyen et le point culminant. En pratique, les particules observées ont un contour circulaire, ce qui, appuyé par les observations MET et les modélisations des macromolécules du chapitre Chapitre 2, justifie que nous fassions l'hypothèse que les particules demeurent sphériques. La mesure du diamètre peut donc se faire sur base de la hauteur ou de la largeur de la particule. La précision en hauteur est de l'ordre de l'angström. Celle en largeur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres car l'image de la particule est sa convolution avec la pointe. La distance entre deux pixels de l'image est de 10 nm. Nous avons donc basé la mesure de la taille des NPs sur les hauteurs, plus précise. Afin de déterminer les erreurs faites sur les distributions de taille, il est important de cerner les principales sources

d'incertitudes sur les données. Il s'agit principalement de : (i) la résolution des données source (incertitude de 1 Å sur les hauteurs) et (ii) la rugosité du substrat.

Etude des substrats vierges

La rugosité du substrat a été étudiée sur trois substrats vierges différents, menant aux constatations suivantes : la hauteur des pixels constituant le substrat suit une distribution gaussienne, dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 5 Å. Si le zéro d'altitude est défini comme étant au centre de la gaussienne, la contribution de cette dernière est négligeable au-delà de 15 Å, mais importante en deçà (plusieurs dizaines de particules peuvent contribuer, cf. Fig. 3.9). Notez que cette valeur de 15 Å est une borne supérieure. Il arrive que cette limite soit abaissée à 8 Å pour certains substrats, selon leur rugosité mesurée. La détermination de la limite qui a été utilisée pour l'analyse des distributions de taille des NPs se base sur des critères visuels : sont pris en compte le nombre de pixels qui disparaissent lors de l'élévation du seuil de hauteur, la proximité des pixels isolés qui disparaissent, mais également le repérage de particules avant l'application du seuil. Notez que le logiciel utilisé (Nanoscope IIIa) ne permet pas de faire de l'analyse de particules sur base des dérivées premières et/ou secondes, qui aurait certainement permis un repérage plus précis, puisque l'effet de la non-planéité du substrat aurait été fortement réduit.

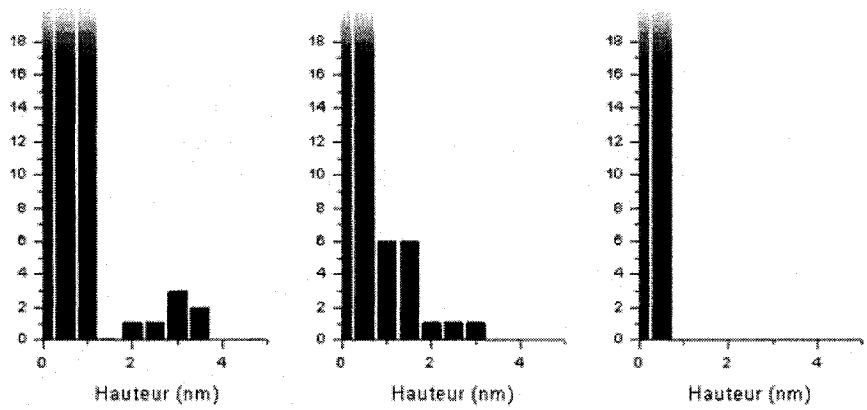


Fig. 3.9. Histogrammes de la distribution de hauteur des rugosités constituant le substrat vierge, pour trois substrats issus de la même galette de SiO_2/Si.

Etude des particules déposées

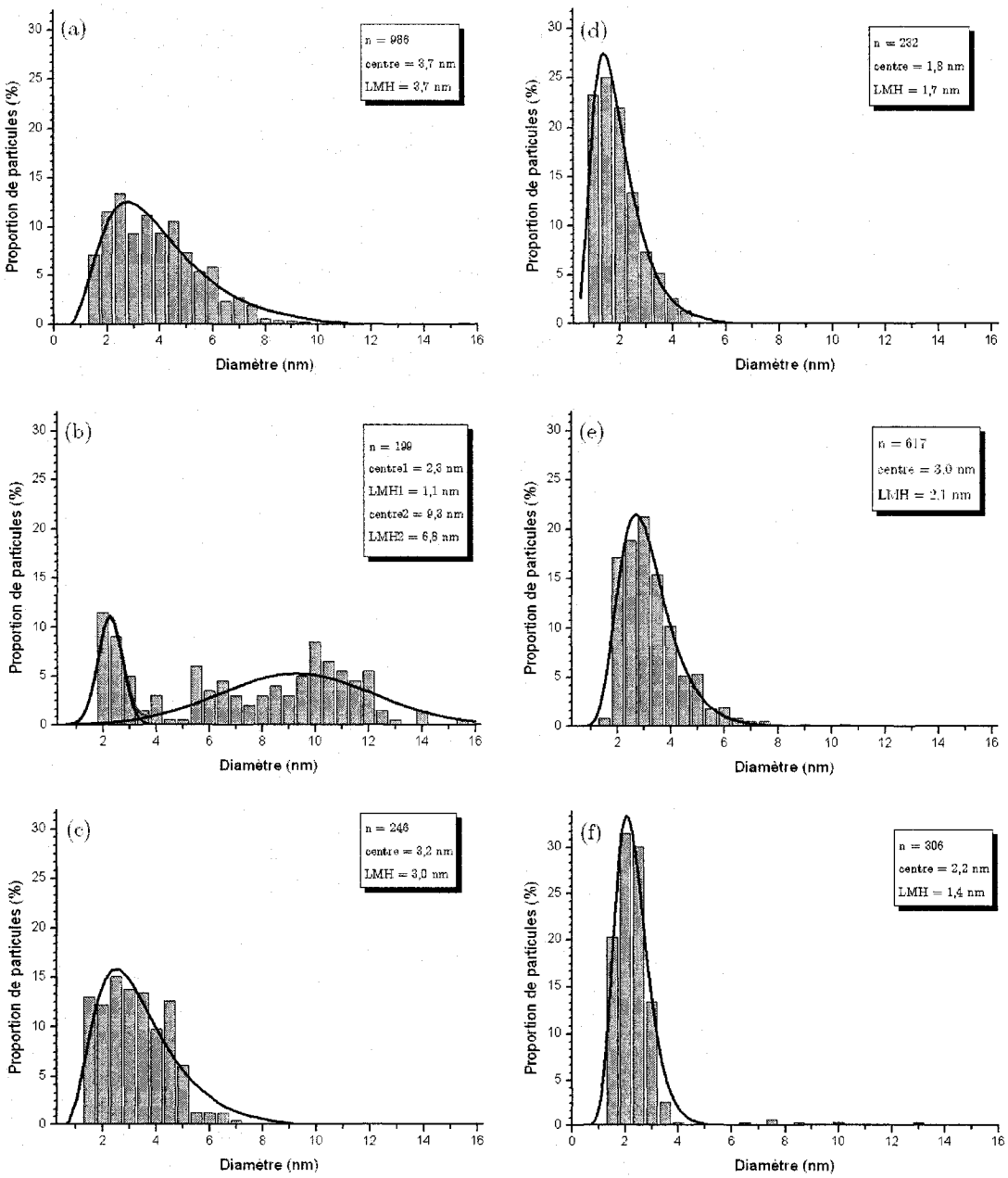


Fig. 3.10. Histogramme de distribution des tailles de différents dépôts de NPs sur des substrats de SiO_2, ajustées par des courbes de distribution log-normales (gaussienne dans le cas (b)). Les suspensions ayant servi aux dépôts sont : (a) $Ni_{réf}$-méthanol, (b) Fe-hexane, (c) Ni-toluène, (d) FeMo-méthanol, (e) FeMo-acide, (f) FeMo-H_2O.

Nous avons étudié la distribution de taille pour six dépôts différents sur des substrats de SiO_2, à savoir : (a) $Ni_{réf}$-méthanol, (b) Fe-hexane, (c) Ni-toluène, (d) FeMo-méthanol, (e) FeMo-acide, (f) FeMo-H_2O. Les résultats obtenus sont présentés à la Fig. 3.10. Les statistiques ont été effectuées sur les échantillons présentant la plus grande densité de NPs. Du fait de la rugosité du substrat (cf. discussion précédente), les barres d'histogramme en deçà d'environ 2 nm ne sont pas représentées pour la clarté des graphes. Ce seuil varie avec la rugosité des différents substrats.

Les histogrammes sont approchés par des courbes de distribution log-normales (gaussienne dans le cas (b)), asymétriques, qui correspondent mieux aux distributions réelles de taille de particules que des gaussiennes. Les données essentielles sont reprises dans le cadre : n est le nombre de NPs utilisées pour construire l'histogramme, *centre* est l'emplacement du centre de la distribution (différent de l'emplacement du sommet) et LMH est la largeur à mi-hauteur de la courbe.

Avant d'interpréter les résultats, il est important de comprendre que la distribution de hauteurs mesurées dépend de l'emplacement des particules sur le substrat. Deux NPs identiques donneront des hauteurs différentes si l'une se trouve dans un creux du substrat et l'autre sur une bosse. L'erreur moyenne commise est de l'ordre de la largeur à mi-hauteur de la gaussienne représentant la rugosité des substrats, à savoir environ 5 Å. C'est pourquoi les barres d'histogrammes doivent être établies avec des intervalles d'au moins 5 Å.

La Fig. 3.10a correspond aux dépôts de la suspension de $Ni_{réf}$-méthanol. Une comparaison avec les résultats obtenus par Paillet *et al.* [23] présentés à la section 2.2 (Fig. 2.1) indique que nos particules ont un diamètre mesuré plus petit d'environ 1 nm (3,7 nm au lieu de 4,7 nm). La largeur à mi-hauteur reste cependant la même (3,7 nm). Cette distribution de taille est assez large.

L'histogramme de la Fig. 3.10b, qui correspond aux dépôts de la suspension de Fe-hexane, peut être approché par plusieurs courbes. Nous avons décidé de séparer cette distribution en deux parties : une étroite aux petites tailles (2,3 nm ; LMH = 1,1 nm) et une large correspondant aux tailles plus grandes (9,3 nm ; LMH = 6,8 nm). Au cours du traitement par ultrasons, les NPs, initialement très monodisperses et d'un diamètre

moyen de 8 nm, se sont apparemment fractionnées en morceaux plus petits, qui se sont ou non agglomérés. Cela mène à un élargissement de la distribution de taille des NPs. Certains fragments, d'une taille moyenne de 2 nm, sont beaucoup plus présents. Une interprétation de cette distribution serait que les NPs initiales se fractionnent en perdant de petits morceaux, plutôt qu'en deux ou trois parties de tailles semblables. Les morceaux restants, plus ou moins gros, contribuent à la partie de gauche de la gaussienne large. Les petits morceaux, qui ont une taille moyenne de 2 nm peuvent soit s'agglomérer (entre eux ou avec des morceaux plus gros, pour former la partie de droite de la gaussienne large), soit rester tels quels et former le pic étroit aux alentours de 2 nm.

La Fig. 3.10c nous indique que les NPs de Ni semblent ne pas s'agglomérer dans le toluène. La distribution de taille reste semblable à ce qu'elle était initialement (environ 3,2 nm, avec une LMH de 3,0 nm).

Les Fig. 3.10 d à f permettent de comparer l'effet des solvants sur les NPs de FeMo, le but étant d'individualiser ces NPs de 2,1 nm, en brisant les cristaux qu'ils forment entre eux. Le méthanol est le solvant qui donne les plus petites NPs (1,8 nm, LMH = 1,7 nm, Fig. 3.10d). Il avait d'ailleurs déjà été repéré comme celui dans lequel les NPs semblaient se dissoudre le plus facilement. Vient en seconde place l'eau (2,2 nm, Fig. 3.10e), plus monodisperse (LMH = 1,4 nm), puis l'acide (3,0 nm, LMH = 2,1 nm, Fig. 3.10f).

3.6. Conclusion

Contrairement à ce que nous espérions initialement, les dépôts apparaissent moins monodisperses que les entités de départ synthétisées. Cela est principalement dû à l'agglomération des NPs dans le solvant utilisé pour les dépôts et à l'apparente dégradation des NPs au cours du traitement par ultrasons. L'apparente diminution de la monodispersité est également partiellement due à la technique utilisée pour la mesure des diamètres : l'AFM donnera des distributions de diamètre élargies par rapport à celles obtenues par MET, à cause de la non planéité du substrat. L'utilisation d'une

méthode de dispersion plus douce que les ultrasons et/ou de solvants moins agressifs pourrait permettre d'améliorer la monodispersité des NPs déposées.

La distribution de taille des NPs est néanmoins bonne car proche des diamètres habituels des nanotubes de carbone monofeuillets. Cela permet d'envisager de limiter la formation de fagots de NTCs, ainsi que de favoriser la croissance de tubes individuels, voire de réduire leur diamètre. Il a en effet été observé que la taille des NPs influençait le diamètre des NTCs en leur imposant une limite supérieure, mais pas inférieure [33].

Les dépôts à partir d'une même suspension sont difficilement reproductibles sur des périodes aussi longues qu'une journée (agglomération puis nécessité de passage aux ultrasons avant chaque dépôt). Nous nous affranchissons de ce problème en effectuant une image AFM de chaque dépôt de NPs. Cela est de toutes façons préférable, même en cas de bonne reproductibilité des dépôts, afin de s'assurer de l'aspect initial du substrat avant synthèse des NTCs, et de pouvoir le comparer à son apparence après synthèse.

Les méthodes de synthèse exposées dans cet ouvrage permettent toutes d'effectuer une quantité virtuellement illimitée de dépôts de NPs dans l'optique de nos croissances de NTCs. En effet, une synthèse, dans les quantités décrites dans le présent ouvrage, permet à elle seule de générer au moins 10000 dépôts. En raison de la stabilité chimique des NPs (elles sont déjà oxydées), il sera possible d'effectuer de nombreuses croissances à partir du même échantillon de nanoparticules.

Chapitre 4. Croissance et caractérisation des nanotubes de carbone

En recherche, on distingue deux tendances : la production de NTCs à des fins commerciales, et celle des NTCs à des fins de caractérisation des propriétés. Dans le cadre de notre étude (caractérisation des propriétés), c'est plutôt à l'objet individuel que nous nous intéresserons. Au cours de ce chapitre, nous exposerons la technique de croissance qui a été utilisée ainsi que les résultats des caractérisations par AFM et MEB obtenus. L'influence des différents types de NPs qui ont été présentées dans les chapitres précédents sera étudiée, ainsi que l'influence d'un prétraitement hydrogène et la cinétique de croissance.

4.1. Expérimental

4.1.1. Description du dispositif

Le système utilisé pour la synthèse des NTCs est illustré à la Fig. 4.1. Les 6 substrats sont répartis équitablement entre deux nacelles rectangulaires en quartz (2 cm × 5 cm). Les bords des substrats sont parallèles à l'axe du four, au cas où l'orientation des substrats jouerait un rôle sur la croissance. Les nacelles sont placées côte à côte dans un tube en quartz de 7,5 cm de diamètre et 120 cm de long. Le tube est placé dans un four tubulaire (Carbolite® 12-75-700 à 3 zones de régulation) de 75 cm de long. Un régulateur de température contrôle la rampe de chauffe, la température et la durée du

pallier de synthèse. La pression à l'intérieur du système est mesurée par un manomètre détectant des déviations allant de -1 bar à +1 bar par rapport à la pression atmosphérique. Le débit d'argon est régulé par un débitmètre à bille, tandis que les débits d'hydrogène et de méthane sont contrôlés par des débitmètres massiques.

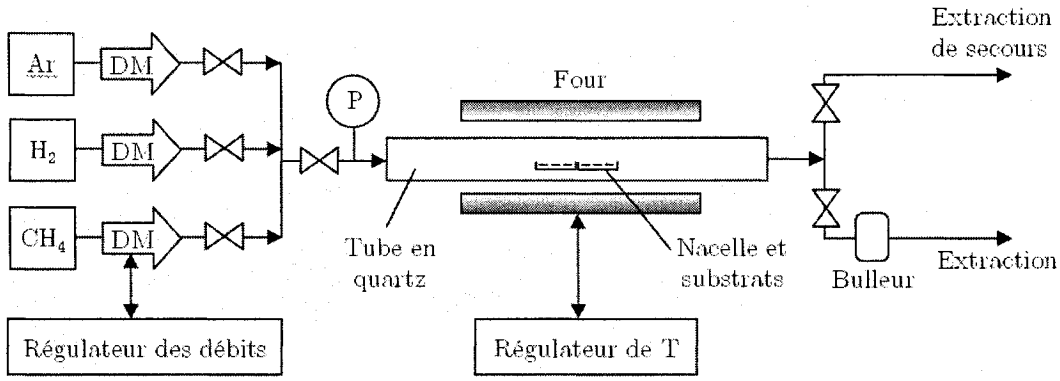


Fig. 4.1. Représentation schématique du système CVD utilisé pour la croissance des NTCs.

4.1.2. Déroulement des croissances

Etape 1 : Purges et contrôles de sécurité

Chaque croissance est précédée d'un ensemble de purges et de contrôles de sécurité. Ceux-ci consistent en les étapes suivantes :

1) **Test du détendeur d'Ar.** Les vannes de sortie sont fermées et le tube de quartz est rempli d'Ar. On vérifie que la pression stabilisée n'excède pas 400 mbar, et que les indications lues sur le détendeur correspondent bien à celles du manomètre.

2) **Test de fuite.** On ferme l'arrivée d'Ar et on attend 30 minutes. La baisse de pression dans le réacteur ne doit pas excéder 1 mbar/min.

3) **Purge d'Ar.** Une purge d'Ar à 5 L/min est effectuée pendant 15 minutes. Elle permet de nettoyer les lignes et le réacteur de l'air ambiant avant introduction de CH_4 et H_2 (élimination de l'oxygène, dont la présence pourrait conduire à un mélange explosif en présence d'une source de chaleur).

4) **Test du détendeur de CH_4.** Même test que pour l'Ar.

5) **Purge de CH_4.** Une purge de CH_4 à 2 L/min (débit maximal du débitmètre massique dédié) est effectuée pendant 3 min afin de nettoyer les lignes d'éventuelles impuretés.

6) **Test du détendeur de H_2.** Même test que pour l'Ar.

7) **Purge de H_2.** Une purge de H_2 à 1 L/min (débit maximal du débitmètre massique dédié) est effectuée pendant 3 min pour nettoyer les lignes.

8) Ouverture du réacteur et introduction des échantillons. Début de l'étape 2.

Etape 2 : Synthèse

Le protocole de synthèse a été optimisé par Matthieu Paillet [23]. La température de synthèse est de 900°C. Les gaz précurseurs sont du méthane et de l'hydrogène. Le méthane est en effet un des hydrocarbures utilisés en synthèse de NTCs dont l'enthalpie de formation est la plus élevée. Cela permet d'éviter l'auto-décomposition du gaz et limite donc la formation de carbone amorphe non désiré. L'hydrogène permet de réguler la disponibilité d'atomes de carbone pendant la synthèse, en déplaçant l'équilibre $CH_4 \rightleftharpoons C + H_2$ dans le sens de la formation du méthane. L'hydrogène (réducteur) influe également sur l'état d'oxydation et d'agglomération des NPs de catalyseur.

Ce protocole de synthèse est représenté schématiquement à la Fig. 4.2. La montée en température se fait avec une rampe de 20°C/min. Les deux extrémités du tube en quartz sont exposées à l'air. Le but est d'enlever les polluants organiques par décomposition et formation de CO, ce qui a lieu en deçà de 650°C. Les extrémités du four sont ensuite refermées et une purge d'argon (5 L/min, pendant 15 min) est effectuée jusqu'à la température de synthèse (900°C). Au cours de l'étape de synthèse, nous étudierons la cinétique de croissance en faisant varier le temps de synthèse t_{sth}. La durée standard d'une synthèse est fixée par défaut à 60 minutes. L'effet d'un prétraitement à l'hydrogène, juste avant la synthèse, sera également étudié. Après la synthèse, une purge d'Ar (5 L/min, pendant 15 min) est effectuée. Le four est ensuite arrêté et un léger flux d'Ar (0,5 L/min) circule pendant le refroidissement du four. A 400°C, de l'argon est maintenu en surpression (350 mbar) dans le tube par le biais du

détendeur de la bouteille d'Ar (refroidissement statique pour limiter les quantités d'Ar utilisées).

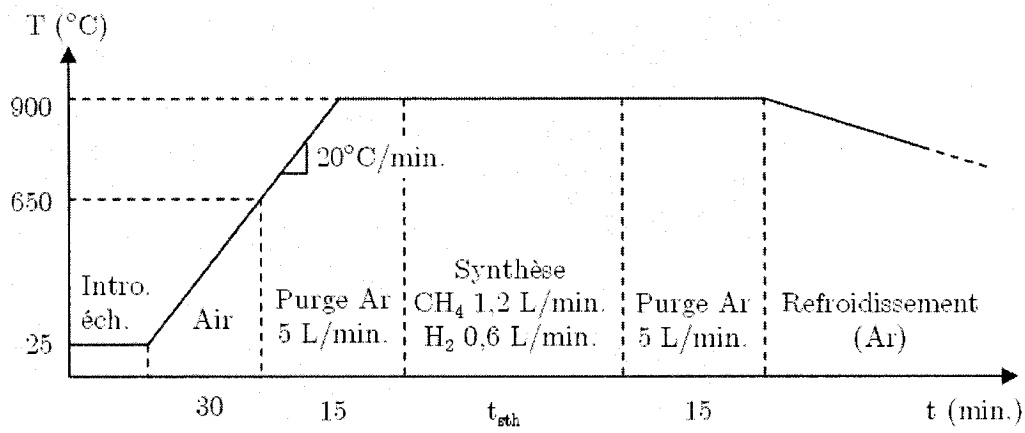


Fig. 4.2. Protocole de synthèse standard utilisé pour la croissance des NTCs par CVD.

4.2. Résultats et discussion

Dans cette section, on étudie plusieurs aspects de la croissance, à savoir l'influence des nanoparticules de catalyseur, celle d'un prétraitement hydrogène, ainsi que celle du temps de croissance. Les investigations sont effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM).

Le MEB a l'avantage d'être une technique d'imagerie rapide permettant d'observer des surfaces relativement larges. Nous pouvons dès lors avoir une information sur la répartition des NTCs sur le substrat, ainsi que sur leur densité et leur longueur. Le grandissement minimal permettant d'observer et de distinguer les NTCs est de 400× (i.e. une image de 300 μm × 240 μm). Une qualité optimale est obtenue pour des grandissements supérieurs à 5000× (i.e. image de 24 μm × 20 μm). Nous utilisons des substrats non métallisés et la distance de travail minimale (5 mm).

L'imagerie par AFM vient compléter les renseignements obtenus par MEB, en donnant accès à des données à plus petites échelles, telles que le diamètre des NTCs et

des NPs. L'allure des substrats avant et après synthèse par CVD sera comparée. Notez que les images AFM avant CVD ont été effectuées par balayage rapide (5 µm × 5 µm, 512×512 pixels, 10 µm/s, mode tapping), afin d'obtenir l'allure générale de la distribution des NPs sur le substrat. Ceci permet un gain de temps considérable dans l'obtention de l'information recherchée (malgré l'éventuelle apparition de traînées sur les images).

4.2.1. Influence du catalyseur

Nous commençons par étudier le résultat des synthèses CVD d'une heure à 900°C (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min), pour les différents types de suspensions de NPs dont nous avons discuté les dépôts au cours du chapitre Chapitre 3. Il s'agit des suspensions suivantes : $Ni_{réf}$-méthanol, Fe-hexane, Ni-toluène, FeMo-méthanol, FeMo-acide, FeMo-H_20. Les données obtenues par AFM et MEB vont nous permettre de discuter la densité et l'homogénéité de la répartition des nanotubes sur les substrats. Nous en déduirons l'influence de la composition et de la taille des nanoparticules de catalyseurs. La distribution de taille des nanotubes sera ensuite étudiée.

Influence du catalyseur sur le rendement des croissances de NTCs

Avant d'interpréter les images, il est important de porter attention aux limitations intrinsèques des techniques utilisées. Dans le cas de l'AFM, une de ces limitations est l'improbabilité d'observer un substrat deux fois au même endroit sans repères lithographiques. Dès lors, en cas de non homogénéité de la répartition des NTCs sur le substrat, il est possible d'observer des zones d'allures différentes. Néanmoins, les zones « à risques », tels que les bords du substrat, ont été évitées. En outre, quatre zones différentes de 5 µm × 5 µm et éloignées de 10 µm ont à chaque fois été balayées par AFM. Ces zones étaient relativement semblables les unes aux autres, ce qui laisse supposer une homogénéité locale du substrat sur des carrés de l'ordre de 15 µm × 15 µm. A plus grande échelle, des images MEB prises à différents endroits du substrat

montrent elles aussi une bonne répétabilité. Cela permet de supposer que les images utilisées sont généralement représentatives de la globalité du substrat. Une analyse statistique plus approfondie de chacun des substrats serait nécessaire pour confirmer cette première constatation.

Commençons par observer les clichés MEB. Si l'on compare les images MEB de la Fig. 4.3, on constate une densité de NTCs plus ou moins élevée selon la nature du catalyseur utilisé. Les NPs de Fe (Fig. 4.3b) donnent par exemple une densité relativement élevée de NTCs, emmêlés les uns aux autres. Par contre, les NPs de $Ni_{réf}$ (Fig. 4.3a) donnent une densité faible de NTCs : ceux-ci sont facilement distinguables les uns des autres. On observe d'ailleurs fréquemment, dans ce dernier cas, des NTCs courts qui croisent un NTC plus long. Les NTCs isolés, même courts, semblent cependant beaucoup moins fréquents. En fait, ceux-ci sont présents mais ils sont beaucoup plus difficiles à visualiser avec le MEB. Cela vient probablement des effets de contraste dans le MEB en présence de charges : un réseau de nanotubes connectés entre eux permet d'évacuer ces charges et offre un meilleur contraste par rapport aux nanotubes individuels. Ainsi, en considérant à nouveau la Fig. 4.3b, où la densité des tubes est élevée, il se pourrait que les petites zones, où il ne semble pas y avoir de NTC, contiennent des tubes isolés, ce qui nécessiterait qu'ils soient relativement petits (de l'ordre du micromètre ou inférieur).

Par conséquent, plus la densité de NTCs est faible, plus le nombre de NTCs risque d'être sous-estimé, à cause de l'augmentation de la probabilité d'avoir des NTCs non rattachés au réseau de percolation. Cette constatation limite donc notre capacité à évaluer les résultats de croissance avec le MEB. En outre, dans les cas de densité de tubes élevée, l'emmêlement des NTCs empêche toute estimation de leur longueur.

La Fig. 4.3c nous informe que la densité de NTCs obtenue à partir des NPs de Ni est faible. Le nickel (aussi bien celui issu des NPs de Ni que des NPs de $Ni_{réf}$) permet néanmoins de produire des NTCs assez longs (> 10 µm) ; le fer a conduit à la formation de NTCs trop denses pour pouvoir tirer des conclusions sur leur longueur. Il est toutefois fort probable que ceux-ci ont des longueurs comparables.

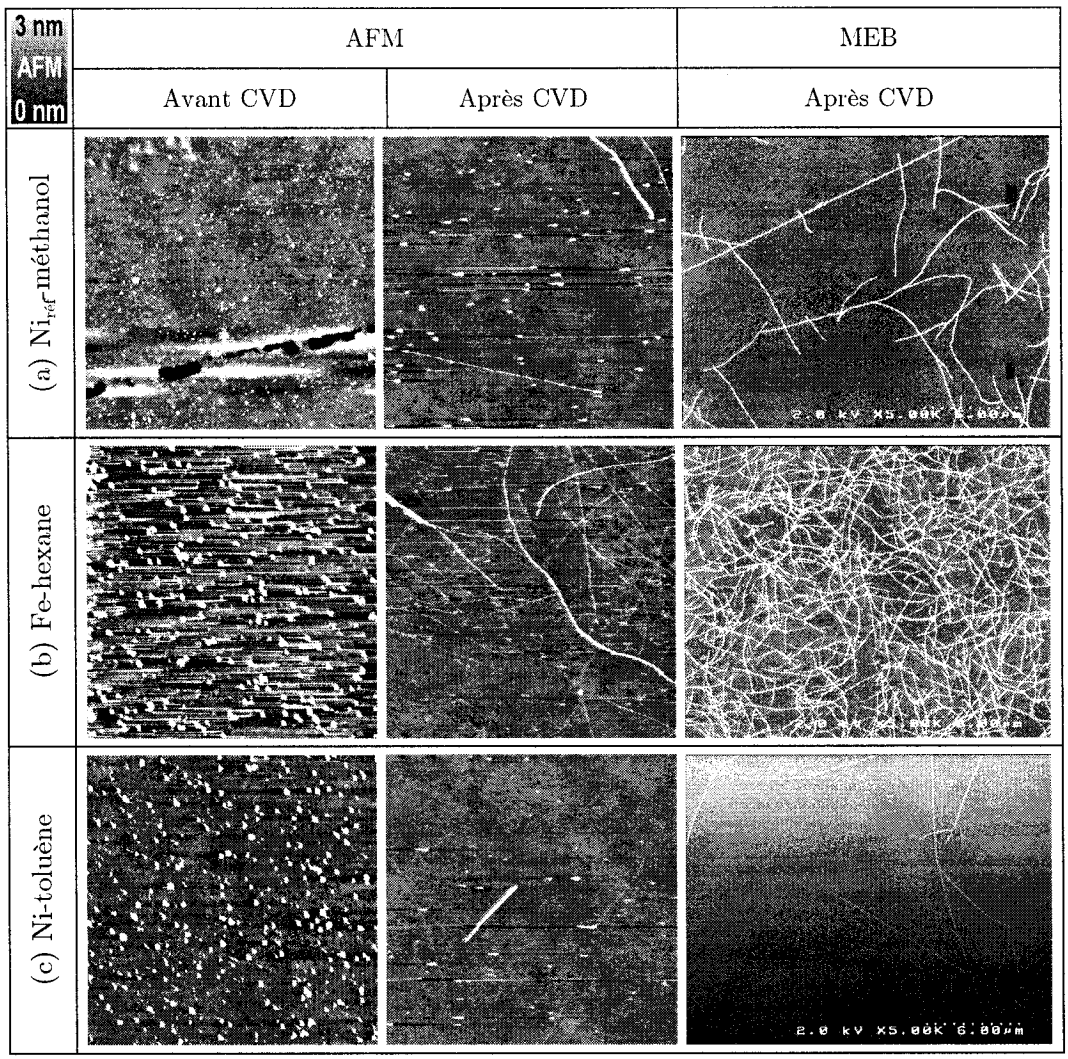


Fig. 4.3. Images AFM (5 µm × 5 µm) des substrats sur lesquels ont été déposées des NPs à partir de différentes suspensions : (a) $Ni_{réf}$-méthanol, (b) Fe-hexane, (c) Ni-toluène, avant et après CVD d'une heure (H_2 0,6 L/min + CH_4 1.2 L/min), sans prétraitement H_2. Images MEB à échelle plus large (5000×, la largeur d'une image correspond à 24 µm).

La Fig. 4.4 compare des substrats où les nanoparticules sont de nature identique (FeMo), mais ont été dispersées dans des solvants différents, à savoir du méthanol, une solution acide (HCl, pH ≈ 2) et de l'eau. Ici, on obtient des densités de NTCs proches et relativement élevées dans les trois cas. Un examen au MEB à plus faible grandissement nous informe que la densité des NTCs est plus élevée lorsque le solvant est du méthanol

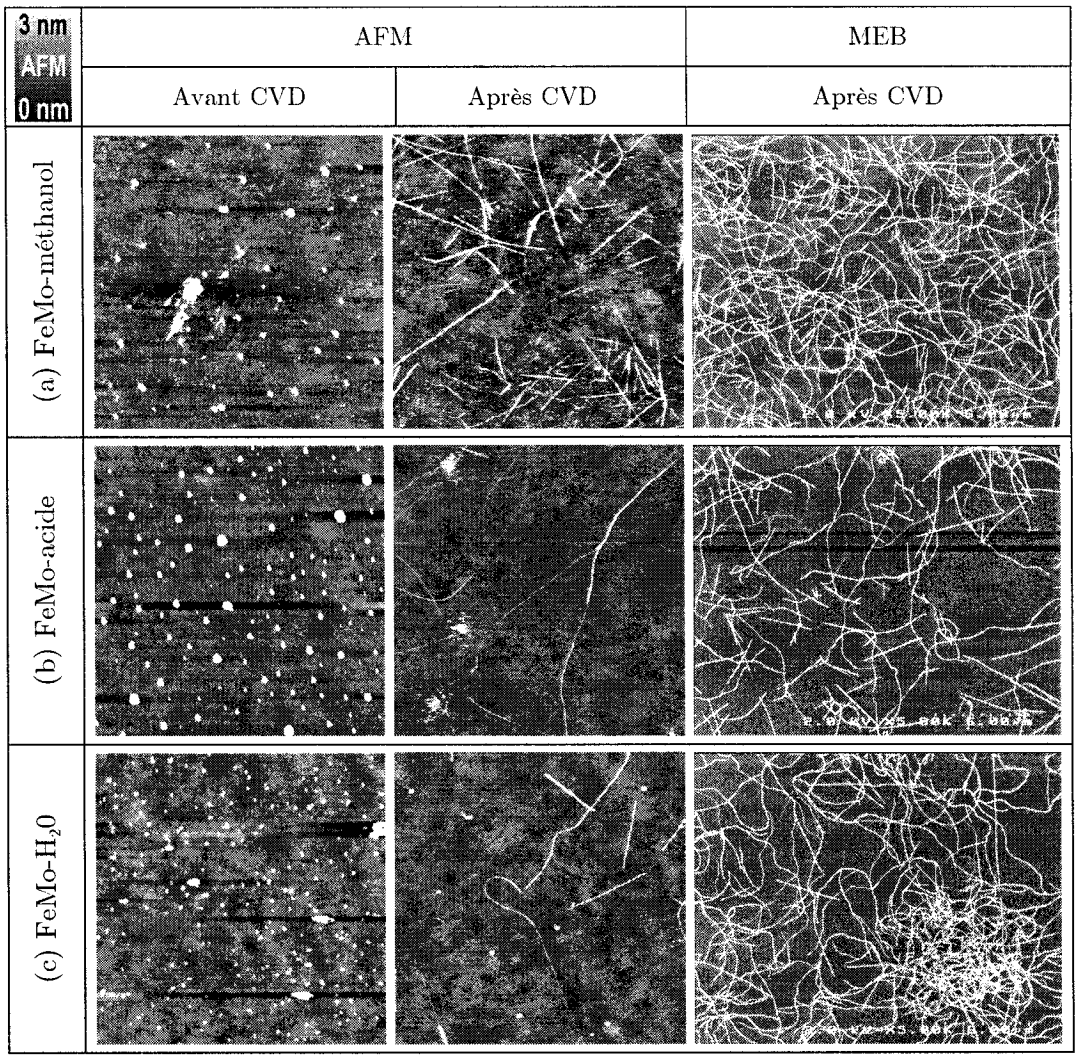


Fig. 4.4. Images AFM (5 μm × 5 μm) des substrats sur lesquels ont été déposées des NPs à partir de différentes suspensions : (a) FeMo-méthanol, (b) FeMo-acide, (c) FeMo-H_20, avant et après CVD d'une heure (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min), sans prétraitement H_2. Images MEB à échelle plus large (5000×, la largeur d'une image correspond à 24 μm).

que lorsque c'est de l'eau ou une solution acide (Fig. 4.5). L'inhomogénéité de la répartition des tubes à densité plus faible pourrait n'être qu'apparente, comme nous l'avons déjà observé : les espaces qui semblent vides pourraient être couverts de NTCs isolées ou « d'îlots de NTCs » (i.e. un nombre restreint de NTCs connectés entre eux mais isolés du réseau de percolation). Les zones les moins denses en NTCs de la Fig. 4.4

rendent possible l'évaluation de la longueur des NTCs, à savoir quelques dizaines de micromètres de long.

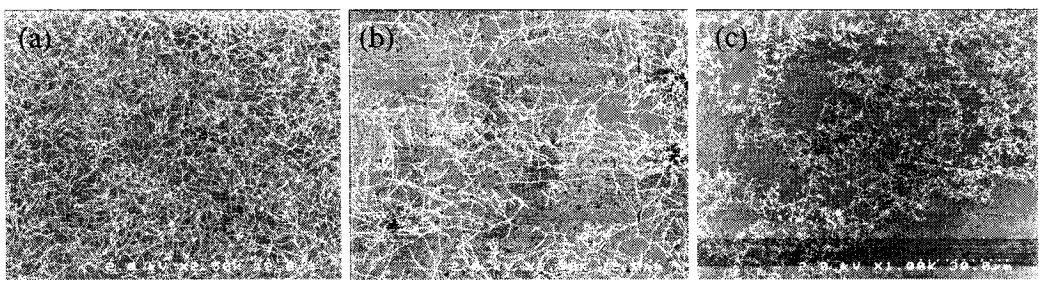


Fig. 4.5. Images MEB des substrats sur lesquels ont été déposées des NPs à partir de différentes suspensions : (a) FeMo-méthanol (2500×, largeur de l'image : 48 μm), (b) FeMo-acide (2500×, largeur de l'image : 48 μm), (c) FeMo-H_2O (1000×, largeur de l'image : 120 μm), après CVD d'une heure (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min), sans prétraitement H_2.

Considérons maintenant les images AFM. Les densités initiales de NPs déposées sur les substrats étaient respectivement 700/μm² ($Ni_{réf}$-méthanol), 300/μm² (Fe-hexane), 250/μm² (Ni-toluène), 70/μm² (FeMo-méthanol), 130/μm² (FeMo-acide) et 200/μm² (FeMo-H_2O). Malgré les différences entre densités utilisées, nous pouvons tirer des déductions intéressantes en comparant les substrats.

Nous avons observé que les substrats à faible densité de NTCs étaient ceux produits à partir des dépôts de solution de $Ni_{réf}$-méthanol et de Ni-toluène. Parmi les quatre autres solutions, donnant toutes des substrats à forte densité de NTCs, celle de FeMo-méthanol mène aux plus hautes densités de NTCs. Or la densité de NPs déposées à partir de la solution de méthanol était la plus faible (70/μm²), tandis que la densité de NPs de $Ni_{réf}$ était la plus élevée (700/μm²). On en déduit que c'est la nature et la taille des NPs, plus que leur densité, qui va influencer la densité de NTCs. Ainsi, les NPs de FeMo semblent plus réactives que celles de Fe, elles-mêmes beaucoup plus réactives que celles de Ni et $Ni_{réf}$.

Lorsqu'on compare les images AFM avant et après synthèse, on constate que la densité de NPs a fortement diminué (Fig. 4.3 et Fig. 4.4). Les NPs de $Ni_{réf}$ ont une densité environ dix fois moindre, mais semblent s'être agglomérées. Par contre, la densité des NPs de Fe est restée semblable mais les NPs ont diminué de taille. Quant

aux NPs de Ni, elles ont à la fois diminué en densité et en taille. Le solvant dans lequel ont été dissoutes les NPs de FeMo semble également jouer un rôle important : dans le cas où le solvant était du méthanol, les NPs, agglomérées au départ, semblent s'être fractionnées en de nombreuses petites particules. Dans le cas du HCl, les NPs semblent également s'être fractionnées, mais au lieu d'être réparties sur le substrat, on les retrouve regroupées en petits ensembles partiellement agglomérés. Dans le cas où le solvant était de l'eau, les NPs ont conservé la même taille mais nombre d'entre elles ont disparu.

Ces constatations apparemment disparates peuvent trouver plusieurs explications. Premièrement, comme nous l'avons mentionné plus tôt, les images AFM avant et après synthèse ne représentent pas la même zone. Deuxièmement, le traitement thermique (oxydant puis réducteur) subi par les NPs au cours de la synthèse pourrait avoir plusieurs effets sur les NPs. Par exemple, leur migration en surface (favorisée par un état réduit) peut conduire à leur agglomération entre voisins proches. La réduction de taille des particules pourrait être due à la décomposition des composés carbonés comme les surfactants. L'incorporation d'atomes de carbone dans les NPs métalliques devrait effectivement entraîner leur contraction. La disparition de particules pourrait trouver son origine dans leur hydrogénation. Cela est peu probable dans le cas de métaux, trop lourds, mais est possible pour des particules organiques qui seraient mêlées aux catalyseurs.

Influence du catalyseur sur la distribution de diamètre des NTCs

Les histogrammes de diamètres des NTCs sont établis en mesurant manuellement le profil des sections de NTCs sur les images AFM. Les résultats obtenus sont affichés à la Fig. 4.6 et à la Fig. 4.7, qui donne également la distribution de taille des NPs de départ. Comme décrit à la section précédente, la densité de NTCs produits à partir des NPs de $Ni_{réf}$ et Ni sont assez faibles. Des balayages par AFM de surfaces supérieures à 100 μm^2 n'ont permis de révéler que quelques NTCs. Ces résultats ne

permettent pas d'établir de statistiques et n'ont donc pas été présentés. Les diamètres des quelques NTCs repérés étaient de l'ordre de 1,5 nm pour les NPs de $Ni_{réf}$ et de 1,0 nm pour les NPs de Ni.

Dans les autres cas, un ajustement des distributions par des courbes log-normales a été effectué. A chaque distribution de diamètre des NTCs a été associée la distribution initiale du diamètre des NPs. Les abscisses ont été mises à la même échelle à des fins de comparaison. Un tableau récapitulatif reprenant le centre et la largeur à mi-hauteur des profils a été établi (Tableau 4.1). Les statistiques ont été établies sur un nombre limité de NTCs (entre 27 et 58), ce qui permet seulement de définir une tendance.

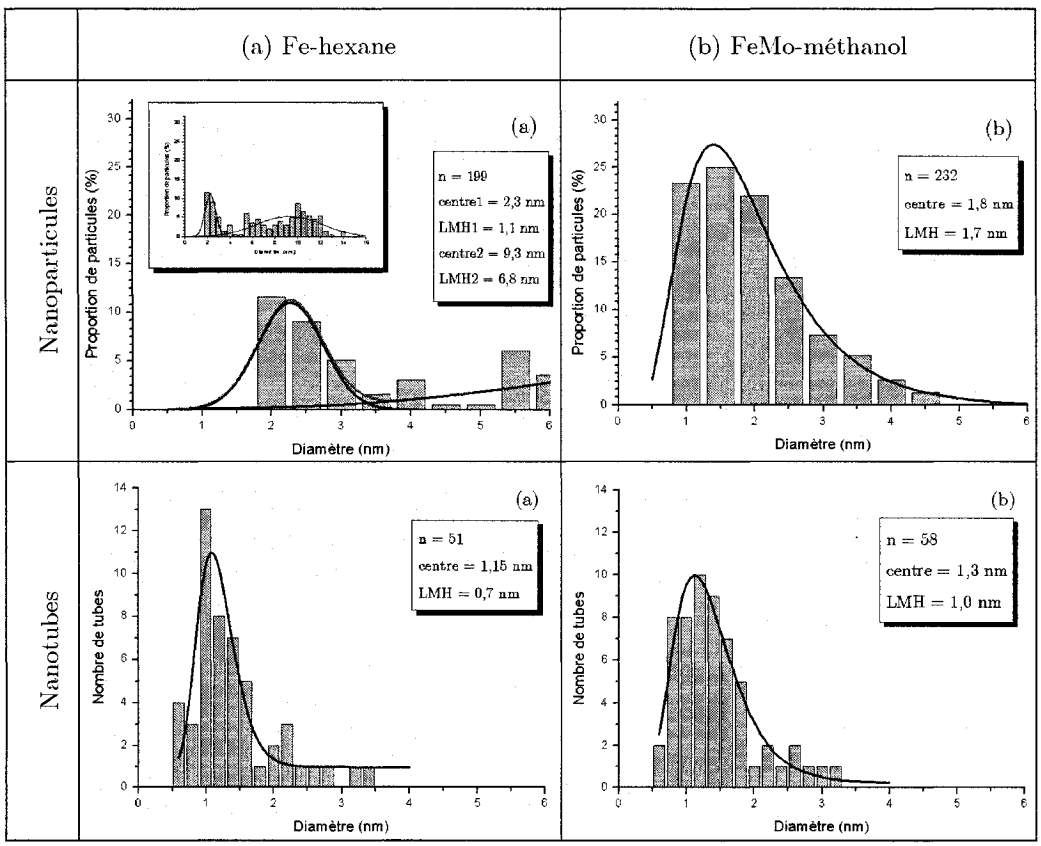


Fig. 4.6. Histogramme de distribution des diamètres NPs ainsi que des NTCs synthétisés à partir de celles-ci (ajustements lognormaux). Les suspensions ayant servi aux dépôts sont : (a) Fe-hexane et (b) FeMo-méthanol.

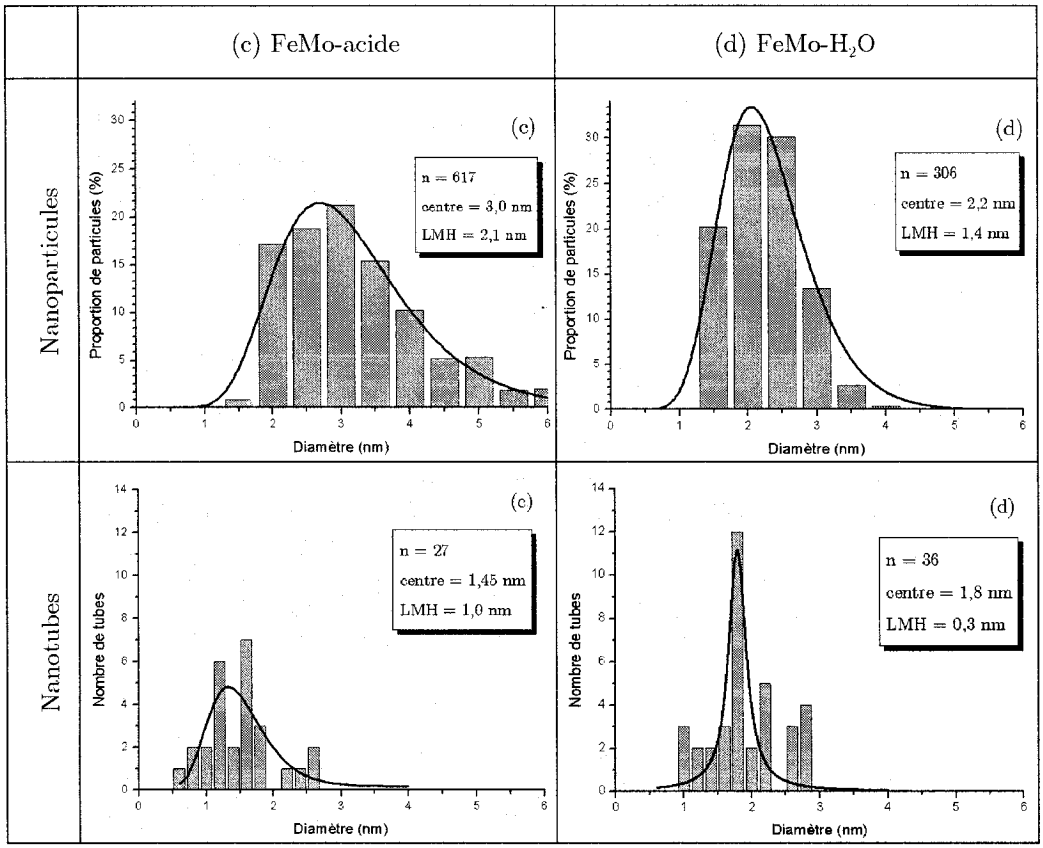


Fig. 4.7. Histogramme de distribution des diamètres NPs ainsi que des NTCs synthétisés à partir de celles-ci (ajustements lognormaux). Les suspensions ayant servi aux dépôts sont : (c) FeMo-acide et (d) FeMo-H_2O.

Tableau 4.1. Tableau comparatif reprenant le centre et la largeur à mi-hauteur des courbes de distribution du diamètre des NPs, ainsi que ceux des NTCs obtenus à partir d'elles.

	(a) Fe-hexane		(b) FeMo-métOH		(c) FeMo-acide		(d) FeMo-H_2O	
	Centre	LMH	Centre	LMH	Centre	LMH	Centre	LMH
NPs	2,3/9,3	1,1/6,3	1,8	1,7	3,0	2,1	2,2	1,4
NTCs	1,15	0,7	1,3	1,0	1,45	1,0	1,8	0,3

En se référant au Tableau 4.1, on note immédiatement que le diamètre moyen des NTCs produits est inférieur au diamètre moyen des NPs, dans les quatre cas. Il pourrait être tentant d'en déduire que les NTCs croissent à partir de NPs dont le

diamètre est plus grand que celui du nanotube. Cependant, cela impliquerait la conservation de la taille des NPs pendant la synthèse, et nous avons vu que ce n'était généralement pas le cas. On constate également que la largeur à mi-hauteur (LMH) des profils des NTCs est plus faible que celle des NPs initiales.

Dans le cas du Fe, la présence de NPs volumineuses semble ne pas avoir porté préjudice au diamètre des NTCs obtenus. En effet, le centre de la distribution est à 1,15 nm avec une LMH de 0,7 nm. Notez qu'aucune grosse particule n'était visible après la synthèse, ce qui pourrait remettre en cause leur présence au moment de l'introduction des précurseurs carbonés.

Lorsqu'on compare le profil de diamètre des NPs avec celui des NTCs, on constate que ce n'est pas parce qu'un type de catalyseurs est en moyenne plus petit qu'un autre qu'il en sera de même pour le diamètre des NTCs. Par exemple, les NPs FeMo-acide, qui ont un diamètre moyen de 3,0 nm, produisent des NTCs dont le diamètre moyen est de 1,45 nm, alors que les NPs FeMo-H_2O, qui ont un diamètre moyen de 2,2 nm, produisent des NTCs dont le diamètre moyen est de 1,8 nm.

Par contre, la comparaison des LMH semble indiquer que plus une distribution de diamètres de NPs est étroite initialement, plus il en sera de même pour la distribution de diamètre des NTCs. Quelques bémols doivent cependant être apportés à cette constatation : (i) dans le cas du Fe, la contribution des NPs les plus larges a été ignorée, alors qu'elles ont certainement un rôle à jouer ; (ii) le pic de diamètre à 1,8 nm pour les NTCs synthétisés à partir des NPs de FeMo-H_2O semble fort étroit ; une confirmation de ce résultat nécessiterait une statistique sur un plus grand nombre de tubes ; (iii) les deux cas restants affichent des LMH différentes pour les NPs mais identiques pour les NTCs. La tendance observée sur les LMH nécessite donc des résultats complémentaires à des fins de confirmation.

Nous insistons sur la prudence dont il faut faire preuve par rapport aux résultats exposés. Bien que ceux-ci laissent supposer certaines tendances liant les distributions de taille des NPs à celles des NTCs, ces tendances se doivent d'être cautionnées par une étude statistique sur un plus grand nombre de tubes et sur la variation de taille des catalyseurs au cours de la synthèse.

Dépôts mixtes de nanoparticules

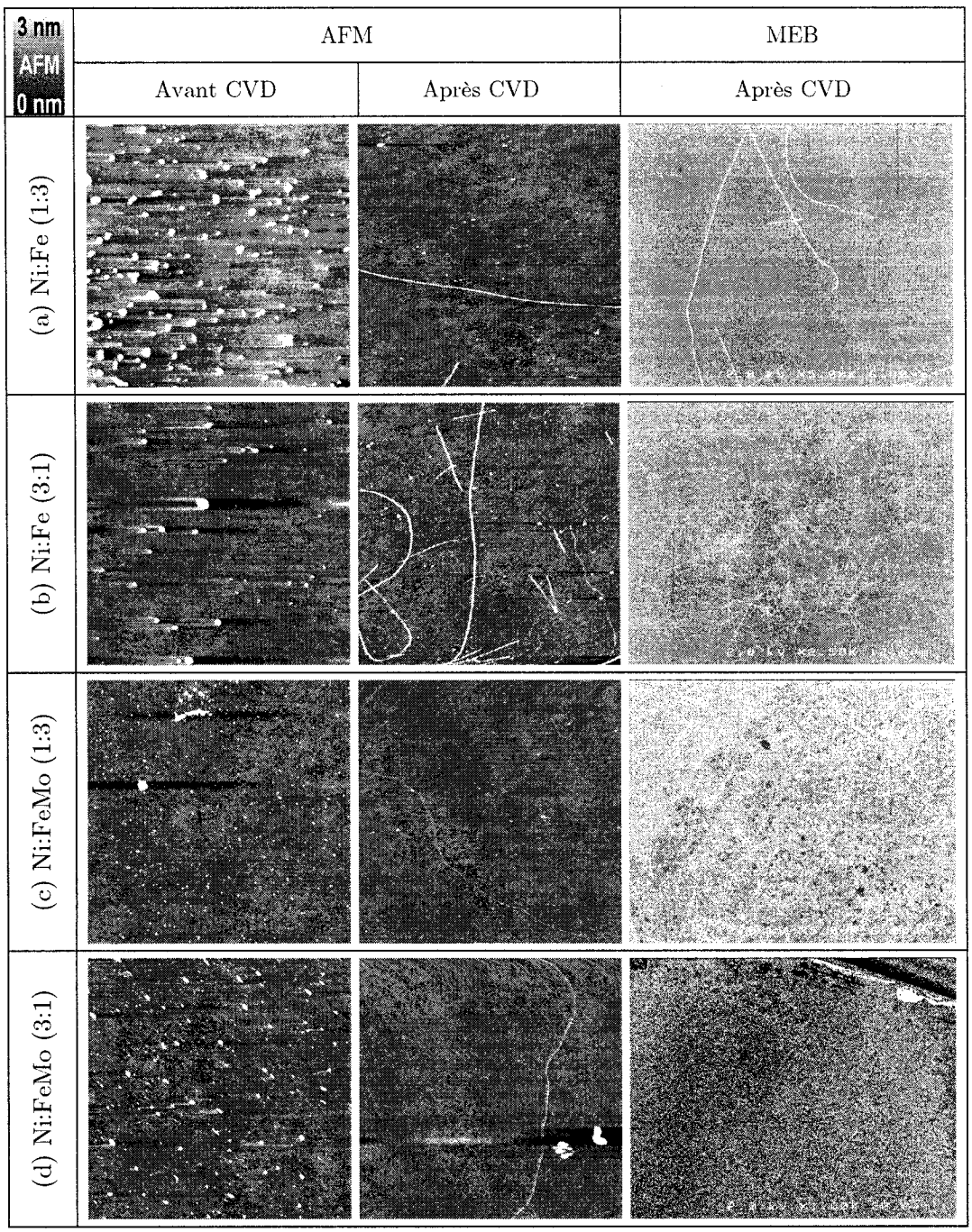


Fig. 4.8. Images AFM (5 µm × 5 µm) des substrats sur lesquels ont été déposées des NPs à partir de suspensions mixtes de (a) Ni:Fe (1:3), (b) Ni:Fe (3:1), (c) Ni:FeMo (1:3), (d) Ni:FeMo (3:1), avant et après CVD d'une heure (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min), sans

prétraitement H_2. Images MEB à échelle plus large : (a) et (c) : 5000× (largeur d'image = 24 µm), (b) : 2500× (largeur d'image = 48 µm), (d) : 1000× (largeur d'image = 120 µm).

Pour rappel, les proportions indiquées pour la composition des mélanges représentent les proportions des solutions constitutives (qui ont des concentrations de NPs du même ordre de grandeur), c'est-à-dire *pas* les proportions de métaux utilisés. L'objectif était ici de tester la possibilité d'utiliser des catalyseurs mixtes obtenus par simple mélange de NPs, pour la croissance de NTCs monofeuillets.

Les images MEB des résultats de la croissance sont données à la Fig. 4.8. Les mélanges Ni:Fe (3:1) et Ni:FeMo (1:3) donnent des densités moyennes de NTCs, alors que les mélanges Ni:Fe (1:3) et Ni:FeMo (3:1) donnent des densités faibles. Le mélange Ni:Fe (1:3) conduit à la formation de NTCs très longs, de l'ordre de la centaine de micromètres (Fig. 4.9). Dans le cas du mélange Ni:FeMo (3:1), les NTCs n'ont pu être mis en évidence que sur les bords du substrat, où l'on remarque de grosses traces noires qui pourraient provenir d'une accumulation de NPs au cours du spin-coating. L'imagerie AFM montre qu'il y a également des NTCs présents au centre du substrat.

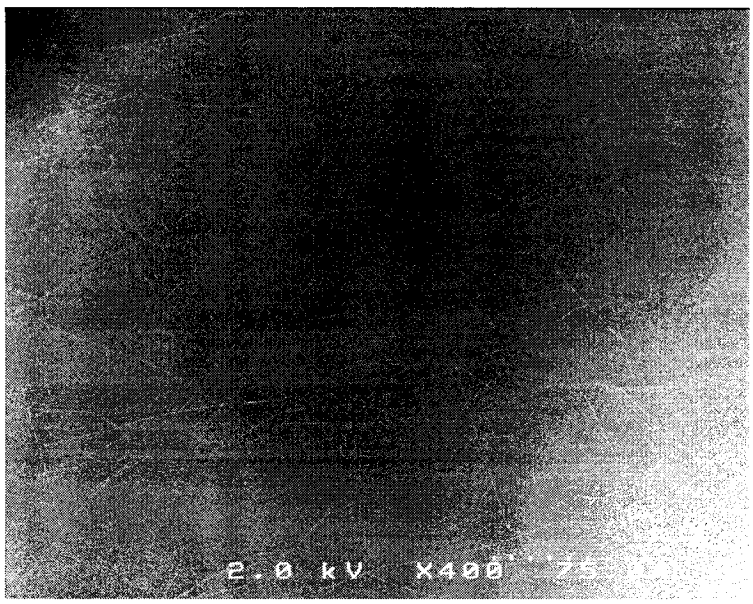


Fig. 4.9. Image MEB des NTCs produits à partir du mélange Ni:Fe (1:3), par CVD d'une heure (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min), sans prétraitement H_2. Le grossissement est de 400× (largeur de l'image : 300 µm).

L'examen des images AFM après synthèse montre une forte diminution de la densité des NPs ainsi que de leur taille (Fig. 4.8), comme déjà observé dans le cas des dépôts de NPs d'un type unique.

En conclusion, les dépôts mixtes ne semblent pas améliorer significativement les résultats obtenus avec des NPs d'un seul métal, excepté dans le cas des NPs de Ni:Fe (1:3), qui donnent des NTCs très longs et relativement isolés. Ce mélange donne en effet des résultats auxquels on ne s'attend pas a priori, au vu de ceux obtenus sur les métaux individuels précédemment (Fe : bon rendement, Ni : mauvais). Cela semble indiquer une interaction entre les deux types de NPs lorsqu'elles sont en mélange. Le mécanisme de cette interaction (à confirmer) n'est pour l'instant pas compris. La faible quantité de NTCs produits n'a pas permis d'établir de statistiques fiables sur les distributions de diamètre.

4.2.2. Effet d'un prétraitement hydrogène

Deux croissances standard d'une heure à partir de NPs de FeMo (initialement dissoutes dans du méthanol) ont été effectuées, l'une étant précédée d'un traitement hydrogène de 10 min (0,6 L/min, 900°C) et l'autre pas. L'idée était d'utiliser l'hydrogène pour réduire les NPs oxydées, et de pouvoir ainsi observer l'influence du degré d'oxydation des NPs sur la croissance des NTCs. Les résultats obtenus sont visibles à la Fig. 4.10. Les images AFM sont fort semblables. On distingue de nombreux NTCs courts ($< 0{,}5$ µm) dans les deux cas. On remarque cependant une quantité plus grande de nanotubes longs pour les substrats non traités à l'hydrogène. Les images MEB présentent des différences notables : les NTCs sont facilement visibles dans le cas sans prétraitement H_2, mais pas dans le cas avec (le contraste a fortement été rehaussé pour rendre les NTCs observables). Cela irait dans le même sens que nos observations AFM : la présence de longs tubes favorise les contacts et croisements, ce qui rend l'image MEB plus visible que dans le cas de nombreux tubes très courts. L'origine de cette perte de contraste pourrait également être une baisse de densité des NTCs.

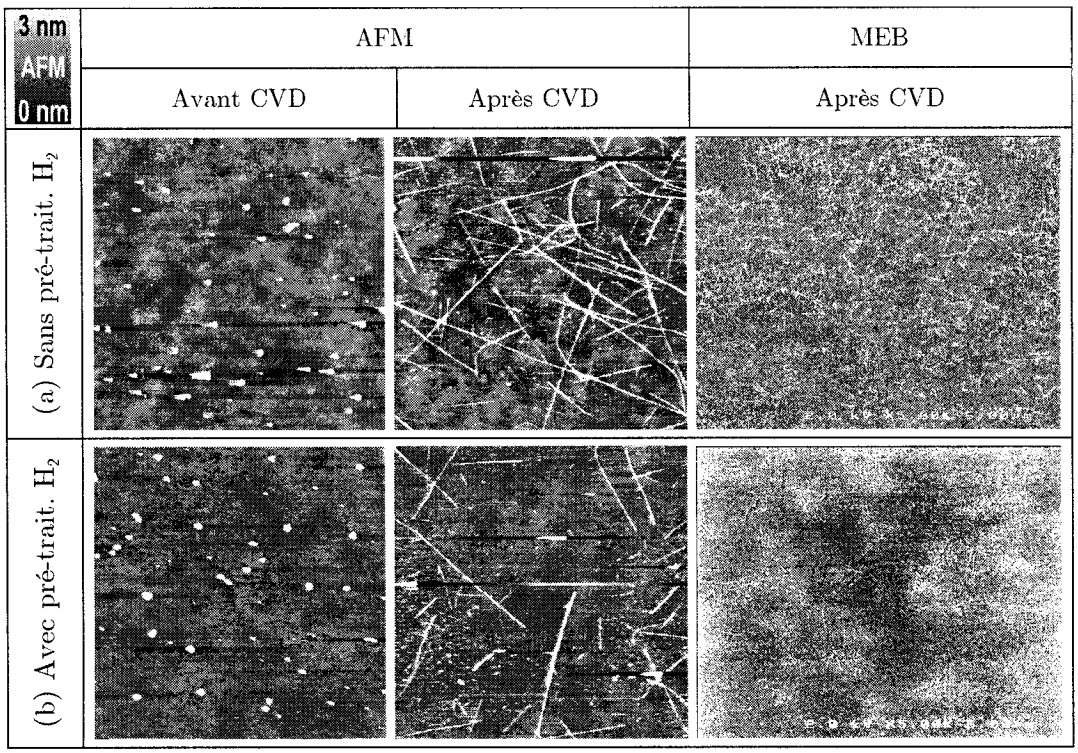


Fig. 4.10. Images AFM (5 µm × 5 µm) des substrats sur lesquels ont été déposées des NPs à partir d'une suspension de FeMo-méthanol, avant et après CVD d'une heure (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min), (a) sans et (b) avec prétraitement H_2 pendant 10 minutes. Images MEB à échelle plus large (5000×, la largeur d'une image correspond à 24 µm).

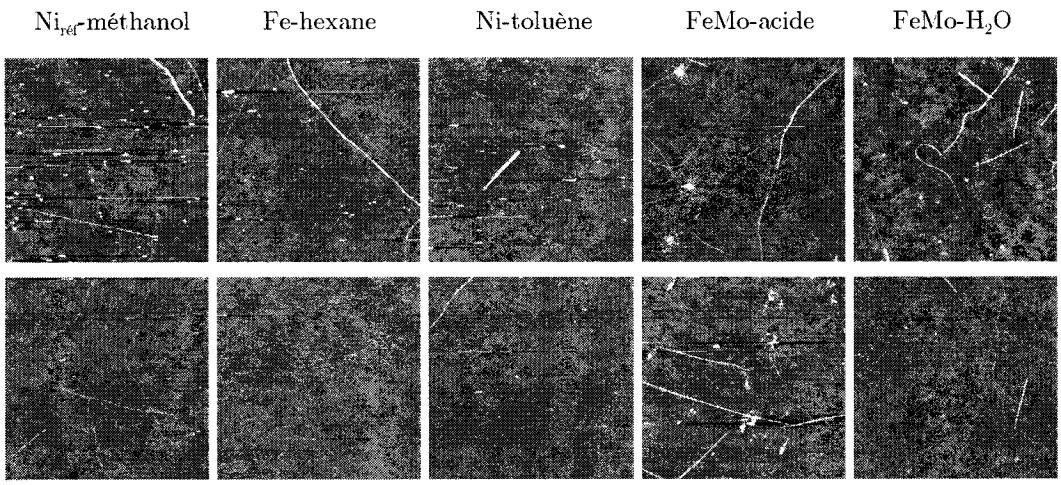


Fig. 4.11. Images AFM (5 µm × 5 µm) des substrats après synthèse CVD sans (dessus) et avec (dessous) traitement hydrogène de 10 min. Echelle de niveaux de gris sur 3 nm.

Plusieurs auteurs ont récemment mis en évidence l'influence de la balance entre oxygène et hydrogène sur la longueur des NTCs formés [41]. On en conclut que le prétraitement H_2 est défavorable à la formation de NTCs longs et/ou denses dans le cas des NPs de FeMo-méthanol.

Un prétraitement hydrogène a également été testé sur les autres NPs catalytiques et caractérisé par AFM (Fig. 4.11). Dans les cinq cas, l'effet du prétraitement est peu notable.

4.2.3. Etude cinétique

Des NTCs ont été produits en utilisant différents temps de synthèse, à savoir 2, 6, 20 et 60 minutes. Les conditions de synthèse sont standard (pas de prétraitement H_2) et les catalyseurs sont des NPs de FeMo (initialement dissoutes dans du méthanol).

En observant les images MEB de la Fig. 4.12, nous constatons que la visibilité des NTCs s'amoindrit lorsque le temps de synthèse diminue. A 2 min, aucun NTC n'a pu être trouvé sur le substrat. A 6 et 20 min, les NTCs sont visibles en rehaussant fortement le contraste. On dénombre cependant nettement plus de NTCs à 20 minutes. A 60 min, les NTCs sont parfaitement visibles.

Les images AFM confirment les observations MEB. Le nombre de NTCs et leur longueur diminuent d'autant plus que le temps de synthèse est faible, ce qui réduit leur visibilité en MEB.

Des croissances de différentes durées ont également été testées à partir des cinq autres types de dépôts, mais n'ont malheureusement donné que très peu de tubes : à 2 et 6 minutes, aucun NTC n'a pu être observé, et à 20 minutes seul 1 NTC sur l'ensemble des substrats imagés a pu être repéré (4 zones de 25 μm^2 sont imagées sur chaque substrat). On en conclut que l'obtention d'une densité élevée de NTCs nécessite

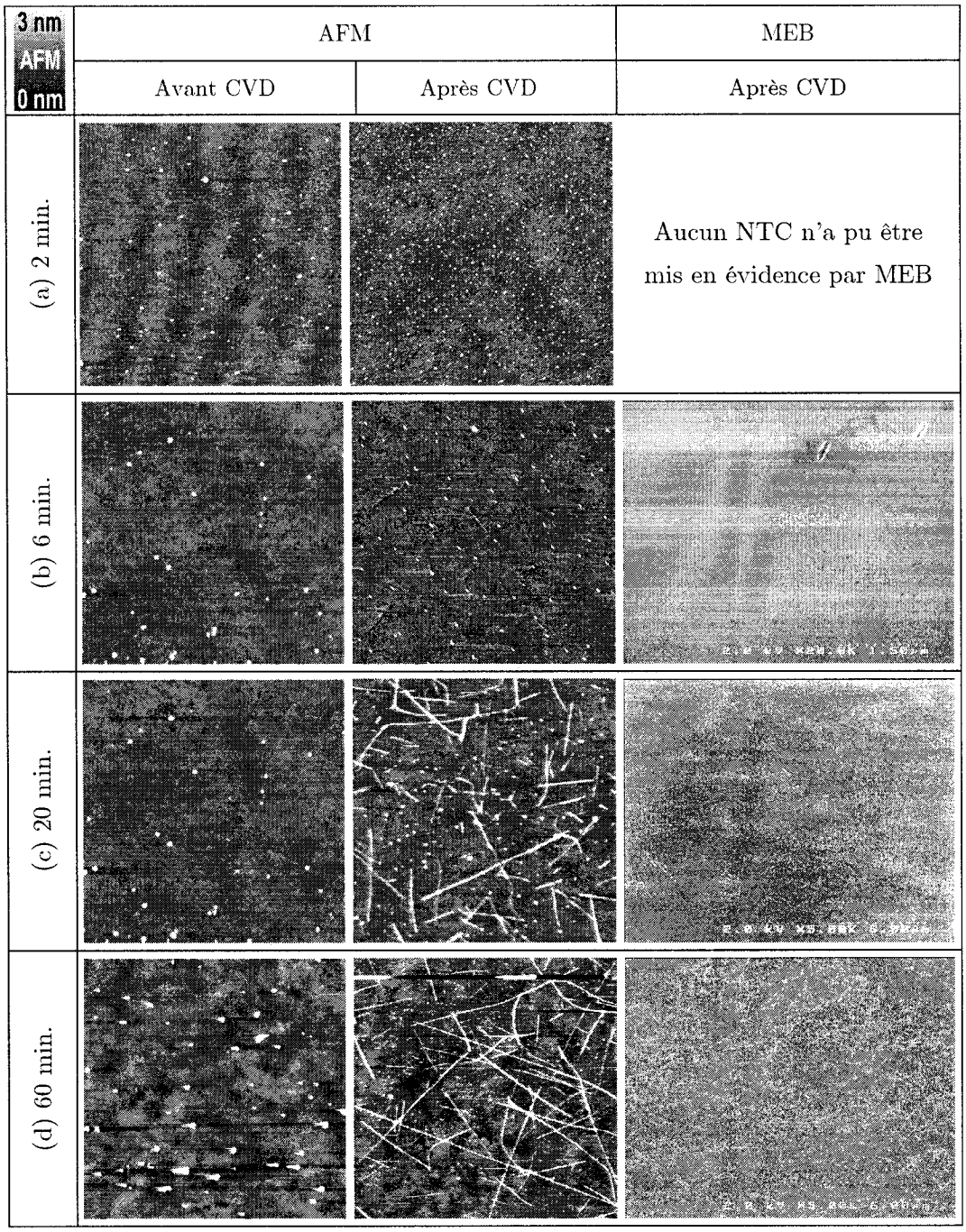


Fig. 4.12. Images AFM (5µm × 5µm) des substrats sur lesquels ont été déposées des NPs à partir d'une suspension de FeMo-méthanol, avant et après CVD (H_2 0,6 L/min + CH_4 1,2 L/min) durant (a) 2 min, (b) 6 min, (c) 20 min et (d) 60 min, sans prétraitement H_2. Images MEB à échelle plus large : (a) et (b) : 5000× (largeur image = 24 µm), (c) : 20000× (largeur image = 6 µm).

des croissances d'au moins 20 minutes dans nos conditions de synthèse. Pour chacun des substrats, on constate également une diminution de la densité avec la durée du traitement. Cela est compatible avec les hypothèses, précédemment évoquées, d'agglomération, de migration sur le substrat, ou de décomposition de composés carbonés.

4.3. Conclusions

L'influence du catalyseur, d'un prétraitement H_2 et la cinétique de croissance ont été étudiés pour des NTCs synthétisés par CVD. Une synthèse standard se fait à 900°C pendant une heure, sous le flux d'un mélange gazeux composé de H_2 (0,6 L/min) et de CH_4 (1,2 L/min). Les discussions sont basées sur l'observation d'images AFM et MEB.

Pour des densités initiales de NPs aux alentours de 100 μm^{-2}, on a observé que les catalyseurs à base de Fe et FeMo présentaient un bon rendement, contrairement à ceux à base de Ni. Le mélange NiFe13 a cependant montré que l'addition d'une petite quantité de nickel au fer pouvait favoriser la croissance de NTCs longs. Le diamètre moyen des NTCs est toujours inférieur à celui des NPs observées après dépôt et avant synthèse. Cependant, la taille et la densité des NPs semblent varier au cours de la synthèse, ce qui pourrait être expliqué par la décomposition de composés carbonés et/ou leur migration sur le substrat pendant le traitement thermique.

Le prétraitement hydrogène de 10 minutes n'a pas montré d'influence significative pour les catalyseurs étudiés. L'étude cinétique a permis de déterminer l'augmentation de la longueur et de la densité des NTCs avec le temps de croissance, et de mettre en évidence une diminution de la densité de NPs au cours de la synthèse.

Chapitre 5. Caractérisation d'un NTC isolé par MET et spectroscopie Raman

Les techniques MEB et AFM permettent d'obtenir des informations sur la densité et la répartition des NTCs sur le substrat, ainsi que sur leur diamètre. Ces informations peuvent facilement être obtenues sur une grande quantité de NTCs en même temps.

La microscopie électronique en transmission basse résolution (METBR) permet d'obtenir l'image de NTCs suspendus individuels, non déformés par une interaction de type Van der Waals avec le substrat [50], ou par la pression exercée par la pointe AFM [23]. Elle permet également d'obtenir une image du carbone amorphe et de distinguer les fagots de tubes des tubes individuels. Avec la résolution d'un MET de haute résolution (METHR), il est aussi possible de déterminer le nombre de feuillets formant le nanotube. Cette technique permet également d'obtenir un cliché de diffraction électronique d'un nanotube unique, dont les paramètres n et m peuvent alors être retrouvés grâce à un modèle.

La spectroscopie Raman peut être utilisée pour recueillir le signal d'un ensemble de NTCs sur une zone large (~μm^2), ou bien d'un unique NTC isolé. De nombreuses informations sur la structure (diamètre, multi/monofeuillets, métallique/semi-conducteur, faisceau,...) peuvent alors être déduites du spectre obtenu. Les énergies en jeu se situent dans le domaine de 1 à 3 électronvolts (eV), ce qui correspond aux énergies des ondes électromagnétiques dans le visible et le proche infrarouge. A ce jour, on trouve dans la littérature de nombreuses recherches théoriques et expérimentales tentant de relier la réponse Raman à la structure atomique des NTCs. Les spectres expérimentaux se font généralement sur un ensemble de tubes, ce qui donne une réponse

globale de NTCs en interaction entre eux et avec le substrat. L'idéal serait de connaître la réponse Raman de NTCs individuels et isolés. Peu d'études ont pu être réalisées sur de tels tubes. La difficulté majeure est le repérage du nanotube sur le substrat afin de retrouver et mesurer la même structure avec plusieurs techniques complémentaires. On trouve par exemple dans la littérature une méthode développée par Jannik Meyer et Matthieu Paillet [52], dans laquelle les tubes sont suspendus entre les motifs lithographiques dépassant du substrat.

Après une brève introduction sur la spectroscopie Raman des NTCs, nous présentons dans ce chapitre une méthode originale que nous avons développée pour faire croître, repérer et observer par MET et spectroscopie Raman un même NTC. Le nanotube est isolé et suspendu sur une longueur d'environ un micromètre. L'objectif est de corréler les informations complémentaires fournies par différentes techniques sur un même tube.

5.1. La spectroscopie Raman appliquée aux NTCs

Nous allons reprendre dans cette section les principes de bases intervenant dans la spectroscopie Raman des NTCs. Seuls les principes les plus généraux seront abordés.

Lorsqu'une onde monochromatique de fréquence[5] ω_0 arrive sur un matériau, celle-ci peut être diffusée. La lumière diffusée contient une composante élastique de fréquence ω_0 (diffusion de Rayleigh) et une composante inélastique. Cette composante inélastique est caractéristique d'un transfert d'énergie entre l'onde incidente et le matériau. Elle comporte plusieurs fréquences de valeurs $\omega_0 \pm \omega_m$, où ω_m est la fréquence du $m^{\text{ième}}$ phonon (pseudo-particule associée à un mode de vibration du milieu matériel) créé ou absorbé lors de la diffusion. On distingue alors la diffusion *Brillouin* dans laquelle sont mis en jeu les phonons acoustiques ($\omega_m \approx 1$ cm^{-1}) et la diffusion *Raman* dans laquelle sont mis en jeu les phonons optiques ($\omega_m \approx$ 1-3000 cm^{-1}). La création d'un

[5] En spectroscopie Raman, ω est appelé abusivement « fréquence », qu'il soit exprimé en Hz (il s'agit alors d'une pulsation), ou qu'il soit exprimé en cm^{-1} (il s'agit alors d'un nombre d'onde). L'énergie d'un déplacement Raman est alors donnée par $E = \hbar\omega$ si ω est une pulsation, et par $E = \hbar c\omega$ si ω est un nombre d'onde. $\hbar$ la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

phonon m nécessite de l'énergie. Celle-ci est fournie par le photon incident. Le photon diffusé, moins énergétique, a donc une fréquence plus basse $\omega_0 - \omega_m$. Le phénomène est appelé processus *Stokes*. L'annihilation d'un phonon, qui conduit à une lumière diffusée de fréquence $\omega_0 + \omega_m$, est appelée processus *anti-Stokes*. Ainsi, sur un spectre Raman, les fréquences sont réparties de part et d'autre de la raie élastique, prise comme zéro (Fig. 5.1).

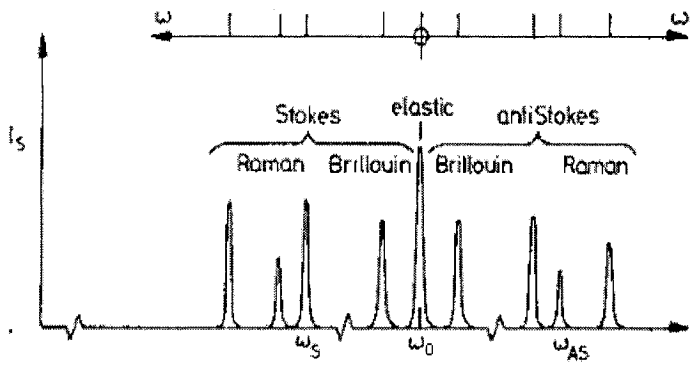


Fig. 5.1. Illustration schématique d'un spectre de diffusion de la lumière.

Lorsque le matériau est soumis à une excitation électromagnétique, le nuage d'électrons du matériau peut être déformé sous l'effet du champ électrique du rayonnement, ce qui induit un moment dipolaire électrique $\boldsymbol{p}$:

$$\boldsymbol{p} = \alpha \boldsymbol{E}$$

où α est le tenseur de polarisabilité, qui dépend à tout instant des positions relatives des noyaux et des électrons. Comme les noyaux oscillent à une pulsation ω_m sous l'effet de la propagation des phonons, on peut développer α au premier ordre en fonction des coordonnées normales de vibration Q_m :

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \sum_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m} \right)_0 Q_{m0}(t) = \alpha_0 + \sum_m \alpha'_0 Q_{m0}(t) . \qquad (5.1)$$

On calcule facilement, en prenant $Q_m = (Q_m)_0 \cos(\omega_m t + \varphi_m)$, l'expression du moment dipolaire électrique :

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{\alpha}_0 \boldsymbol{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \tfrac{1}{2} Q_{m0} \boldsymbol{\alpha'}_0 \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_m - \omega_0)t - \varphi_m] + \tfrac{1}{2} Q_{m0} \boldsymbol{\alpha'}_0 \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_m + \omega_0)t + \varphi_m] \tag{5.2}$$

Le premier terme exprime le phénomène de diffusion Rayleigh, le deuxième la diffusion Stokes, et le troisième la diffusion anti-Stokes. L'intensité I rayonnée par unité d'angle solide par ce dipôle dans une direction est donnée par $I = A_\omega \omega^4 (\boldsymbol{p}.\boldsymbol{e}_f)^2$, où $A_\omega = (16\pi^2 c^3 \varepsilon_0)^{-1}$. On en déduit :

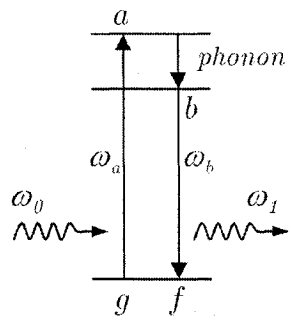
$$I(\omega_0 \pm \omega_m) = A_\omega (\omega_0 \pm \omega_m)^4 E_0^2 (\boldsymbol{e}_f.\boldsymbol{\alpha'}_0.\boldsymbol{e}_i)^2 |Q_{m0}|^2, \tag{5.3}$$

où , $\boldsymbol{e}_i$ et $\boldsymbol{e}_f$ sont les vecteurs unitaires de polarisation du champ électrique incident et diffusé respectivement. Les *règles de sélection* stipulent que $\boldsymbol{\alpha'}_0$ doit être non nul pour que la diffusion soit observable.

La théorie classique de l'effet Raman permet d'expliquer la présence et la symétrie par rapport à l'onde incidente des positions des différentes raies sur le spectre mais n'explique pas le fait que les raies Stokes soient plus intenses que les raies anti-Stokes. D'autre part, et c'est un point très important dans la spectroscopie Raman des NTCs, la théorie classique n'explique pas l'exaltation et le changement de profil des spectres avec l'énergie du laser. La mécanique quantique permet de rendre compte de ces différences, mais cette approche ne sera pas développée ici. Nous en donnons néanmoins un des résultats majeurs, à savoir que les éléments de la matrice Raman de transition s'écrivent au premier ordre sous la forme

$$K_{1g,0d} = \sum_{a,b} \frac{M_{fb} M'_{ba} M_{ag}}{\hbar^2 (\omega_0 - \omega_a - i\gamma_a)(\omega_1 - \omega_b - i\gamma_b)}. \tag{5.4}$$

Dans l'expression de la matrice de transition, l'état initial du système « matière + rayonnement » est caractérisé par un photon ω_0 et un état du milieu g. L'état final du système « matière + rayonnement » est caractérisé par un photon ω_1 et un état du



milieu *f*. Un état du milieu se caractérise par la donnée de son état électronique et de son état de vibration. Les états électroniques *g* et *f* sont les mêmes (état de base). Le système passe successivement par deux états électroniques intermédiaires *a* et *b*, séparés par l'énergie d'un phonon. La transition entre les états *g* et *a* est caractérisée par une énergie de transition $\hbar\omega_a$ et une matrice de transition M_{ad} induite par le couplage photon-électron. La transition entre les états *a* et *b* est caractérisée par une matrice de transition M'_{ba} induite par le couplage électron-phonon. La transition entre les états *b* et *f* est caractérisée par une énergie de transition $\hbar\omega_b$ et une matrice de transition M_{fb} induite par le couplage électron-photon. γ_a et γ_b correspondent à la largeur à mi-hauteur des pics d'intensité aux fréquences ω_a et ω_b.

La densité d'états du NTC (Fig. 5.2) présente des pics étroits, appelés *singularités de Van Hove*. Les énergies des transitions électroniques sont de l'ordre de 1 eV, ce qui fait apparaître des résonances lorsque les photons incidents et/ou diffusés ont une énergie voisine de celle d'une transition électronique. Le dénominateur des éléments de la matrice de transition devenant proche de zéro, on observe alors une exaltation du signal Raman. On dit que le processus Raman est *résonant*. C'est cet effet de résonance qui rend possible l'examen de nanotubes individuels.

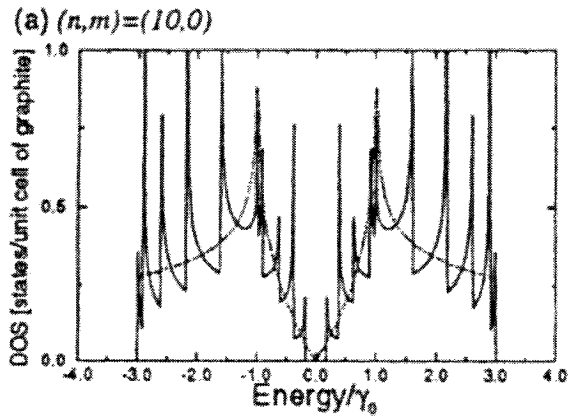


Fig. 5.2. Densité d'état d'un NTC zigzag (10,0) semi-conducteur (traits pleins). La densité d'états du graphène est tracée en pointillés. D'après [63].

Nous avons vu que les propriétés électroniques des NTCs sont intimement liées à leur structure atomique (n,m). Ainsi, chaque type de NTC possède des transitions optiques (entre singularités) propres. L'intensité diffusée dépend, comme nous l'avons vu dans l'expression de I, de l'orientation du NTC (par l'intermédiaire de α') par rapport à la direction de polarisation de l'onde incidente ($\boldsymbol{e}_i$). Il a été montré que les transitions permises pour un NTC parallèle à $\boldsymbol{e}_i$ ne peuvent se faire qu'entre deux énergies placées symétriquement par rapport au niveau de Fermi ($E_{i,i}$)[6].

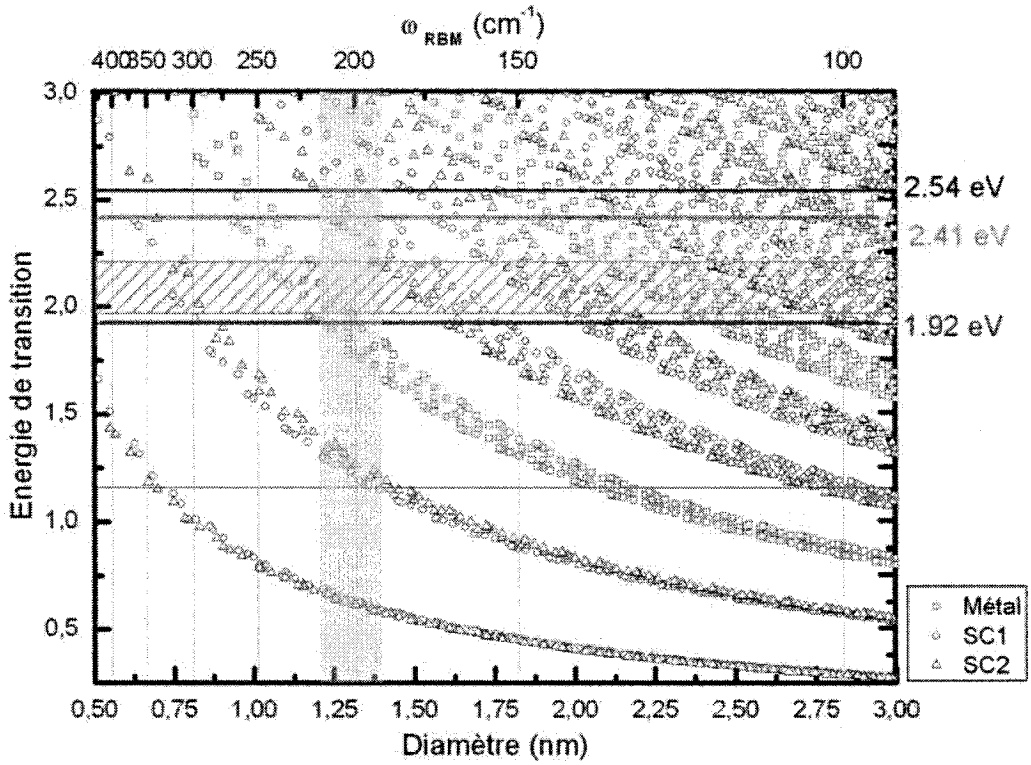


Fig. 5.3. Diagramme de Kataura. Des énergies d'excitation Raman utilisées couramment sont repérées par des lignes horizontales. La bande verticale jaune représente la distribution en diamètre des NTCs d'un échantillon.

[6] Dans le cas où le NTC est perpendiculaire à $\boldsymbol{e}_i$, ces transitions sont interdites mais celles sur la singularité d'énergie directement supérieure ou inférieure deviennent accessibles ($E_{i,i\pm1}$).

Ces énergies de transitions ont été calculées pour un grand nombre de tubes en fonction de leur diamètre. Les résultats de ce calcul sont habituellement représentés sur un diagramme dit *de Kataura* [49] (Fig. 5.3). Ce diagramme peut servir à expliquer le phénomène de photo-sélection : seuls les signaux des NTCs d'un diamètre et d'un type particuliers pourront être exaltés. A titre d'exemple, prenons un échantillon contenant des NTCs dont la distribution en diamètre va de 1,2 à 1,4 nm (bande verticale sur la figure). Pour une longueur d'onde excitatrice de 647,1 nm (1,92 eV), seuls les signaux Raman des nanotubes métalliques seront exaltés. Pour une excitation à 514,5nm (2,41 eV), le signal Raman sera dominant pour les nanotubes semi-conducteurs.

Nous allons maintenant discuter de l'allure générale des spectres Raman. On distingue deux régions présentant des pics de forte intensité. A basse fréquence (typiquement 100-300 cm^{-1}), les phonons mis en jeux correspondent aux modes de vibration radiaux des feuillets des NTCs (RBM, Radial Breathing Mode, Fig. 5.5). A haute fréquence (aux alentours de 1590 cm^{-1}), les phonons mis en jeu correspondent aux modes de vibration tangentiels (TM, Tangential Mode). Aux alentours de 1340 cm^{-1}, on peut trouver une bande *D*, dont l'intensité augmente avec le nombre de défauts dans les NTCs, et dont la position varie avec la fréquence du laser.

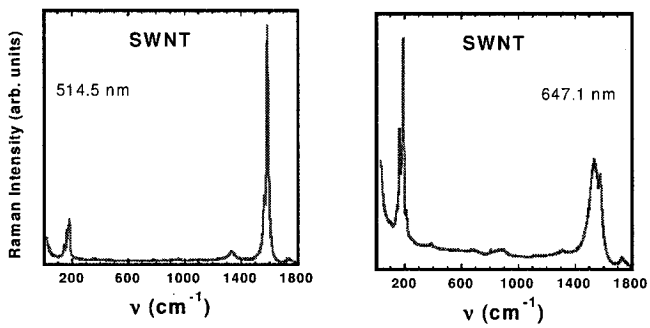


Fig. 5.4. Spectres Raman typiques à 541,5 nm et 641,7 nm d'un échantillon macroscopique de NTCs monofeuillets synthétisés par arc électrique. D'après [62].

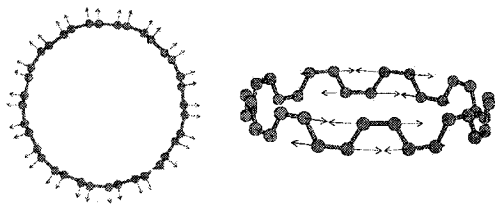


Fig. 5.5. Illustration des modes vibrationnels RBM (à gauche) et TM (à droite) des NTCs en spectroscopie Raman. D'après [62].

De nombreux travaux théoriques, validés en partie par des observations expérimentales sur un domaine restreint de diamètres, montrent qu'il existe une relation entre la fréquence d'un RBM et du diamètre du NTC correspondant :

$$\omega_{\mathrm{RBM}} = A/d + B, \tag{5.5}$$

où d est le diamètre du NTC, A une constante déterminée empiriquement, et dont la valeur est de l'ordre de 200 cm^{-1}.nm et varie selon les auteurs. B est une constante (de l'ordre de 20 cm^{-1} selon les auteurs) qui tient compte des interactions du tube avec son environnement (faisceau, substrat, surfactant,...). D'un point de vue théorique, B doit être égal à 0 pour un tube isolé sans interaction avec son environnement.

La région des modes TM fournit, dans le cas des échantillons massifs de NTCs, des informations sur la nature métallique ou semi-conductrice des nanotubes. Dans le cas des NTCs semi-conducteurs, la bande TM présente un profil symétrique et étroit. Ce profil est une somme de lorentziennes, chacune décrivant la réponse d'un mode de vibration. Dans le cas des NTCs métalliques, la bande TM s'élargit de façon asymétrique à cause de la contribution d'un mode de plus basse fréquence aux alentours de 1540 cm^{-1}. Le profil de ce mode de basse fréquence, de type Breit-Wigner-Fano (BWF), traduit pour certains auteurs le couplage entre les phonons et un continuum d'états d'excitations électroniques (Fig. 5.6). On pourra donc a priori identifier assez rapidement les NTCs observés en regardant l'aspect global du spectre dans le domaine entre 1500 et 1600 cm^{-1}. Cependant, la prudence est de mise : jusqu'à ce jour, le profil BWF n'a été mis en évidence que pour des faisceaux de NTCs, et sa présence dans les NTCs individuels fait toujours l'objet d'un débat [58]. D'autre part, le processus à

l'origine du profil particulier de cette bande est aussi en discussion. Il a été suggéré récemment que la prise en compte du seul couplage électron-phonon était suffisante pour traduire le profil des modes tangentiels de tubes métalliques (i.e. présence d'une composante TM basse fréquence large) [55].

D'un point de vue général, concernant les fréquences des modes, il faut préciser que celles-ci sont sensibles à différents effets : échauffement (sous le laser), mise sous contrainte du tube. Il a été observé par exemple un amollissement des modes tangentiels sous l'effet d'une élongation du tube. Cet amollissement est associé à l'augmentation des distances C-C du NTC [56].

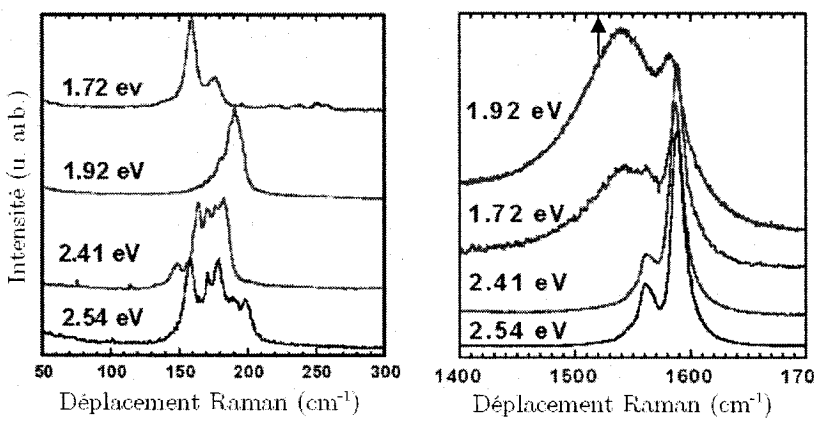


Fig. 5.6. Réponse Raman typique de NTCs métalliques en faisceaux. La flèche pointe la composante BWF. D'après [62].

A ce jour, seule la réponse des tubes semi-conducteurs individuels est clairement comprise. Pour des nanotubes individuels semi-conducteurs chiraux, et pour une configuration expérimentale dans laquelle les tubes sont orientés parallèlement à la polarisation du laser, on attend la présence dans les spectres Raman de deux modes tangentiels. On attribue la notation G^+ au mode de plus haute fréquence (~1592 cm^{-1}) et la notation G^- à celui de plus basse fréquence. La fréquence de la bande G^+ est peu sensible au diamètre des tubes. A l'inverse celle de la bande G^- est caractéristique du diamètre du NTC [53], [54]. La Fig. 5.7 représente l'évolution des deux composantes des modes tangentiels obtenus récemment sur des tubes identifiés par diffraction

électronique [57]. Cette courbe pourra servir à déterminer le diamètre des tubes semi-conducteurs à partir de la mesure de la fréquence de la composante G⁻.

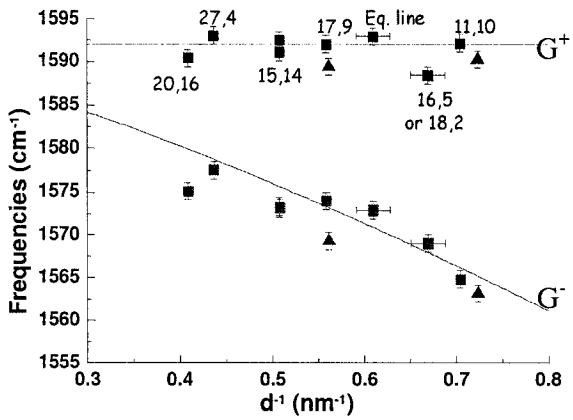


Fig. 5.7. Points expérimentaux traduisant la dépendance de la position de la bande G⁻ avec le diamètre des NTCs monofeuillets semi-conducteurs individuels. Un ajustement révèle une dépendance suivant la loi : $\omega_{G^-} = 1592 - 41{,}1d^{-1{,}4}$. D'après [57].

Les NTCs multifeuillets ont généralement une bande TM à plus basse fréquence que les monofeuillets (TM < 1585 cm^{-1}). Cela peut s'expliquer par la configuration en feuillets superposés des NTCs multifeuillets, plus proche de celle des plans de graphite, qui présente un pic Raman à 1581 cm^{-1}. Les RBM de tubes multifeuillets présentent plusieurs pics et sont plus difficiles à voir que ceux des monofeuillets [59] (Fig. 5.8).

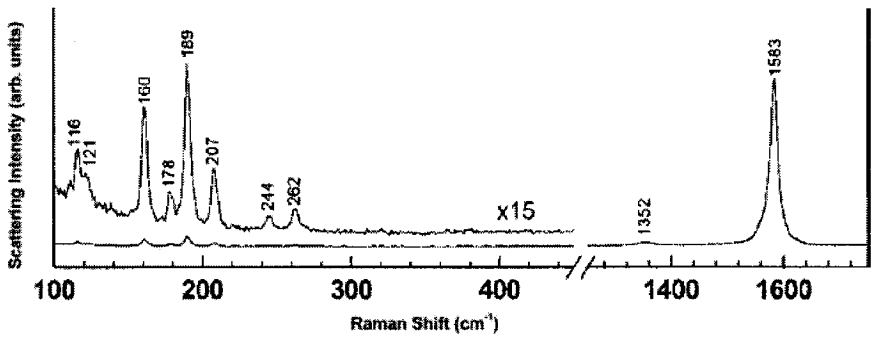


Fig. 5.8. Spectre Raman (514,5 nm) d'un échantillon macroscopique de NTCs multifeuillets. D'après [59].

5.2. Méthode de croissance et de repérage des NTCs

La méthode que nous allons exposer est très simple et rapide. Elle consiste à faire croître des NTCs sur un substrat membranaire en SiO_2 percé de trous. Les NTCs peuvent ensuite repérés au moyen d'un MET basse résolution (METBR) disponible sur place, ce qui évite d'endommager les NTCs au cours d'un transport d'échantillons, ou par la puissance du faisceau d'un MET haute résolution (METHR). Le repérage des NTCs est ensuite utilisé pour les retrouver lors des investigations Raman, AFM et METHR.

La croissance des NTCs se fait sur des grilles TEM de SiO_2 disponibles commercialement (SPI Supplies® Brand Perforated Silicon Oxide Membrane). Il s'agit de substrats circulaires en silicium recouverts d'une couche de SiO_2. Le centre est constitué d'une fine membrane de SiO_2 (50 nm) suffisamment transparente aux électrons pour rendre une imagerie MET possible. La membrane est composée de 5×5 carrés indexés contenant chacun 16×16 trous circulaires de 2 µm de diamètre. Le dépôt des NPs se fait exactement de la même façon que dans le cas des substrats de Si/SiO_2 présentés au chapitre Chapitre 3 (spin-coating, dont les conditions exactes dépendent de la suspension de NPs utilisées). La croissance de NTCs est effectuée par la procédure standard décrite à la section 4.1.2 (1h à 900°C avec H_2 0,6 L/min et CH_4 1,2 L/min).

Après la croissance, la grille est placée dans un METBR (100 kV, grossissement max. ×100k). Le diaphragme d'ouverture de l'objectif est enlevé afin de maximiser les aberrations sphériques et de permettre de distinguer les NTCs, même à faible grandissement. Ensuite, en jouant sur la focalisation et l'angle d'ouverture du faisceau d'électrons, on détermine la position optimale qui permet de voir les NTCs sur la majorité de la grille (les NTCs au centre peuvent parfois être plus difficile à voir, puisqu'ils sont moins sujets aux aberrations sphériques). Les NTCs ressortent noirs ou blancs, selon le sens de la défocalisation. Il existe un optimum de visibilité des NTCs, qui est trouvé en jouant sur le diamètre du faisceau. Cet optimum correspond à un compromis entre les aberrations sphériques (proportionnelles au cube de demi-angle d'ouverture du faisceau) et l'éclairement du faisceau d'électrons (qui diminue avec l'ouverture) ; tous deux sont nécessaires à l'obtention d'un contraste suffisant. La valeur

exacte de la défocalisation est moins importante. Il s'agit simplement d'être suffisamment hors focus (i.e. éloigné du point de contraste nul). Quant au grandissement, son importance est limitée ; plus il sera fort, plus il y aura de NTCs distincts visibles. Cela n'empêche pas de pouvoir repérer des NTCs à des grandissements aussi faibles que 150× (Fig. 5.9).

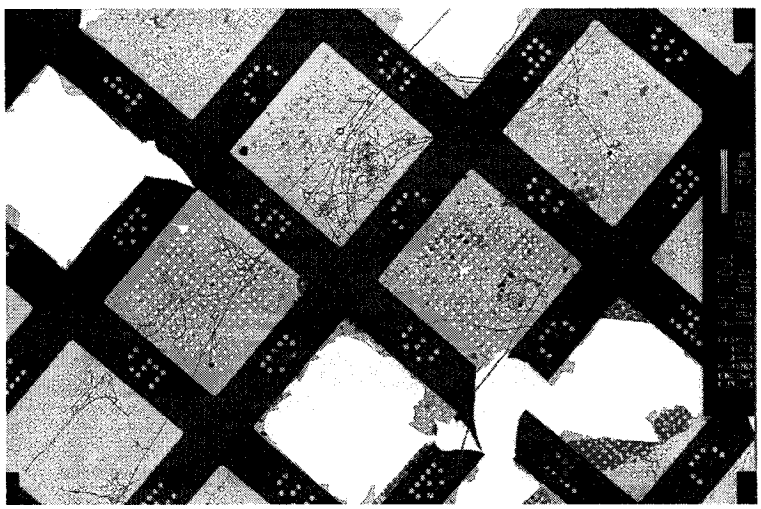


Fig. 5.9. Image METBR des NTCs synthétisés à partir des NPs de $Ni_{réf}$ sur une grille de SiO_2. Avec une défocalisation et un diamètre de faisceau adéquats, les NTCs peuvent être rendus visibles à des grossissements aussi faibles que 150×.

Quatre substrats ont été testés, en utilisant quatre types de NPs différents pour la croissance ($Ni_{réf}$, Fe, Ni et FeMo, ce dernier étant dispersé dans la solution acide). Tous les catalyseurs ont montré une forte activité pour la croissance des NTCs. Nombre de ces NTCs sont isolés et suspendus au-dessus d'un (voire plusieurs) trou de 2 μm. Pour chaque NTC, on peut alors répertorier la position du trou et l'orientation du nanotube (chaque trou peut être indexé de façon univoque). Un cliché du NTC à grandissement maximal (100000×) est ensuite effectué. La focalisation a été faite à chaque fois sur le tube, à l'endroit où celui-ci quitte le substrat pour survoler le trou. La mise au point n'est généralement pas la même sur les bords du trou et en son centre. Une mesure de diffraction électronique a été tentée sans succès.

Une fois les NTCs repérés, il est très facile de les observer en spectroscopie micro-Raman (objectif 100×). La grille est déposée sur une platine avec positionneur nanométrique. Elle est orientée de façon à faire correspondre l'axe du NTC avec celui de la polarisation du laser. Ensuite, le trou sur lequel se trouve le NTC est repéré par l'intermédiaire d'un écran TV, qui donne une image à grande échelle (100×) de la membrane où se trouvent les nanotubes. Le trou voulu est alors simplement balayé dans la direction perpendiculaire au NTC, par pas de 0,25 µm (la taille du spot laser est d'environ 1 µm). Un dernier affinage de la position de la platine (en x, y et z) permet d'optimiser l'intensité du signal.

D'autres techniques d'investigation peuvent ensuite être utilisées. On pense en particulier au METHR pour déterminer la structure exacte du NTC, et à l'AFM pour étudier l'élasticité du NTC, ou encore pour comparer les diamètres mesurés par MET et AFM (plus un feuillet cylindrique a un diamètre important et plus il a tendance à s'écraser sous l'action des interactions Van der Waals avec le substrat et la force appliquée par la pointe [50]).

5.3. Observations MET

Cette section a pour objet d'évoquer quelques cas intéressants observés lors de nos investigations MET. Ces cas sont présentés sous forme d'une suite de figures dont nous présentons les points les points d'intérêt.

La Fig. 5.10 montre un NTC synthétisé à partir des NPs de $Ni_{réf}$. Ce tube comprend une partie légèrement incurvée qui surplombe un trou (encadré en blanc sur l'image). Le sens de la courbure peut être inversé en focalisant le faisceau d'électrons sur cette partie du NTC, à la manière d'un interrupteur.

La Fig. 5.11 montre un NTC suspendu sur une distance de 75 µm qui traverse l'une des 25 cases de la grille de part en part. Le film de SiO_2 qui se trouvait en dessous s'est brisé ou désagrégé. Le cliché de droite, pris à son extrémité droite, montre qu'il s'agit en fait de quelques NTCs arrangés en faisceau.

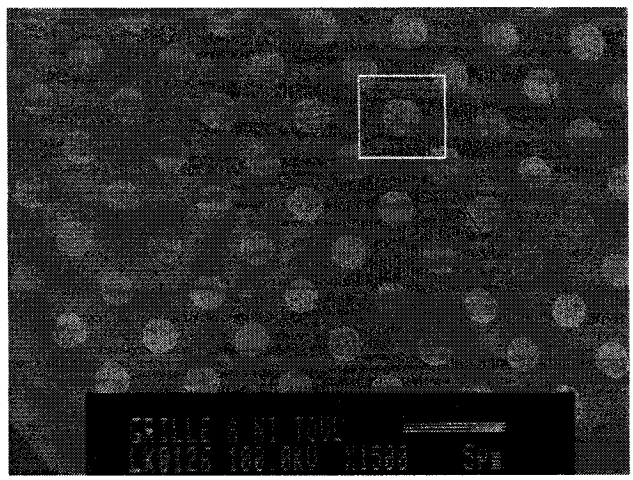


Fig. 5.10. Image MET de NTCs synthétisés à partir des NPs de $Ni_{réf.}$ L'incurvation de la partie encadrée du NTC peut être inversée en y focalisant le faisceau d'électrons.

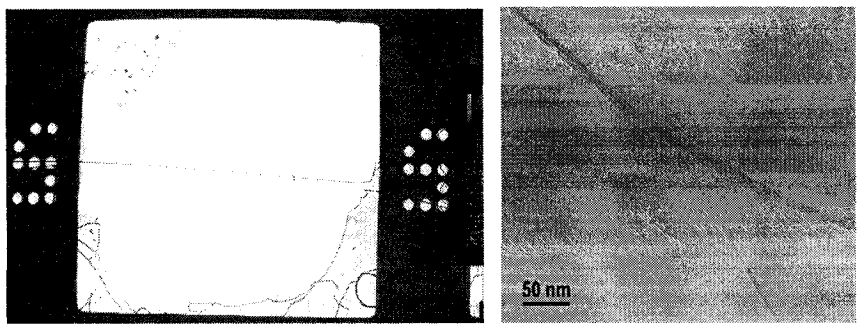


Fig. 5.11. Image MET de NTCs synthétisés à partir des NPs de $Ni_{réf.}$ On y observe un faisceau de tubes suspendu sur une très grande distance. Le cliché de droite montre l'extrémité droite du fagot.

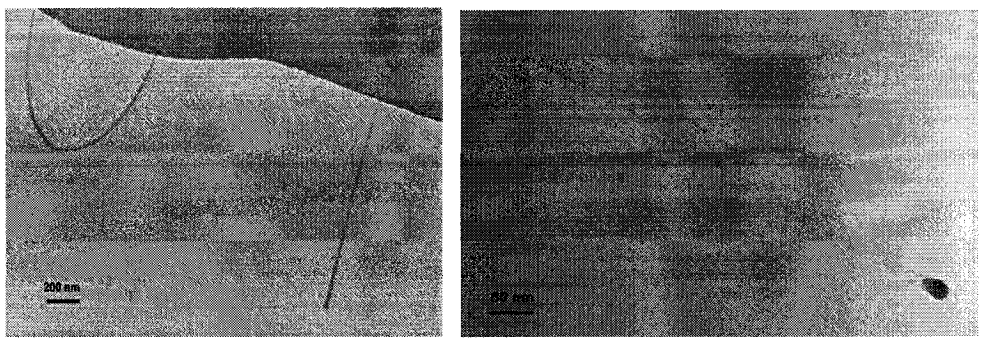


Fig. 5.12. Image MET de NTCs synthétisés à partir des NPs de Fe. Des boucles ou des extrémités de NTCs pendant au-dessus du vide peuvent être trouvées.

La Fig. 5.12 montre des structures de NTCs qui se « penchent » au-dessus d'un trou. L'image de droite montre une particule de catalyseur à l'extrémité d'un NTC suspendu, ce qui semble indiquer que la croissance s'est faite par la tête. Demeurons néanmoins prudents : une désagrégation du substrat après croissance est une hypothèse possible, qui remettrait en cause celle de la croissance par la tête. On remarque un changement de morphologie du NTC à proximité de la particules catalytique : le tube s'affine progressivement et devient moins bien structuré. Ce changement pourrait résulter de la fin du régime continu précédant l'arrêt total de la croissance. Notez le diamètre important du NTC (~30 nm).

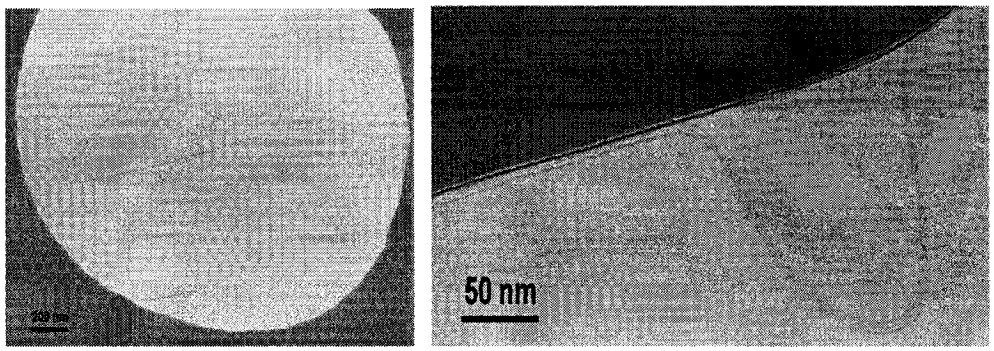


Fig. 5.13. Image MET de NTCs synthétisés à partir des NPs de FeMo (à gauche) ou de Fe (à droite). On y découvre des structures étranges formées lors de la croissance des NTCs.

La Fig. 5.13 montre des structures étranges qui se sont formées au-dessus des trous de la grille de SiO_2. Le mécanisme de formation de telles structures reste obscur mais laisse présumer d'une assez grande liberté de croissance des NTCs, leur permettant de se connecter pendant la croissance. Le cliché de gauche correspond à un trou initialement présent dans le substrat (l'hypothèse de désagrégation ultérieure du substrat est donc à rejeter).

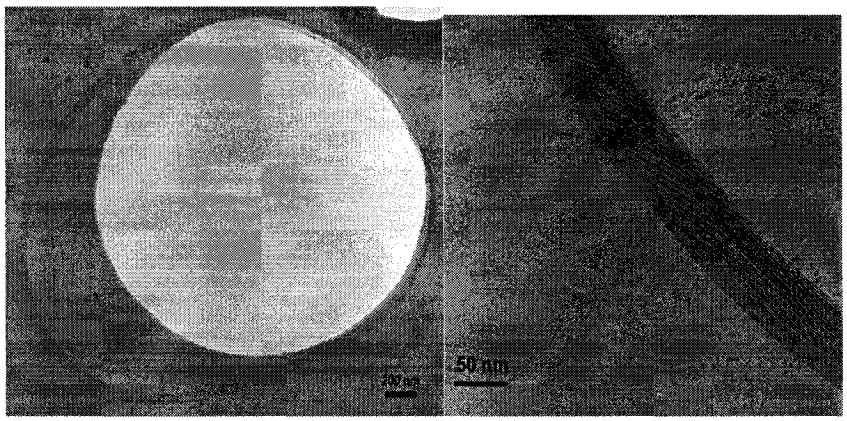


Fig. 5.14. Image MET de NTCs synthétisés à partir des NPs de $Ni_{réf}$. On y observe un arrangement annulaire d'un faisceau de NTCs.

La Fig. 5.14 montre une structure qui fait penser à un NTC enroulé sur lui-même. Le diamètre du fagot demeure constant et on trouve un seul endroit d'où s'échappe un NTC unique. La largeur du fagot correspond à environ 64 nm, soit quelque 25 tubes de 2,5 nm de diamètre[7].

5.4. Caractérisation par spectroscopie Raman

En utilisant la méthode que nous avons présentée à la section 5.2, de nombreux nanotubes suspendus isolés (quelques dizaines par substrat) ont pu être repérés. Seule une partie d'entre eux ont été étudiés en spectroscopie micro-Raman. Il est important de garder à l'esprit qu'il est toujours difficile de tirer des conclusions définitives relatives à un NTC en se basant sur la seule connaissance de son spectre Raman. Les hypothèses qui découlent de l'analyse des spectres Raman peuvent être confirmées ou infirmées en utilisant des techniques complémentaires (MET, AFM,...). De plus, pour une caractérisation complète, des spectres Raman à différentes longueurs d'onde doivent être mesurés.

[7] Cette estimation pourrait être controversée, dans la mesure où un faisceau de NTCs peut conduire à la génération de franges d'interférence dues à la diffraction sur les différents « plans de tubes » [51]. Le diamètre des tubes serait alors sous-estimé.

Dans notre étude, à chaque spectre Raman est associé un cliché METBR (100 kV, ×100k) du NTC observé. Chaque cliché représente une surface de 100 nm × 100 nm. Une estimation (erreur de 10-20%) du diamètre apparent est indiquée à chaque fois, ainsi que le type de NPs dont est issu le nanotube. Une mesure réellement précise du diamètre des NTCs nécessiterait un MET haute résolution. Les images présentées ici permettent néanmoins de déceler la présence éventuelle de carbone amorphe, de se faire une idée de la structure du NTC et de la présence ou non de fagots. On remarque que seuls des NTCs d'un diamètre apparent supérieur à 2 nm ont été repérés (on peut estimer l'erreur sur les mesures à ~0,4 nm, la valeur exacte dépendant du cliché : mise au point, présence de carbone amorphe,...). Les NTCs les plus facilement repérables ont été mesurés. Une analyse ultérieure intéressante consisterait à procéder à un deuxième repérage dont le but serait de trouver des NTCs qui ressortent moins au MET, et donc seraient potentiellement plus fins.

Les spectres Raman ont été mesurés dans deux domaines de fréquence : à basse fréquence entre 100 et 450 cm^{-1}, à haute fréquence entre 1250 et 1800 cm^{-1}. Dans toutes nos études Raman, les NTCs sont orientés parallèlement à la direction de polarisation de l'onde incidente. Les spectres Raman ont été obtenus avec une excitation à 514,5 nm (2,41 eV). La résolution expérimentale est de 2 cm^{-1}. Dans ces conditions, *aucun RBM n'a pu être mis en évidence dans aucun des spectres mesurés.* Il a été prouvé que la présence d'une faible composante observée dans les spectres à 192 cm^{-1} provenait du substrat. Nous ne présenterons donc ici que les spectres mesurés dans la plage de 1250 à 1800 cm^{-1}. Ils contiennent tous deux pics (à 1295 cm^{-1} et à 1335 cm^{-1} environ). Par comparaison avec des spectres obtenus sur le substrat (Fig. 5.15), nous avons montré que ceux-ci provenaient de la fluorescence de l'objectif. Les autres pics, attribués aux modes des tubes sont ajustés par des lorentziennes au moyen du logiciel PeakFit®. Sur chaque spectre Raman, la position des pics ainsi que leur largeur totale à mi-hauteur (entre parenthèses) sont indiquées. Les fréquences sont données en cm^{-1}. Nous avons répartis les spectres suivant plusieurs catégories basées sur la similitude des spectres Raman.

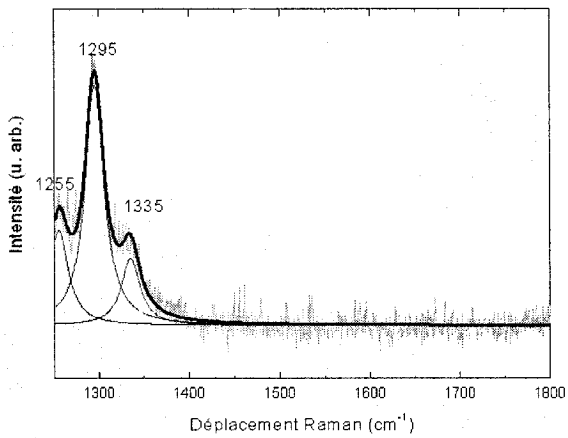


Fig. 5.15. Spectre Raman à 514,5 nm d'une grille de SiO_2 vierge. Les conditions d'observation sont les mêmes que celles utilisées pour les NTCs. Les bandes observées sont dues à la fluorescence de l'objectif ($\times 100$) utilisé.

Catégorie 1 : Pic étroit à 1589 cm^{-1}

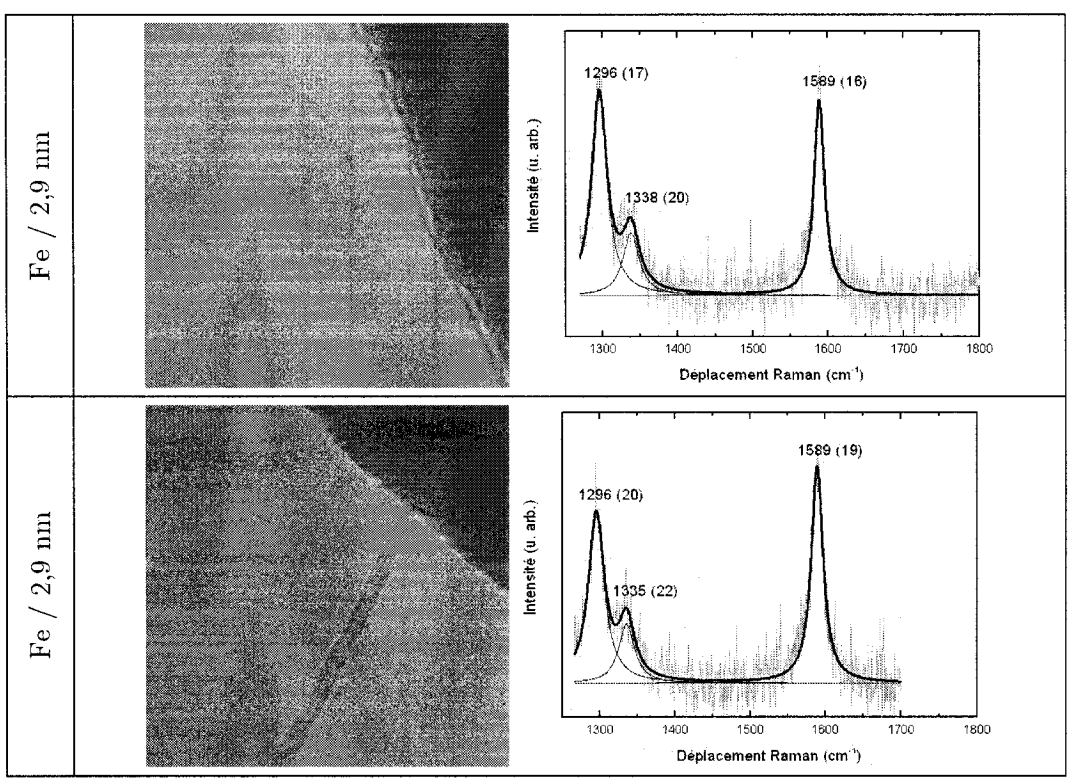


Fig. 5.16. Images METBR (100 nm $\times$ 100 nm) et spectres Raman (λ_{laser} = 514,5 nm) des NTCs de la catégorie 1. Le catalyseur utilisé ainsi qu'une estimation du diamètre apparent du NTC au MET sont indiqués sur la gauche.

que les positions prévues pour les bandes G^- et G^+ seraient alors aux alentours de 1585 cm^{-1} et 1592 cm^{-1} respectivement. Si leur contribution est plus ou moins égale, le pic résultant se trouvera aux alentours de 1589 cm^{-1}. Que l'on soit en présence d'un tube unique achiral n'est pas à exclure. Dans ce cas on s'attend en effet à n'observer qu'un seul TM [61]. En accord avec l'attribution de ce spectre à la réponse d'un tube monofeuillet, le cliché MET semble indiquer que cette nanostructure n'est ni un fagot, ni un NTC multifeuillets. Il est aussi à noter l'absence de bande D (attendue autour de 1350 cm^{-1}), ce qui semble indiquer une bonne organisation structurale des tubes.

La non observation des modes RBM peut trouver son origine dans différentes causes :

1) Pour des tubes semi-conducteurs organisés en faisceaux, l'intensité des modes RBM est beaucoup plus faible (facteur 5 à 10) que celle des modes TM. Le bruit présent sur le spectre nous indique que l'intensité du mode TM étant déjà faible, ceci pourrait rendre les modes RBM difficilement détectables.

2) De plus, les NTCs de grand diamètre ont un RBM à basse fréquence. On calcule par exemple, pour un tube de 2,9 nm de diamètre : $\omega_{RBM}= 204/d + 27 = 95$ cm^{-1}. Cette fréquence est dans le domaine de coupure du filtre Notch utilisé dans cette étude.

3) Compte tenu de l'écart de 200 meV entre les énergies des modes RBM et TM, Il est toujours possible, si la condition de résonance est réalisée pour l'énergie du rayonnement diffusé, d'observer uniquement les modes tangentiels, les RBM étant hors résonance [57].

Dans le cas des tubes de la Fig. 5.16, les alternatives 1 et 2 nous semblent les plus plausibles. L'absence systématique des RBM dans tous les tubes de gros diamètres que nous avons mesurés semble exclure d'un point de vue de la statistique l'hypothèse N° 3.

Catégorie 2 : Doublet TM

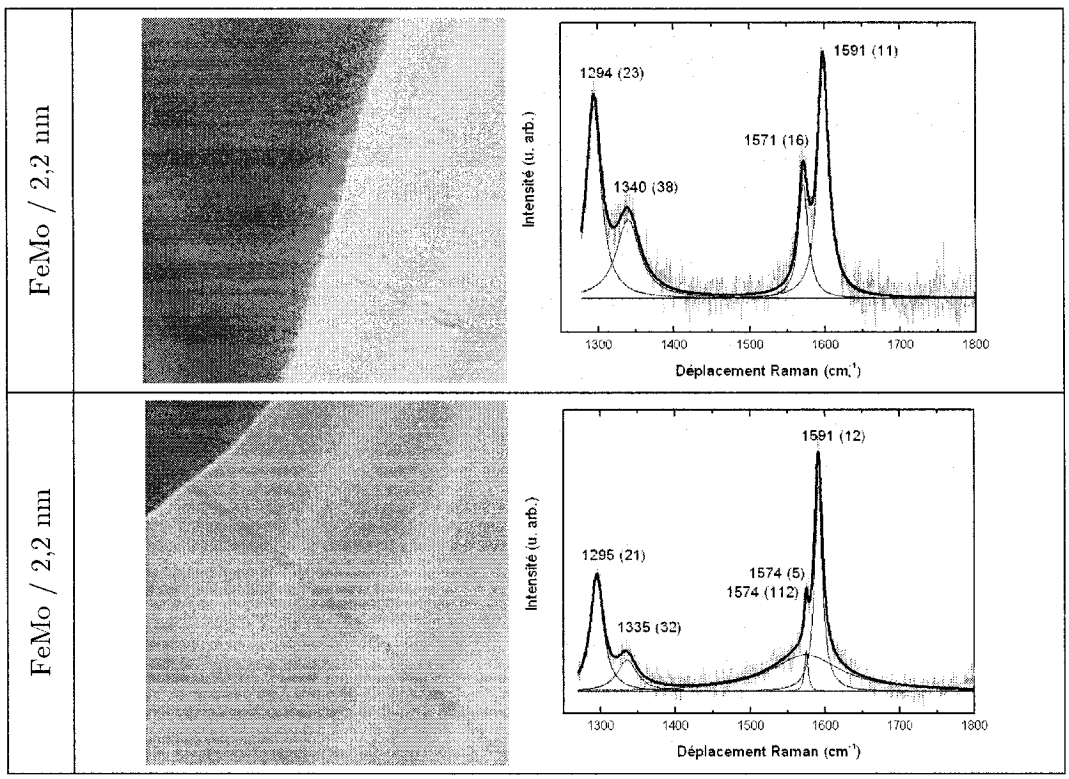


Fig. 5.17. Images METBR (100 nm × 100 nm) et spectres Raman à 514,5 nm des NTCs de la catégorie 2. Le catalyseur utilisé ainsi qu'une estimation du diamètre apparent du NTC au MET sont indiqués sur la gauche.

Pour chacun des nanotubes de la Fig. 5.17, la région haute fréquence présente deux modes TM symétriques. On pense immédiatement à un NTC monofeuillet chiral isolé et semi-conducteur. Dans cette hypothèse, on peut utiliser la Fig. 5.7. Au mode G^- à 1571 cm^{-1} du spectre du dessus correspond un NTC de 1,7 nm de diamètre. Cette valeur semble basse par rapport à celle estimée au MET, mais demeure acceptable, étant donné que les erreurs d'estimation au MET sont de l'ordre de ~0,4 nm.

Pour le spectre du dessous (G^- à 1574 cm^{-1}), le diagramme de la Fig. 5.7 nous donne un diamètre de 1,9 nm, ce qui est plus proche des estimations MET. Toutefois, pour obtenir un ajustement correct du spectre, il est nécessaire de prendre en compte la présence d'une bande large, également centrée autour de 1574 cm^{-1}. Une telle bande large est en général plus en relation avec la réponse d'un tube métallique qu'avec celle

d'un tube semi-conducteur. On peut supposer la présence de deux NTCs, un semi-conducteur et un métallique, sous le faisceau laser.

On note comme précédemment l'absence de bande D, attendue autour de 1350 cm^{-1}, ce qui semble indiquer une bonne organisation structurale des tubes.

L'absence de RBM se justifie ici principalement par la faible intensité supposée de ce mode. En effet, pour un diamètres autour de 2 nm le RBM devrait se trouver au-delà de 130 cm^{-1}, c'est-à-dire au dessus de la coupure du filtre Notch du spectromètre utilisé, et donc expérimentalement dans une région détectable.

Catégorie 3 : Pic étroit à 1583 cm^{-1}

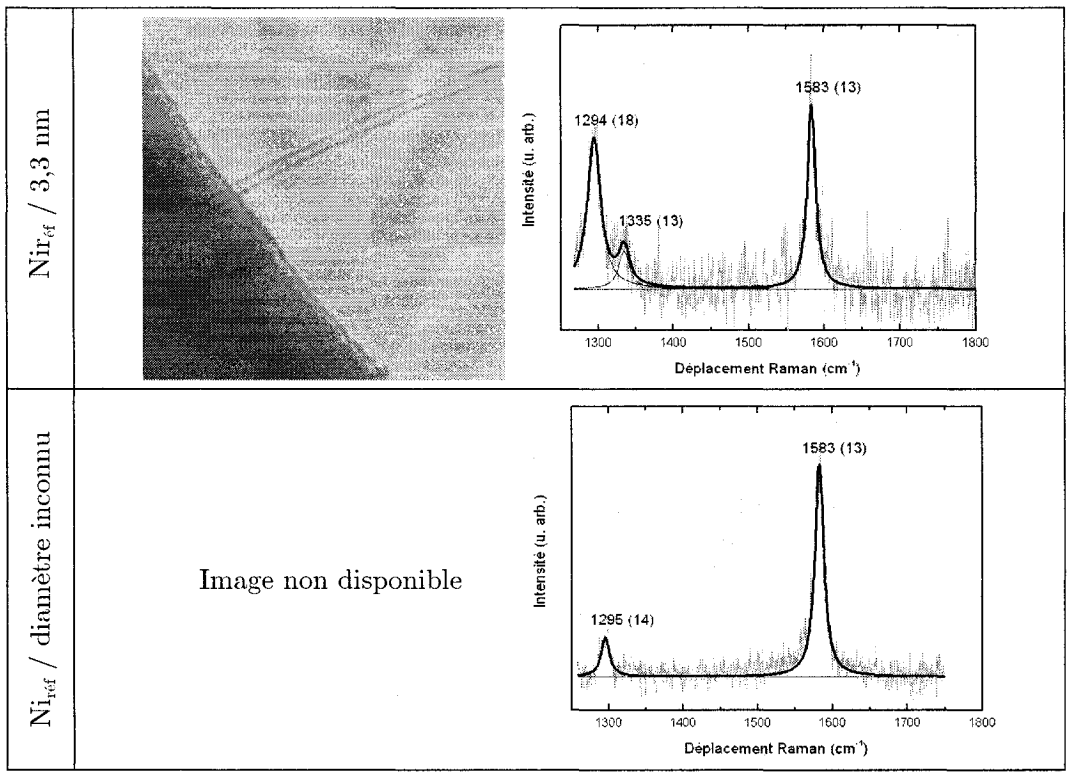


Fig. 5.18. Images METBR (100 nm × 100 nm) et spectres Raman à 514,5 nm des NTCs de la catégorie 3. Le catalyseur utilisé ainsi qu'une estimation du diamètre apparent du NTC au MET sont indiqués sur la gauche.

Dans un premier temps, nous n'étudierons que le NTC du dessus de la Fig. 5.18. Son spectre Raman présente un pic étroit et symétrique à 1583 cm^{-1}. Le profil du pic est caractéristique d'un NTC monofeuillet semi-conducteur, tandis que sa position est plutôt caractéristique des NTCs multifeuillets (tout comme l'absence de RBM).

L'image MET nous informe que le tube a un diamètre de 3,3 nm. Le canal central clair est large et les parois sombres du NTC sont assez étroites. Cela rend l'hypothèse d'un NTC multifeuillets peu plausible, celui-ci possédant plutôt un canal central clair étroit entouré de parois conduisant à l'observation de bandes sombres larges autour de la zone centrale. Le NTC pourrait néanmoins être un tube bifeuillets. En effet la résolution du MET est inférieure à la distance entre deux feuillets, soit 3,46 Å. L'hypothèse d'un NTC mono ou bifeuillets est compatible avec l'absence de RBM : $\omega_{\mathrm{RBM}} = 204/d + 27 \approx 89$ cm^{-1}, ce qui est inférieur à la limite d'étude (de plus, à ces fréquences, le signal est de faible intensité). Cependant, les NTCs bifeuillets possèdent normalement un doublet TM, ce qui n'est pas observé ici et tendrait donc à rejeter l'hypothèse du NTC bifeuillets.

L'emplacement du mode TM à 1583 cm^{-1} est plus bas que ce que l'on trouve généralement pour un NTC monofeuillet. Deux hypothèses peuvent être avancées : soit le NTC est sous tension (ce qui provoquerait un relâchement des modes de vibration), soit l'angle de chiralité est proche de 30° (la bande G^- serait alors nettement dominante par rapport à la bande G^+). Dans ce dernier cas, le NTC pourrait être soit métallique (armchair) sans bande BFW, soit semi-conducteur mais avec un angle chiral proche de 30°.

Une figure de diffraction électronique par METHR serait nécessaire afin de pouvoir identifier avec certitude le NTC auquel nous avons affaire.

En ce qui concerne le spectre du dessous de la Fig. 5.18, on peut conduire le même genre de démarches, qui mènent aux mêmes conclusions si le NTC n'est pas multifeuillets et a un diamètre suffisamment élevé pour que l'absence du RBM puisse être justifiée.

Catégorie 4 : Bande D et pic à 1582/1584 cm^{-1}

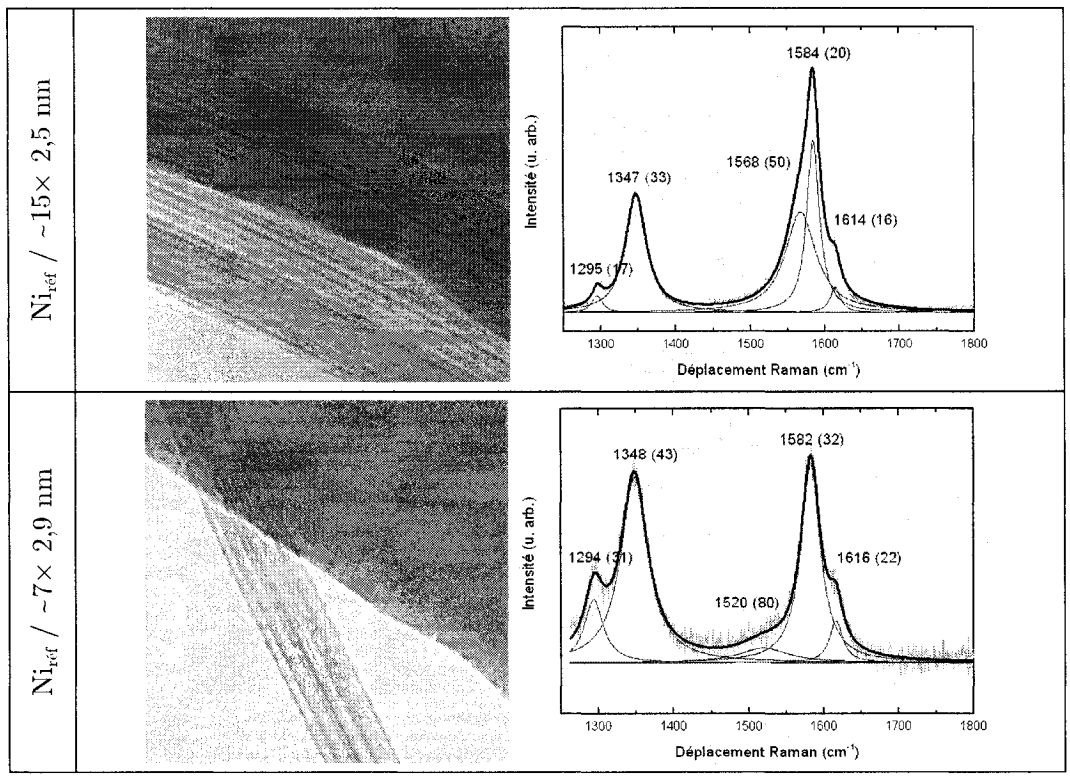


Fig. 5.19. Images METBR (100 nm × 100 nm) et spectres Raman à 514,5 nm des NTCs de la catégorie 4. Le catalyseur utilisé ainsi qu'une estimation du diamètre apparent du NTC au MET sont indiqués sur la gauche.

Les spectres de la Fig. 5.19 présentent une bande D autour de 1347 cm^{-1} de forte intensité. Il faut immédiatement souligner que la présence de cette bande s'accompagne de l'apparition d'une bande autour de 1615 cm^{-1}, souvent nommée bande D'. Ces bandes rendent compte du désordre dans la structure atomique des NTCs. Les spectres évoquent, si on se reporte à ceux publiés dans la littérature, une réponse Raman de tubes multifeuillets, à cause de la position à basse fréquence (~1582 cm^{-1}) des pics TM et de leur largeur. Toutefois, les clichés MET semblent exclure cette possibilité. Ceux-ci montrent en effet essentiellement la présence de faisceaux de tubes monofeuillets. Dans l'hypothèse de tubes monofeuillets, le plus étonnant est la présence d'un mode TM dominant à basse fréquence. Comme discuté lors de l'étude des spectres de la catégorie 3, la réponse Raman obtenue pourrait provenir d'un tube monofeuillet métallique ou

semi-conducteur de grand angle de chiralité. La discussion de ces spectres illustre la difficulté de conclure sur la seule donnée des spectres Raman.

Catégorie 5 : Pic à 1582 cm^{-1}, sans bande D

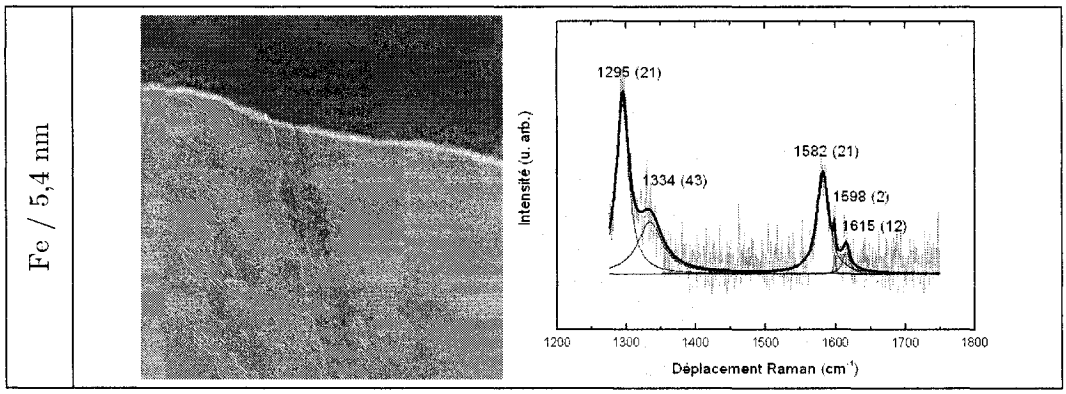


Fig. 5.20. Image METBR (100 nm × 100 nm) et spectre Raman à 514,5 nm du NTC de la catégorie 5. Le catalyseur utilisé ainsi qu'une estimation du diamètre apparent du NTC au MET sont indiqués sur la gauche.

Le spectre de la Fig. 5.20 est similaire à ceux des tubes de la catégorie 4, à l'absence de bande D près. On observe en effet un pic TM large à basse fréquence (1582 cm^{-1}). Le cliché MET nous informe par contre que nous avons affaire à un NTC monofeuillet de très gros diamètre (~5,4 nm). Avec ces seules données, on ne peut, comme précédemment, que suggérer deux hypothèses : (i) le tube est semi-conducteur achiral de grand angle de chiralité ou (ii) le tube est métallique.

Conclusions sur la caractérisation Raman-MET

L'étude des différents spectres Raman, aidée par les clichés METBR, a permis d'obtenir des informations utiles et spécifiques sur les nanotubes synthétisés. Ces mesures reposent toutefois sur des hypothèses concernant la nature exacte du nanotube étudié. Des mesures METHR permettraient de compléter cette étude afin de trancher sur les diverses propositions avancées.

D'un point de vue général, on peut être frappé par le fait que la majorité des spectres obtenus dans cette étude sur des NTCs monofeuillets montrent un pic dominant à basse fréquence. Cette similitude est peut-être liée au fait que les nanotubes

observés ont tous un diamètre assez élevé (> 2,2 nm). On peut donc supposer qu'à grand diamètre, seul le mode de plus basse fréquence est détectable. Sa position est compatible avec des données récentes obtenues sur des tubes identifiés. Cette interprétation suppose une activité Raman exaltée de la composante TM de plus basse fréquence. Ceci constituerait un résultat à la fois nouveau et surprenant, qui mériterait d'être analysé dans le détail.

5.5. Conclusions

Nous avons développé une nouvelle méthode de croissance de NTCs isolés et suspendus sur des distances de l'ordre du micromètre, ainsi qu'une méthode de repérage associée qui permet de retrouver facilement et rapidement les tubes par METBR.

A partir de ces repérages, il a été possible d'étudier les tubes sélectionnés à la fois par MET et par spectroscopie Raman. La complémentarité des résultats a permis d'aller plus loin dans la compréhension de la réponse Raman des NTCs. Des a priori basés sur la seule réponse Raman ont été remis en doute par les images MET et certaines hypothèses sur la nature des tubes ont pu être éliminées en confrontant les résultats des deux méthodes d'analyse. Les conclusions pourraient encore être améliorées en utilisant de la METHR et de la diffraction électronique.

La méthode que nous avons exposée s'avère donc être un outil expérimental simple et rapide pour l'investigation des propriétés des nanotubes de carbones, dans une configuration qui les isolent relativement bien des perturbations liées à l'environnement, y compris le substrat et les autres tubes.

Chapitre 6. Conclusion générale et perspectives

6.1. Conclusion générale

Le présent projet de maîtrise avait pour objectif principal de mettre en place une méthode simple, rapide et systématique qui permette d'explorer les propriétés intrinsèques d'un même nanotube de carbone individuel par différentes techniques d'analyse. Pour ce faire, nous devions tout d'abord synthétiser des nanotubes. Nous avons choisi de le faire par CVD et nous avons étudié l'influence de la nature et de la distribution de taille des nanoparticules métalliques catalytiques sur la croissance des nanotubes de carbone. La méthode de synthèse se devait d'offrir de bonnes performances, tout en étant relativement simple et sûre, et tout en conservant un coût de réalisation modéré.

Nous avons donc recherché dans la littérature des méthodes de synthèse de nanoparticules qui respectaient la plupart de ces critères. Nous les avons légèrement modifiées afin qu'elles ne nécessitent pas d'équipement lourd (atmosphère contrôlée, haute température,...), tout en permettant la formation des nanoparticules désirées. Ainsi, nous avons synthétisé des nanoparticules monodisperses d'oxyde de nickel (NiO), de fer (Fe_2O_3) et de fer-molybdène, de diamètres respectifs de 2 nm, 8 nm et 3 nm. Nous avons tenté d'appliquer ces techniques à d'autres métaux, comme du cobalt. Ces tentatives se sont révélées relativement fructueuses, démontrant ainsi la généralité des méthodes utilisées, même si la distribution de taille des particules obtenues reste à optimiser.

L'étape suivante consistait à déposer les nanoparticules sur les substrats de SiO_2/Si qui allaient servir aux synthèses de nanotubes. Cela nécessitait de les disperser

dans des solvants. Nos investigations ont montré que les NPs de Fe pouvaient être facilement dispersées dans de l'hexane, celles de Ni dans le toluène et celles de FeMo dans différents solvants comme du méthanol et une solution aqueuse acide (pH ≈ 2). Les paramètres de dépôt par spin-coating ont été optimisés indépendamment pour les différentes solutions. Cette étape importante nous a permis de disposer les particules catalytiques de façon individuelle sur un substrat, préparant ainsi l'étape de croissance des nanotubes individuels.

Les résultats ont toutefois montré que le dépôt des nanoparticules élargissait significativement leur distribution en taille par rapport à celle déterminée juste après la synthèse. Outre l'élargissement apparent résultant de la non-planéité du substrat, nous avons aussi constaté des dommages engendrés par les traitements par ultrasons rendus nécessaires pour défaire les agglomérats de nanoparticules en solution.

Ces effets, parfois difficilement contrôlables, limitent la bonne reproductibilité des dépôts, même sur des échelles de temps de l'ordre de la journée. En pratique, cela ne pose pas de problème insoluble si une image AFM est effectuée avant chaque synthèse de nanotubes : la densité est alors ajustée par « essais et erreurs ».

Un des avantages majeurs de la méthode est qu'elle permet de produire une quantité de dépôts virtuellement illimitée (dans le cadre de notre utilisation, soit plus de 10000 dépôts), en partant à chaque fois des mêmes nanoparticules initiales, stables chimiquement.

Nous avons effectué des croissances CVD à partir de ces catalyseurs déposés sur substrats en étudiant l'influence de leur composition et de leur taille, d'un prétraitement hydrogène et de la cinétique de croissance. Pour des densités initiales de nanoparticules aux alentours de 100 μm^{-2}, nous avons observé que les catalyseurs à base de Ni présentaient un faible rendement, contrairement à ceux de Fe et de FeMo. D'une manière générale, le diamètre moyen des NTCs est toujours inférieur à celui des nanoparticules initiales. Cependant, la taille et la densité des nanoparticules semblent varier au cours de la synthèse, ce qui pourrait être expliqué par la décomposition à haute température de l'enveloppe organique autour des particules. Le prétraitement hydrogène n'a pas montré de réelle utilité pour les catalyseurs étudiés. L'étude cinétique

a quant à elle permis de déterminer l'augmentation de la longueur et de la densité des NTCs avec le temps de croissance, et de mettre en évidence une diminution de la densité de nanoparticules.

En partant de la méthode de synthèse CVD des nanotubes présentée ici et à l'aide de supports de croissance troués, nous avons pu faire croître des nanotubes isolés et suspendus sur des distances de l'ordre du micromètre. Nous avons aussi développé une méthode qui permet repérer facilement et rapidement les tubes par microscopie électronique en transmission. Cette nouvelle méthode de croissance- repérage ouvre la voie vers l'étude des propriétés intrinsèques de nanotubes de carbone isolés des interactions avec les autres tubes et avec leur environnement.

Pour finir, nous avons effectué une analyse couplée au microscope électronique en transmission – spectroscopie micro-Raman. Cela a permis mesurer la difficulté de déterminer la structure d'un tube uniquement par spectroscopie Raman. Malgré les informations complémentaires recueillies, il subsiste des cas qui n'ont pas pu être tranchés, et qui nécessiteraient de la microscopie électronique en transmission haute résolution, voire de la diffraction électronique pour être éclaircis. Cette étude préliminaire démontre toutefois que nous avons développé une méthode simple et efficace pour réaliser des mesures physiques (ici des mesures Raman) sur des nanotube de carbone individuels. Cette méthode est générale et elle peut être appliquée directement pour réaliser des études fondamentales sur les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone.

6.2. Perspectives

Notre sujet de recherche couvre un large domaine, qui va de la synthèse de nanoparticules de catalyseurs à l'étude des propriétés de nanotubes de carbone individuels synthétisés. Les nombreux phénomènes en jeu et les applications potentielles méritent d'être approfondis. Comme la méthode développée est générale, elle peut servir à un bon nombre d'études spectroscopiques et physiques sur les nanotubes de carbone.

Nous proposons dans cette section une liste non exhaustive de différents sujets qu'il nous semblerait pertinent d'étudier plus en détail.

Perspectives dans le domaine des nanoparticules

- Application et optimisation des méthodes de synthèse à d'autres métaux de transition (Co,...). Création de nanoparticules d'alliage de ces métaux.
- Création et optimisation de nouveaux dépôts mixtes (i.e. formés à partir d'un mélange de nanoparticules de types différents). Influence de la composition (nature et proportion des différents catalyseurs) sur le rendement et la distribution en diamètre des nanotubes synthétisés à partir d'elles.
- Influence de la nature du substrat (épaisseur d'oxyde, composition chimique) sur la diffusion en volume, la migration et l'agglomération des nanoparticules synthétisées.

Perspectives dans le domaine des nanotubes de carbone

- Influence des interactions entre un nanotube et le substrat dans la réponse Raman. Les parties sur et hors substrat d'un même tube peuvent facilement être étudiées en se déplaçant progressivement le long de son axe.
- Caractérisation de la réponse Raman de nanotubes isolés identifiés par microscopie électronique en transmission haute résolution.
- Réponse Raman des nanotubes monofeuillets de grand diamètre. Validation des lois expérimentales à plus basse fréquence (aussi bien RBM que TM).
- Étude couplée des propriétés de transport électrique et optique (Raman, photoconductivité, électroluminescence) des nanotubes de carbone.

Références bibliographiques

[1] Cheung, C. L., Kurtz, A., Park, H., Lieber, C. M. (2002). Diameter Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2429-2433.

[2] Müller, A., Das, S. K., Kögerler, P., Bogge, H., Schmidtmann, M., Trautwein, A. X., Schünemann, V., Krickemeyer, E., Preetz, W. (2000). A New Type of Supramolecular Compound: Molybdenum-Oxide-Based Composites Consisting of Magnetic Nanocapsules with Encapsulated Keggin-Ion Electron Reservoirs Cross-Linked to a Two-Dimensional Network, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(19), 3413-3417.

[3] Müller, A., Sarkar, S., Shah, S. Q. N., Bögge H., Schmidtmann, M., Sarkar, S., Kögerler, P., Hauptfleisch, B., Trautwein, A. X. (1999). Archimedean Synthesis and Magic Numbers: "Sizing" Giant Molybdenum-Oxide-Based Molecular Spheres of the Keplerate Type, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3238-3241.

[4] Müller, A., Polarz, S., Das, S. K., Krickemeyer, E., Bögge, H., Schmidtmann, M., Hauptfleisch, B. (1999). "Open and Shut" for Guests in Molybdenum-Oxide-Based Giant Spheres, Baskets, and Rings Containing the Pentagon as a Common Structural Element, *Angew. Chem.*, **111**, 3439-3443.

[5] Murray, C. B., Sun, S., Gaschler, W., Doyle, H., Betley, T. A., Kagan C. R. (2001). Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices, *IBM J. Res. & Dev.*, **45**, 47.

[6] Murray, C. B., Kagan, C. R., Bawendi, M. G. (2000). Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 545-610.

[7] Sun, S., Murray, C. B., Weller, D., Folks, L., Moser, A. (2000). Monodisperse Feet Nanoparticles and Ferromagnetic Nanocrystal Superlattices, *Science*, **287**, 1989-1992.

[8] Black, C. T., Murray, C. B., Sandstrom, R. L., Sun, S. (2000). Spin-Dependent Tunneling in SelfAssembled Cobalt Nanocrystal Superlattices, *Science*, **290**, 1131-1134.

[9] Wang, Y., Wong, J. F., Teng, X., Lin, X. Z., Yang, H. (2003). "Pulling" Nanoparticles into Water: Phase Transfer of Oleic Acid Stabilized Monodisperse Nanoparticles into Aqueous Solutions of α-Cyclodextrin, *Nano Letters*, **3**, No. 11, 1555-1559.

[10] Han, S., Yu, T., Park, J., Koo, B., Joo, J., Hyeon, T., Hong, S., Im, J. (2004). Diameter-Controlled Synthesis of Discrete and Uniform-Sized Single-Walled Carbon Nanotubes Using Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles Embedded in Zirconia Nanoparticle Arrays as Catalysts, *J. Phys. Chem. B*, **108**, No 24, 8091-8095.

[11] Park, J., An, A., Hwang, Y., Park, J.-G, Noh, H.-J., Kim, J.-Y., Park, J.-H., Hwang, N.-M., Hyeon, T. (2004). Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, *Nature Letters*, **3**, 891-895.

[12] Hyeon, T. (2003). Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chem. Commun.*, 927-934.

[13] Puntes, V. F., Krishnan, K. M., Alivisatos, A. P. (2001). Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. *Science* , **297**, 2115-2117.

[14] Sun, S., Murray, C. B., Weller, D., Folks, L., Moser, A. (2000). Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science*, 287, 1989-1992.

[15] Fried, T., Shemer, G., Markovich, G., (2001). Ordered Two-Dimensional Arrays of Ferrite Nanoparticles. *Adv. Mater.*, **13**, 1158-1161.

[16] Vayssieres, L., Chaneac, C., Tronc, E., Jolivet, J. P. (1998). Size Tailoring of Magnetite Particles Formed by Aqueous Precipitation: An Example of Thermodynamic Stability of Nanometric Oxide Particles. *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 205-212.

[17] Hyeon, T., Chung, Y., Park, J., Lee, S. S., Kim, Y.-W., Park, B. H. (2002). Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Cobalt Ferrite Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B.* **106**, 6831-6833.

[18] Sun, S., Murray, C. B. (1999). Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited). *J. Appl. Phys.*, **85**, 4325-4330.

[19] Chen, M., Nikles, D. E. (2002). Synthesis, Self-Assembly, and Magnetic Properties of $Fe_xCo_yPt_{100-x-y}$ Nanoparticles. *NanoLett.*, **2**, 211-214.

[20] Park, J., Kang, E., Son, S. U., Park, H. M., Lee, M; K. Kim, J., Kim, K. W., Noh, H.-J., Park, J.-H., Bae, C.-J., Park, J.-G., Hyeon, T. (2005). Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, Characterization, Self-Assembled Duperlattices, and Catalytic Applications in the Suzuki Coupling Reaction. *Adv. Mater.*, **17**, No. 4, 429-434.

[21] Puntes, V. F., Krishnan, K. M., Alivisatos, A. P. (2001). Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal ε-Co nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2187-2189.

[22] Park, J., Lee, E., Hwang, N.-M., Kang, M., Kim, S. C., Hwang, Y., Park, J.-G., Noh, H.-J., Kim, J.-Y., Park, J.-H., Hyeon, T. (2005). One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Angew Chem Int Ed.* **44**, 2872-2877.

[23] Paillet, M. (2005). Synthèse et Propriétés Physiques de Nanotubes de Carbone Monofeuillets Individuels. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, France.

[24] Ould Ely, T., Amiens, C., Chaudret, B., Respaud, M., Snoeck, E., Verelst, M. (1999). Synthesis of nickel nanoparticles. Influence of aggregation induced by modification of poly(vinylpyrrolidone) chain length on their magnetic properties. *Chem. Mater.*, **11**, 526-529.

[25] Surface Cleaning and Wet Processing Terminology, *Arizona Board of Regents for The University of Arizona* (1999).

[26] An, L., Owens, J. M., McNeil, L. E., Liu, J. (2002). Synthesis of Nearly Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes Using Identical Metal-Containing Molecular Nanoclusters as Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **24**, 13688 - 13689.

[27] Stepanek, I., Maurin, G., Bernier, P., Gavillet, J., Loiseau, A., Edwards, R., Jaschinski, O. (2000). Nano-mechanical cutting and opening of single wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 125.

[28] Liu, J., Rinzler, A.G., Dai, H., Hafner, J.H., Bradley, R.K., Boul, P.J., Lu, A., Iverson, T., Shelimov, K., Huffman, C.D., Rodriguez-Macias, F., Shon, Y.-S., Lee, T.R., Colbert, D.T., Smalley, R.E. (1998). Fullerene Pipes. *Science*, **280**, 1253.

[29] Liu, F., Zhang, X., Cheng, J., Tu, J., Kong, F., Huang, W., Chen, C. (2003). Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball milling and their hydrogen adsorption behavior. *Carbon*, **41**, 2527.

[30] Tsukagoshi, K., Alphenaar, B.W., Ago, H. (1999). Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube. *Nature*, **401**, 572.

[31] Kawasaki, M., Hori, M. (2003). Laser-Induced Conversion of Noble Metal-Island Films to Dense Monolayers of Spherical Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6760-6765.

[32] http://catalyse.univ-lyon1.fr/mossprincipe.htm

[33] Paillet, M., Jourdain, V., Poncharal, P., Sauvajol, J.-L., Zahab, A. (2004). Versatile synthesis of individual single-walled carbon nanotubes from nickel nanoparticles for the study of their physical properties. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17112-17118.

[34] Saito, R., Dresselhaus, G., Dressselhaus, M. S. (1998). Physical properties of carbon nanotubes. *London : Imperial College Press.*

[35] Durkop, T., Getty, S. A., Cobas, E., Fuhrer, M. S. (2004). Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, **4**, No. 1, 2004, 35-39.

[36] Kataura, H., Kumazawaa, Y., Maniwaa, Y., Ohtsukab, Y., Senb, R., Suzukib, S., Achiba, Y. (2000). Diameter control of single-walled carbon nanotubes, *Carbon*, **38**, 1691–1697.

[37] Baker, R. T. K., Harris, P. S., Thomas, R. B. et al. (1973). Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. *J.Catal . .* **30**, 86.

[38] http://www.research.ge.com/04_media/news/20050819_cnd.shtml

[39] Riad Manaa, M., Mitchell, A. R., Garza, R. G., Pagoria, P. F., Watkins, B. E. (2005). Flash Ignition and Initiation of Explosives-Nanotubes Mixture. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(40), 13786 – 13787.

[40] Liehr, M., Lefakis, H., LeGoues, F. K., Rubloff, G. W. (1986)., Influence of thin SiO_2 interlayers on chemical reaction and microstructure at the Ni/Si(111) interface. *Phys. Rev. B*, **33**, No 8, 5517.

[41] Zhang, G., Mann, D., Zhang, L., Javey, A., Li, Y., Yenilmez, E., Wang, Q., McVittie, J. P., Nishi, Y., Gibbons, J., Dai, H. (2005). Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen. *PNAS*, **102**, No 45, 16142-16145.

[42] The Wondrous World of Carbon Nanotubes, 'a review of current carbon nanotube technologies', *Eindhoven University of Technology* (2003).

[43] http://133.5.181.45/AGO/right_j_nanotubes.html

[44] http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/agallery/agallery.html

[45] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**, 56-58.

[46] Bendiab, N. (2003). Structure et vibrations des nanotubes de carbone intercalés. *Thèse de doctorat, Université Montpellier II.*

[47] Martin, R. M., Falicov, L. M. (1963). Light scattering in solids. *Topics Appl. Phys.*, **vol 8**, M. Cardona and G. Güntherodt (eds.)

[48] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., Joriod, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, **409**, 47-99.

[49] Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umezu, I., Suzuki, S., Ohtsuka, Y., Achiba, Y. (1999). Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synth. Met.*, **103**, 2555-2558.

[50] Hertel, T., Walkup, R. E., Avouris, P. (1998), Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces. *Phys. Rev. B*, **58**(20), 13870-13873.

[51] Gavillet, J. (2001). Etude par microscopie électronique en transmission de la germination et de la croissance des nanotubes de carbone monofeuillets. Thèse de doctorat, Université Paris IV, France.

[52] Meyer, J. C., Paillet, M., Michel, T., Moréac, A., Neumann, A., Duesberg, G. S., Roth, S., Sauvajol, J.-L. (2005). Raman Modes of Index-Identified Freestanding Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 217401.

[53] Dubay, O., Kresse, G. (2003). Accurate density functional calculations for the phonon dispersion relations of graphite. *Phys. Rev. B*, **67**, 35401.

[54] Jorio, A., Pimenta, M. A., Souza Filho, A. G., Samsonidze, Ge. G., Swan, A. K., Ünlü, M. S., Goldberg, B. B., Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. (2003). Resonance Raman Spectra of Carbon Nanotubes by Cross-Polarized Light. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 107403.

[55] Mori, H., Hirai, Y., Akita, S., Nakayama, Y. (2005). Chiral Dependence of Large Deformation in Carbon Nanotubes. Sixth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (Gothenburg, Sweden). Non publié.

[56] Cronin, S.B., Swan, A. K., Unlu, M. S., Goldberg, B. B., Dresselhaus, M. S., Tinkham, M. (2004). Measuring the Uniaxial Strain of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes: Resonance Raman Spectra of Atomic-Force-Microscope Modified Single-Wall Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 167401.

[57] Michel, T., Paillet, M., Meyer, J., Roth, S., Sauvajol, J.-L. (en préparation).

[58] Paillet, M., Poncharal, Ph., Zahab, A., Sauvajol, J.-L. (2005). Vanishing of the Breit-Wigner-Fano Component in Individual Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 237401.

[59] Zhou, W., Xie, S., Sun, L., Tang, D., Li, Y., Liu, Z., Ci, L., Zou, X., Wang, G., Tan, P., Dong, X., Xu, B., Zhao, B. (2002). Raman scattering and thermogravimetric analysis of iodine-doped multiwall carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, **80**(14), 2553-2555.

[60] Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. (2000). Trigonal warping effect of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B.* **61**(4), 2981-2990.

[61] Rahmani, A., Sauvajol, J.-L., Rols, S., Benoit, C. (2002). Nonresonant Raman spectrum in infinite and finite single-wall carbon nanotubes. Phys. Rev. B, 66, 125404.

[62] Illustrations fournies gracieusement par le Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux, Université Montpellier II, France.

[63] Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. (1998). Physical Properties of Carbon Nanotubes. *Imperial College Press, London.*

[64] Samsonidze, Ge.G., Saito, R., Jorio, A., Pimenta, M.A., Souza Filho, A.G., Grüneis, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. (2003). The concept of cutting lines in carbon nanotube science, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **3**, 431–458.

[65] http://nanopedia.case.edu/image/chiral.jpg

Annexe A : Appareillage utilisé

Microscope électronique en transmission basse résolution. Modèle JEOL 1200X, avec une tension d'accélération de 100 kV. Les grilles utilisées pour observer les suspensions de nanoparticules sont des membranes de carbone perforées (Agar® Holey Carbon Film 300 Mesh Cu (50) S147-3). Les grilles utilisées pour la croissance des nanotubes de carbone sont des membranes de SiO_2 perforées (SPI Supplies® Brand Perforated Silicon Oxide Membrane).

Microscope à force atomique. Modèle Dimension 3100 (Digital Instruments®), piloté par le logiciel Nanoscope IIIa. Les pointes utilisées sont en silicium, avec une constante de raideur de 35 N/m.

Spectromètre Raman. Modèle Jobin-Yvon T64000 équipé d'une caméra CCD maintenue à 140 K. Les spectres micro-Raman (objectif 100×) ont été effectués en configuration simple. L'excitation est fournie par les longueurs d'onde (488, 514,5 ou 647,1 nm, soit 2,54, 2,41 ou 1,92 eV respectivement) d'un laser Ar/Kr Spectra Physics 2017®. La densité de puissance ($<1 mW/\mu m^2$) est maintenue bien en dessous du seuil d'échauffement des nanotubes pour ne pas induire de déplacement des pics. Les temps d'accumulation sont de 2×300 secondes avec une résolution de 1 cm^{-1}.

Spectromètre Raman FT-IR. Modèle Bruker RFS100 équipé d'un interféromètre de Michelson et d'un détecteur au germanium refroidi à l'azote liquide. La source est un laser continu Nd-Yag émettant à 1064 nm et de puissance maximale 500 mW. La résolution standard est de 4 cm^{-1}.

Spectromètre FT-IR. Modèle Perkin Elmer Spectrum One (avec ATR (Attenuated Total Reflectance) sampling accessory = plateforme avec diamant), piloté par le logiciel Spectrum v3.02.

Spectrophotomètre UV-Vis. Modèle Varian Cary 50 Scan, piloté par le logiciel Cary Win UV v1.00.

Microscope électronique à balayage. Modèle Hitachi S4500. La distance de travail utilisée est de 5 mm, la tension de 2 kV le courant de 5 μA.

Bain à ultrasons. Modèle T310H Transsonic (Elma®).

Centrifugeuse. Modèle Sigma 2-4 No. 11030 (max. 3900 rpm, i.e ~2000G).

Diffractomètre de poudre rayons X. Modèle INEL équipé d'un détecteur courbe CPS120 (le 120 signifie que le compteur voit 120° en 2θ).

Annexe B : Diffusion dynamique de la lumière sur les NPs de FeMo

Encore connue sous le nom de *spectroscopie de corrélation de photons*, la diffusion dynamique[8] de la lumière est une technique qui permet d'étudier la distribution de taille de particules en suspension dans un solvant. Le principe consiste à éclairer la suspension avec un faisceau laser, et à observer la variation l'intensité de la lumière diffuée à un certain angle[9] au cours du temps. Cette variation aléatoire d'intensité est due au mouvement brownien (agitation thermique). On suppose que l'effet de la gravité est négligeable par rapport à l'effet de l'agitation thermique sur les échelles de temps nécessaires à l'analyse, pouvant prendre quelques minutes à quelques jours.

La taille des particules étudiées est limitée par leur capacité à diffuser la lumière et leur insensibilité aux perturbations extérieures (gravité par exemple, qui peut éventuellement être prise en compte par post-traitement). En pratique, on étudie des particules dont le diamètre va d'une dizaine du nanomètre au micromètre. Les résultats

[8] La diffusion statique s'utilise dans le cas de solides (verres, gels), et les moyennes d'ensemble se font alors sur les angles au lieu du temps. Le domaine d'application va de 100 nm à 1 mm.

[9] Si on se limite au phénomène de diffusion de Rayleigh uniquement, les particules sont considérées comme des dipôles qui, excités par l'onde électromagnétique incidente, réémettent ensuite de façon homogène dans toutes les directions.

peuvent devenir difficiles à interpréter si les particules ne sont pas sphériques, et encore plus si elles ne sont pas rigides. Des modèles élaborés permettent de modéliser ces cas.

La fonction mathématique utilisée pour l'analyse est une fonction d'auto-corrélation, qui caractérise la variation de l'intensité de la lumière diffusée entre un temps t et un temps ultérieur $t + \Delta t$. On obtient alors une courbe fonction de Δt, qui a une allure exponentielle décroissante, et dont la décroissance est caractéristique de la taille des particules en suspension. Dans le cas d'une solution polydisperse, on obtient une somme d'exponentielles, pondérées par la masse des particules en jeu.

Dans notre cas, l'intérêt principal de l'utilisation de la diffusion dynamique de la lumière est la simplicité et la rapidité de l'analyse de la distribution de taille des NPs de FeMo, facilitée par leur monodispersité, et ne nécessitant pas de dépôt, contrairement aux autres méthodes d'investigation utilisées pour analyser la distribution en taille de particules (AFM, MET, MEB, ...).

Malheureusement, cette technique est très sensible à la présence d'impuretés. Les résultats que nous avons obtenus révélaient la présence de particules de taille supérieure au micromètre. Un filtre de 0,22 µm a été utilisé pour éliminer d'éventuelles grosses impuretés qui pourraient être responsables de la perturbation de la mesure. Cependant, après filtration, la taille mesurée des particules en suspension fut de 0,22 µm. On se trouvait donc en présence de particules polydisperses pouvant être de petites impuretés et/ou des cristaux de NPs de FeMo non entièrement dispersésss, cette dernière possibilité étant la plus probable. Dans le cas où l'on exclurait même la présence d'impuretés, on ne peut pas tirer de conclusions précises en ce qui concerne la distribution de taille des particules, surtout pour les plus petites qui nous intéressent (2 nm), puisque les agglomérats les plus gros écrantent leur contribution. Même dans le cas des particules de nickel de référence, qui sont supposées avoir un diamètre de 4-5 nm, on mesure des tailles environ dix fois plus grandes. Dès lors, cette méthode d'investigation, incertaine pour les particules très petites, a été abandonnée au profit de techniques d'analyse de NPs déposées.

Annexe C : Spectre d'absorption IR des NPs de FeMo

Les trois composés (FeMo10A, FeMo10B et FeMo12B) présentent des bandes d'absorption aux mêmes longueurs d'onde IR, à savoir à 951 cm^{-1}, 1068 cm^{-1}, 1416 cm^{-1}, 1527 cm^{-1} et 1606 cm^{-1} (Fig. 6.1). Le trait vertical sur la Fig. 6.1 indique le pic à 1068 cm^{-1}, caractéristique du groupement PO_4 (mode d'élongation antisymétrique), signature de la présence d'un ion Keggin.

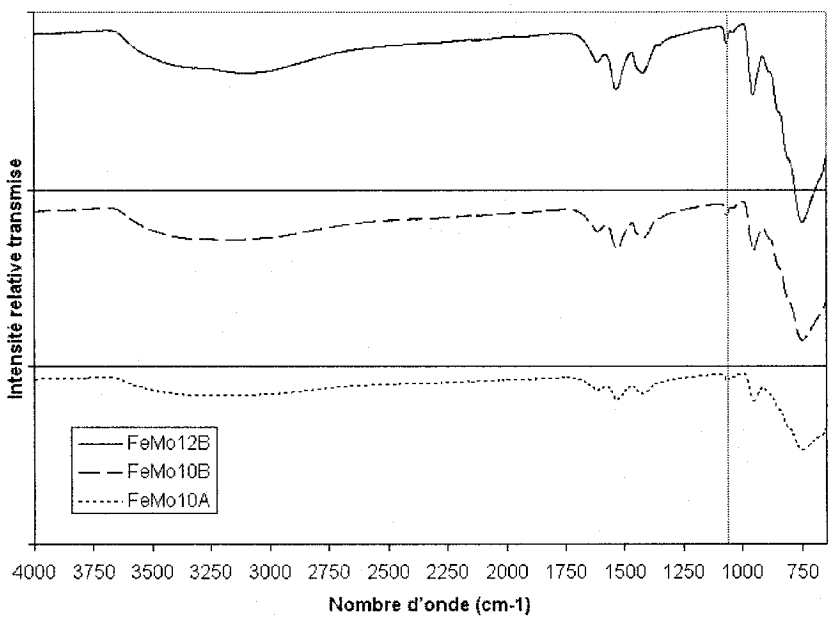


Fig. 6.1. Spectre de transmission IR pour les particules d'oxyde de FeMo.