

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE RECOUVREMENTS
ORGANISÉS DE NANOFIBRES DE CARBONE PAR DÉPÔT CHIMIQUE
EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR LASER

RÉMI LONGTIN

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR
(GÉNIE MÉCANIQUE)

AVRIL 2007



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-29203-7

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-29203-7

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 protègent 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.

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

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

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


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE RECOUVREMENTS
ORGANISÉS DE NANOFIBRES DE CARBONE PAR DÉPÔT CHIMIQUE
EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR LASER

présentée par: LONGTIN Rémi

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiae Doctor

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

M. FORTIN Clément, Ph.D., président

M. PEGNA Joseph, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. TERRIAULT Daniel, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., membre

Mme. DOLEZ Patricia, Ph.D., membre

DÉDICACE

À ma mère qui m'a toujours encouragé à poursuivre des études supérieures.

À mon père qui valorise les études, mais qui attends avec impatience le jour
où je quitterai l'école pour rejoindre les hordes de travailleurs...

REMERCIEMENTS

Je voudrais premièrement remercier l'organisme subventionnaire du Fond de Recherche sur la Nature et les Technologies du gouvernement du Québec pour la bourse de recherche doctorale qui m'a été accordée. Grâce à elle, j'ai pu me concentrer à plein temps sur mes études tout en profitant d'un niveau de vie adéquat. Je tiens aussi à remercier mes directeurs, Joseph Pegna et Daniel Therriault, pour l'encadrement sous forme d'aide financière, d'aide intellectuelle et d'un franc support humain. Finalement, je voudrais saluer et remercier mes collègues Christian Fauteux, Ramkiran Goduguchinta, Louis-Philippe Carignan, Julien Bruneaux et tous les autres qui ont contribué à mon succès.

RÉSUMÉ

La miniaturisation continue du transistor depuis les 50 dernières années continue de révolutionner l'industrie de la microélectronique en permettant la production de microprocesseurs de plus en plus puissants. Néanmoins, sans l'amélioration des techniques de microfabrication actuelles et sans l'élaboration de nouvelles techniques de nanofabrication, l'industrie de la microélectronique s'approche dangereusement d'une limite de miniaturisation, ce qui menace de ralentir sa progression. La solution ne réside pas seulement dans la mise en forme nanométrique de matériaux conventionnels comme l'or ou le cuivre, mais bien dans l'identification de nouveaux matériaux de remplacement. Les nanofibres et les nanotubes de carbone sont des nanostructures de remplacement idéales pour la mise en forme des différentes composantes d'un microcircuit, dont les transistors et les interconnexions horizontales ou verticales, en raison de leurs excellentes propriétés électriques, de leurs dimensions nanométriques et de leur forme fibreuse ou tubulaire.

Le but de ce projet de recherche expérimentale est d'appliquer le procédé du dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser (DCPV-L) à la synthèse de nanofibres de carbone. Le DCPV-L est une technique de microfabrication qui utilise un laser focalisé pour déclencher et maintenir

une réaction chimique de dépôt à partir d'un gaz. Plus spécifiquement, le but est d'obtenir différents recouvrements organisés de nanofibres, et ce, localement à la surface d'un substrat. Les travaux de cette thèse portent surtout sur la mise en forme de nanofibres. Sa portée scientifique englobe la synthèse, la caractérisation de nanofibres et l'étude partielle des dépendances expérimentales.

Des couches minces de nanofibres, un réseau de nanofibres alignées verticalement, un tapis de nanofibres alignées horizontalement et un recouvrement composite carbone-carbone ont été réalisés localement à la surface d'un substrat poreux d'alumine par DCPV-L. Les couches minces sont de 100 à 200 nm d'épaisseur. Elles sont composées de nanofibres vermiculaires ayant une structure interne de type parallèle. Leur diamètre varie entre 12 et 47 nm. Elles sont longues de plusieurs centaines de nanomètres. Les nanofibres alignées en réseau ont des diamètres entre 110 et 180 nm. Elles sont droites, longues de plusieurs micromètres et ont une structure interne de type bambou. Les tapis de nanofibres horizontales sont obtenus par brossage mécanique des nanofibres alignées à la surface du substrat.

L'impact du temps d'irradiation sur la morphologie et la structure des recouvrements a été étudié. La caractérisation des recouvrements synthétisés par spectroscopie Raman a démontré qu'ils sont purs, sans

contaminants amorphes, à condition qu'ils soient produits à des temps d'irradiation en dessous de 120 secondes. La cristallinité des nanofibres est améliorée par une irradiation plus longue. Au-delà de 120 secondes, les contaminants de carbone amorphe formés dans la phase gazeuse s'assemblent en une couche désordonnée. Cette couche encapsule les nanofibres pour créer un recouvrement composite nanofibre-carbone amorphe. La caractérisation par microscopie électronique en transmission a démontré que les nanofibres observées individuellement ont des domaines cristallins ordonnés sur plusieurs nanomètres. De plus, le mode de croissance spécifique et le mécanisme de déformation des nanofibres ont été déduits à partir de la structure interne des nanofibres.

L'innovation principale rapportée dans cette thèse concerne l'amélioration du contrôle des propriétés des nanofibres pendant leur synthèse et la mise en forme locale de différents types de recouvrements. Les différentes stratégies pre- ou postsynthèse utilisées ont transformé cette méthode de microfabrication en une méthode de nanofabrication par laser. En particulier, le potentiel du DCPV-L pour la synthèse de nanofibres pour l'industrie de la microélectronique a été démontré. Les travaux futurs devront être orientés vers l'application de ces nanofibres en microélectronique.

ABSTRACT

The miniaturisation of the transistor that began 50 years ago continues to revolutionise the microelectronics industry by allowing the fabrication of increasingly powerful microprocessors. Unfortunately, the industry is approaching a miniaturisation limit that threatens to slow down its progression unless present day microfabrication techniques are improved or if new nanofabrication techniques are developed. The solution to this challenge not only resides in the nanometre scale patterning of conventional materials such as gold and copper, but also in the synthesis of novel materials. Carbon nanofibers and nanotubes are ideal replacement nanomaterials for microelectronic components such as transistors and both horizontal and vertical interconnects. This is justified by their excellent electrical properties, their nanometre range dimensions and their fiber or tube shape.

The goal of this experimental research project is to apply the laser-assisted chemical vapor deposition technique (LCVD) to the synthesis of carbon nanofibers. LCVD utilises a laser beam to initiate and maintain a chemical reaction leading to the deposition of a solid product from the gas phase. More specifically, the goal is to obtain different nanofiber assemblies locally on the surface of a substrate. This thesis focuses primarily on the

synthesis of carbon nanofibers. Therefore, its scope includes the synthesis and characterisation of nanofibers as well as a partial process parameter study.

Different carbon nanofiber assemblies in the form of non-aligned thin films, vertically aligned nanofiber arrays, horizontally aligned nanofiber mats and carbon-carbon composite coatings were locally synthesized on the surface of an alumina substrate by LCVD. The thin films are 100-200 nm thick and are composed of vermicular nanofibers with a multi-walled internal structure. These nanofibers are 12 to 47 nm in diameter and are several hundred nanometers in length. The vertically aligned nanofibers part of the arrays are 110-180 nm in diameter, are several micrometers in length and have a bamboo structure. The horizontally aligned nanofiber mats are obtained by combing the nanofibers along the substrate surface. The influence of the laser irradiation time on nanofiber assembly morphology and structure was studied. Raman spectroscopy was used to characterise the different nanofiber assemblies and it showed that they are pure, devoid of amorphous carbon contaminants, when they are produce under 120 seconds of laser irradiation. Nanofiber crystalline ordering improved with an increase in irradiation time. Above 120 seconds of irradiation, the amorphous carbon by-products produced in the gas phase coalesce into a disordered coating. This coating encapsulates the fibers and

produces a nanofiber-amorphous carbon composite coating. Transmission electron microscopy showed that the fiber have ordered crystalline domains extending over several nanometers. Furthermore, the specific nanofiber growth mode and the shaping mechanism were deduced from their internal structure.

The prime innovation reported in this thesis deals with the improved control over nanofiber characteristics during their synthesis and subsequent assembly into various surface coatings. The different pre- or postsynthesis strategies implemented transformed this method, which initially was used for microfabrication, into one that is capable of nanofabrication. The applicability of this technique towards nanofiber synthesis specifically for the microelectronics industry was demonstrated. Future research on these carbon nanofibers should aim at developing applications for the microelectronics industry.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	IV
REMERCIEMENTS	V
RÉSUMÉ	VI
ABSTRACT	IX
TABLE DES MATIÈRES	XII
LISTE DES TABLEAUX	XX
LISTE DES FIGURES	XXI
LISTE DES ANNEXES	XXVII
INTRODUCTION	1
But de la thèse	8
Organisation de la thèse	9
CHAPITRE 1: REVUE DE LA LITTÉRATURE ET NOTIONS DE BASE...	11
1.1. Définitions	12
1.2. Fondement historique : découverte des nanostructures de carbone...	16
1.3. Survol des applications	18
1.3.1. Avantage présent de la nanofibre	19
1.4. Propriétés des nanofibres	21

1.4.1. Propriétés électriques.....	22
1.5. Revue critique des méthodes de synthèse de nanofibres.....	26
1.5.1. Méthodes de synthèse à haute température	27
1.5.2. Méthode à basse/moyenne température : le dépôt chimique en phase vapeur	29
1.5.3. Les paramètres clés.....	31
1.5.4. Variantes du DCPV.....	32
1.6. Méthode DCPV par laser	34
1.6.1. Particularités du DCPV-L : dépendances expérimentales	34
1.6.2. Étapes du dépôt.....	36
1.6.3. Généralités sur la cinétique de réaction.....	40
1.6.4. Appareils de surveillance du procédé.....	47
1.6.5. Avantage du DCPV-L : microfabrication tridimensionnelle	48
1.6.6. Microfabrication pour l'industrie de la microélectronique	50
1.6.7. Écriture directe d'interconnexions métalliques	51
1.6.8. Vers la nanofabrication.....	52
1.7. Mécanisme de croissance catalytique de nanofibres	54
1.7.1. Rôles du précurseur, du substrat et du catalyseur	56
1.7.2. Type de croissance.....	57
1.7.3. Cinétique de la réaction catalytique.....	57
1.7.4. État de l'art : la synthèse de nanofibres par DCPV-L	61

1.7.5. Avantages et défis du DCPV-L pour la synthèse de nanofibres.....	65
1.8. Stratégies pour la synthèse déterministe	66
1.8.1. Géométrie et dimensions.....	67
1.8.2. Structure interne.....	68
1.8.3. Configuration : alignement et disposition	69
1.9. Principales techniques de caractérisation de nanofibres	74
 CHAPITRE 2: DÉMARCHE SCIENTIFIQUE, ORGANISATION GÉNÉRALE ET COHÉRENCE DES ARTICLES.....	 81
2.1. L'organisation et la portée de la recherche	81
2.2. Cohérence des articles par rapport aux objectifs	82
2.2.1. L'article 1 – chapitre 3	82
2.2.2. L'article 2 – chapitre 4	83
2.2.3. L'article 3 – chapitre 5	85
2.2.4. L'article 4 – annexe	86
2.3. Contribution personnelle et collaboration scientifique.....	87
2.4. Choix des revues.....	88
2.5. Statut et présentation des articles	89
 CHAPITRE 3: ARTICLE 1: SYNTHESIS OF CARBON NANOFIBER FILMS AND NANOFIBER COMPOSITE COATINGS BY LASER-ASSISTED CATALYTIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION.....	 90

3.1. Abstract	91
3.2. Introduction	92
3.3. Experimental details	95
3.3.1. The laser CCVD experiment	95
3.3.2. Electron microscopy	96
3.3.3. Raman spectroscopy	96
3.4. Results	97
3.4.1. Nanofiber film growth	97
3.4.2. Nanofiber characteristics and structure	99
3.4.3. Growth mechanism and fiber characteristics	103
3.4.4. Effects of irradiation time on film morphology	104
3.4.5. Raman spectra	106
3.5. Discussion	108
3.5.1. Reaction kinetics	108
3.5.2. Surface temperature	109
3.5.3. Film structure and irradiation time	110
3.5.4. Controlling the structure of the carbon coating	112
3.6. Conclusions	112
3.7. References	114

CHAPITRE 4: ARTICLE 2: SELECTIVE AREA SYNTHESIS OF ALIGNED CARBON NANOFIBERS BY LASER-ASSISTED CATALYTIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION	117
4.1. Abstract	118
4.2. Introduction	119
4.3. Experimental	122
4.3.1. Catalyst preparation	122
4.3.1.1. Nanoparticles from a thin metal film	122
4.3.1.2. Catalyst confinement by electrochemical deposition	123
4.3.2. Nanofiber synthesis	124
4.3.3. Electron microscopy	126
4.3.4. Raman spectroscopy	127
4.3.5. Temperature estimation and measurement	127
4.4. Results and discussion	128
4.4.1. Nanofiber films by direct surface irradiation	128
4.4.2. Nanofiber arrays by indirect surface irradiation	130
4.4.3. Growth mechanism and alignment	135
4.4.4. Transmission electron microscopy analysis	135
4.4.5. Raman spectroscopy	141
4.4.6. Synthesis temperature	142
4.4.6.1. Surface temperature calculation	143

4.4.6.2. Temperature measurement	145
4.5. Conclusion	146
4.6. References.....	148
 CHAPITRE 5: ARTICLE 3: LASER-ASSISTED SYNTHESIS OF CARBON NANOFIBERS: FROM ARRAYS TO THIN FILMS AND COATINGS	 152
5.1. Abstract	153
5.2. Introduction	154
5.3. Experimental	156
5.3.1. Catalyst preparation	156
5.3.2. Nanofiber synthesis.....	157
5.3.3. Electron microscopy	158
5.4. Results	159
5.4.1. Individual nanofiber shape	159
5.4.2. Nanofiber spatial arrangement	161
5.4.2.1. Arrays of vertically aligned nanofibers	161
5.4.2.2. Nanofiber mats	162
5.4.2.3. Effect of irradiation time on nanofiber assembly.....	163
5.4.3. Fiber characterization.....	165
5.4.3.1. TEM Analysis: fiber texture	165
5.4.3.2. Wall and bridging layer nanotexture	168
5.5. Discussion.....	171

5.5.1. Pulsed growth mode	171
5.5.2. Nanofiber shaping mechanism	173
5.5.3. Controlling nanofiber characteristics	175
5.5.4. Nanofiber assemblies for specific applications	176
5.6. Conclusion	177
5.7. References.....	179
CHAPITRE 6: DISCUSSION GÉNÉRALE	182
6.1. Besoins spécifiques pour la mise en forme d'interconnexions horizontales et de vias.....	182
6.2. Pertinence du DCPV-L pour la synthèse d'interconnexions	184
6.3. Comparaison entre le DCPV assisté par laser et le DCPV assisté par plasma.....	185
6.4. Besoin réel d'une synthèse déterministe.....	187
CHAPITRE 7: CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	189
7.1. Réalisation des objectifs.....	189
7.2. Description de l'innovation et contributions de la thèse	190
7.3. Recommandations diverses.....	191
7.3.1. Amélioration du montage expérimental.....	191
7.3.2. Stratégies pour améliorer le contrôle des propriétés des nanofibres	192

7.3.3. Paramètres expérimentaux recommandés.....	193
7.4. Direction de la recherche et travaux futurs	193
LISTE DES RÉFÉRENCES	195
ANNEXE	217

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Propriétés électriques des différentes formes de nanofibres	25
Tableau 1.2. Comparaison de valeurs mesurées d'énergie d'activation pendant le dépôt de carbone par DCPV pyrolytique	45
Tableau 1.3. Résumé des stratégies de contrôle à implémenter pendant le DCPV-L	72

LISTE DES FIGURES

- Fig. 1.1. Représentation schématique des différentes textures, a) plaquette, b) squelette de hareng, c) parallèle, d) bambou 14
- Fig. 1.2. Schéma représentatif des étapes du dépôt de carbone solide à partir d'un précurseur d'éthylène. Deux chemins réactionnels sont illustrés :
 1) Le précurseur est transporté en proximité de la surface, 2a) la brisure du lien double ($C=C$) produit un groupement méthyle ($-CH_3$), 2b) la brisure des liens $C-H$ produit une espèce intermédiaire (l'acétylène, C_2H_2) qui est par la suite pyrolysé en groupements éthyles ($-CH$), 3) les espèces réactives s'adsorbent à la surface par une réaction chimique hétérogène, 4) les réactants diffusent à la surface vers un site de cristallisation, 5) la germination d'un solide 37
- Fig. 1.3. Microfabrication tridimensionnelle par DCPV-L. Le laser vient déclencher et maintenir un dépôt de carbone au point focal. Les flèches indiquent la direction de déplacement du point focal du laser pour la mise en forme : a) d'un dépôt ponctuel, b) d'une fibre, c) d'une ligne, d) d'un microressort (synthétisé par K. L. Williams, Université d'Uppsala, 2005) 50
- Fig. 1.4. Schéma comparatif entre : a) la microfabrication, b) la nanofabrication par voie catalytique qui démontre la relation entre la

taille du point focal d_L , le diamètre de la fibre d_f , celui de la nanoparticule d_c et celle de la nanofibre d_{nf}	53
Fig. 1.5. Illustration des étapes propres au mécanisme de croissance catalytique de nanofibres. La texture graphitique illustrée à gauche est celle dite parallèle, à droite celle de type bambou.....	55
Fig. 1.6. Principe d'imagerie derrière la microscopie électronique en transmission pour l'analyse d'un nanotube de carbone. La texture et la nanotexture sont déduites à partir du motif de franges	76
Fig. 1.7. Illustration des modes de vibration des liens sp^2 dans une couche graphitique, a) vibration symétrique reliée au pic G ($\nu = 1580\text{ cm}^{-1}$, b) vibration asymétrique reliée au pic D ($\nu = 1350\text{ cm}^{-1}$, c) vibration radiale d'une couche graphitique courbée (nanotube monoparoi) reliée aux pics entre $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ (schéma adapté de la référence [129]).....	78
Fig. 3.1. Randomly distributed nickel nanoparticles (bright spots) 52-150 nm in diameter on the surface of the porous alumina substrate obtained after laser annealing of a 50 nm nickel film	98
Fig. 3.2. Side view of the alumina substrate cross-section showing the nanofiber film thickness and its morphology	99
Fig. 3.3. High magnification SEM micrograph ($\times 160\,000$) of the carbon nanofiber film showing the nickel nanoparticles at the fiber tips due to tip-type growth.....	100

Fig. 3.4. TEM bright field images of hollow nanofibers ($t_I = 5-10$ s) and their circular cross-sections.....	101
Fig. 3.5. TEM images of the multi walled core typical of parallel type nanofibers with disordered overlayer ($t_I = 5-10$ s). Interlayer spacing measurement is presented in inset	102
Fig. 3.6. Observed changes in the film morphology as a function of irradiation time: A) 5 s, B) 120 s, C) 180 s, D) 420 s	105
Fig. 3.7. Side view of the alumina substrate cross-section showing the thickness and the morphology of the disordered carbon coating with surface nanofibers.....	106
Fig. 3.8. Typical Raman spectrum taken at the center of a nanofiber film showing the 1 st and 2 nd order characteristic peaks ($t_I = 15$ s).....	107
Fig. 3.9. Calculated surface temperature at the beam center and the I_D/I_G ratio vs. irradiation time	109
Fig. 4.1. Schematic representation of the different steps during laser-assisted synthesis of: a) a non-aligned nanofiber film over nickel nanoparticles by direct surface irradiation, b) an array of freestanding nanofibers from a confined catalyst by indirect irradiation	125
Fig. 4.2. a) SEM image of a film of non-aligned nanofibers on the alumina substrate, b) higher magnification image of the film edge showing the laser-induced pore damage observed for direct surface irradiation ...	129

- Fig. 4.3. a) SEM image of an array of aligned nanofibers ($t_i = 2.5$ s), b) higher magnification image showing the catalytic particles at the fiber tips suggesting tip-type growth 130
- Fig. 4.4. Nanofiber diameter distributions based on SEM measurements for:
a) nanofiber films, $t_i = 5$ s ($N = 150$, $\langle D \rangle = 32$ nm, $\sigma = 7.32$), b) vertical fiber array, $t_i = 2.5$ s ($N = 150$, $\langle D \rangle = 136$ nm, $\sigma = 17.06$) 132
- Fig. 4.5. SEM image of freestanding isolated nanofibers near the edge of the irradiated region, a) 0.5 mm away from beam center ($t_i = 2.5$ s), b) 0.65 mm away from beam center ($t_i = 0.75$ s) 134
- Fig. 4.6. TEM image showing the diffraction region containing several bamboo-type nanofibers ($t_i = 2.5$ s). Indexed diffraction pattern provided as inset 136
- Fig. 4.7. a) Visible diameter variation at the fiber surface ($t_i = 2.5$ s), b) pulsed growth leading to hollow segments typical of bamboo-type nanofibers ($t_i = 2.5$ s) 137
- Fig. 4.8. a) Bamboo-type texture with hollow segments (magnification of 5 nm thick wall shown as inset), b) fiber circular cross-section 138
- Fig. 4.9. Nanotexture analysis of the compartmental structure, right: magnification of the analysis region with visible lattice fringes and labeled lattice parameters 139

- Fig. 4.10. Comparison of the first and second order Raman peaks obtained from the aligned nanofiber arrays for different irradiation times..... 141
- Fig. 5.1. Carbon nanofiber shapes observed at different irradiation times: a) straight ($t_i = 5$ s), b) vermicular ($t_i = 15$ s), c) coiled ($t_i > 360$ s), d) beaded and branched ($t_i = 5$ s)..... 160
- Fig. 5.2. Side view of an array of aligned fibers ($t_i = 2.5$ s), top-view shown as inset 161
- Fig. 5.3. a) Top view of mechanically aligned nanofibers, b) zoom of the boxed region showing nanofiber combing (the arrow indicates the alignment direction) 162
- Fig. 5.4. Evolution of the nanofiber array into different nanofiber assemblies over time, side views: a) $t_i < 1$ s, b) $t_i = 2.5$ s, c) $t_i = 5$ s; top views: d) $t_i > 5$, e) $t_i = 120$ s, f) $t_i = 360$ s 164
- Fig. 5.5. a) TEM images of a region containing micrometer long bamboo-type nanofibers, b) selective area diffraction pattern of the region shown in a) with the corresponding labelled graphite planes 165
- Fig. 5.6. TEM image of a hollow nanofiber ($t_i = 2.5$ s) with selective area diffraction patterns from: a) the nanofiber body, b) the nickel nanoparticles at the fiber tip..... 167

Fig. 5.7. a) Raw and b) processed TEM image used for the lattice fringe analysis, c) variation in the average interfringe spacing in the bringing layer (along r-axis) and in the outer wall (along h-axis)..... 169

Fig. 5.8. Schematic representation of the fiber growth model based on a TEM analysis explaining the shape change over time: a) bamboo compartments of length L_i having grown along the same axial direction forming a straight nanofiber segment of length L_s , b) nanofiber twisting as a result of individual fiber segment of length L_i having grown along different directions. Straight segments can be represented by a coherence distance L_s at an angle γ with respect to the normal direction (supporting TEM images are presented to the right of each schematic)..... 174

LISTE DES ANNEXES

Annexe : C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman, "Microstructure investigation and heat treatment of nanocrystalline laser-deposited carbon fibers," <i>Applied Surface Science</i> , vol. 252, pp. 4381-4386, 2006.....	215
--	-----

INTRODUCTION

Le succès de l'industrie de la microélectronique est directement relié au développement et à l'usage de techniques avancées de microfabrication. Celles-ci ont permis la miniaturisation du transistor, la composante essentielle au fonctionnement logique d'un microcircuit, par l'agencement de matériaux conducteurs et semi-conducteurs. Aujourd'hui, la taille des caractéristiques d'un transistor à effet de champs, dans un microcircuit classique basé sur les technologies du silicium, varie entre 65 et 90 nm. La longueur de la grille d'un transistor, la plus petite composante qui régule le transport de charges, est de 32 nm. Grâce à cette miniaturisation, il est possible d'intégrer plus d'un milliard de transistors sur une seule puce de silicium, ce qui améliore grandement la puissance et la rapidité des ordinateurs. La progression de cette industrie suit jusqu'à maintenant la loi de Moore. Cette loi est une prédiction qui suggère que le nombre de transistors sur une puce de silicium double tous les 24 mois.

Pour que cette tendance se maintienne, les caractéristiques minimales d'un transistor devront être réduites à 15 nm d'ici l'année 2020¹. Les deux grands défis technologiques de l'industrie sont: 1) identifier de nouveaux matériaux ayant les propriétés nécessaires pour suivre la progression technologique; 2) développer de nouvelles techniques ou améliorer les techniques actuelles de microfabrication pour mettre en forme ces nouveaux matériaux. Outre la miniaturisation, il y a aussi le problème de dissipation de la chaleur qui limite le nombre de transistors sur une puce. Le problème de l'électromigration illustre bien le premier défi. L'électromigration désigne le mouvement indésirable de métaux dans les lignes d'interconnexion sous l'effet d'un courant électrique. Cet effet est à l'origine de plusieurs défaillances électroniques. Il est encore plus présent lorsque les interconnexions atteignent quelques centaines de nanomètres de diamètre. La solution ne réside pas seulement dans la mise en forme nanométrique de matériaux conventionnels comme l'or ou le cuivre, mais bien dans l'identification de nouveaux matériaux de remplacement.

¹ Selon: «International Technology Roadmap for Semiconductors». [En ligne]. Disponible : www.itrs.net. [Consulté le 1 février 2007].

Le deuxième défi est bien illustré par la limite théorique de la lithographie optique présentement utilisée pour la microfabrication des transistors. La limite de résolution dépend de la longueur d'onde des photons. Elle est estimée à 35 nm lors de l'utilisation de photons ultraviolets¹. Sans l'amélioration des techniques de microfabrication et sans le développement de techniques de nanofabrication, l'industrie de la microélectronique s'approche dangereusement d'une limite de miniaturisation, ce qui menace de ralentir sa progression.

Dans son sens plus général et populaire, la loi de Moore fait référence à la progression d'une caractéristique mesurable qui double dans l'espace de quelques mois. Lorsque la réalité ne correspond plus à cette tendance, il est suggéré de changer d'approche. Dans ce cas-ci, il est suggéré de changer de paradigme de fabrication. Effectivement, les techniques de microfabrication actuelles font partie de l'approche «top-down» où le motif désiré résulte de l'élimination et de l'ajout contrôlé de matière. Il existe des méthodes de nanofabrication du type «bottom-up» où les nanocomposantes se fabriquent d'elles-mêmes à partir d'atomes par des processus chimiques d'auto-assemblage et d'auto-organisation. L'électronique moléculaire, discipline qui explore l'utilisation de molécules individuelles comme composantes fonctionnelles d'un microcircuit, utilise couramment ce genre d'approche.

L'utilisation de ces méthodes «bottom-up» constitue un bon exemple d'un changement de paradigme de fabrication.

Parmi les différentes structures moléculaires et macromoléculaires nées de procédés chimiques de synthèse de type «bottom-up», les nanostructures de carbone comme les fullerènes, les nanotubes et les nanofibres attirent une part impressionnante de l'attention de la communauté scientifique. Ces structures, allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres de largeur, sont composées d'un arrangement variable d'atomes de carbone. Le nanotube et la nanofibre sont constitués d'un arrangement variable de couches graphitiques. Par exemple, le nanotube monoparoï est composé d'une seule couche de graphite qui, une fois enroulée sur elle-même, forme un cylindre. Autrement, il est possible d'obtenir une configuration de nanotube multiparoï caractérisée par l'existence de plusieurs cylindres concentriques. Les nanofibres sont des nanostructures plus larges et parfois creuses ayant une organisation graphitique plus désordonnée comparativement au nanotube. Une définition plus claire et complète sera présentée dans le chapitre 1 de cette thèse pour faciliter la différenciation entre nanotube et nanofibre. La structure cristalline de ces nano-objets est très importante, car elle influence directement leurs propriétés optiques, mécaniques et électriques. Effectivement, les nanotubes/nanofibres peuvent être plus ou moins

conducteurs selon l'arrangement et la perfection des couches graphitiques. Leurs propriétés électriques s'apparentent soit aux métaux soit aux semi-conducteurs selon leur configuration.

L'intérêt scientifique pour ce type de structure s'explique par le fait que le transport de charges (transport d'électrons) et de phonons (transfert de chaleur) se fait facilement le long de leur axe longitudinal. Leurs bonnes propriétés électriques, leurs dimensions nanométriques et le fait que ces structures ont naturellement une géométrie fibreuse ou tubulaire en font des nanostructures idéales pour l'industrie de la microélectronique. Néanmoins, l'intégration de ces structures à des systèmes technologiques nécessite un contrôle précis de leurs caractéristiques pendant la synthèse. Cette considération nous ramène au deuxième problème de l'industrie : trouver une méthode de synthèse déterministe de nanofibres/nanotubes de carbone. Une synthèse déterministe implique un contrôle strict sur :

- la composition atomique (pureté, fonctionnalisation);
- les dimensions (diamètre, longueur);
- la forme géométrique;
- l'organisation interne et la structure cristalline;
- l'orientation et l'alignement;
- l'emplacement et la disposition.

L'alignement par rapport au substrat est particulièrement important pour leur intégration dans des microcircuits. Par exemple, un alignement horizontal est nécessaire pour en faire des nanofils d'interconnexion tandis qu'un alignement vertical est nécessaire pour en faire des électrodes alignées ou des composantes émettrices d'électrons.

Une solution à ce défi réside dans l'union des deux approches de fabrication. C'est-à-dire forcer les atomes à s'organiser en nanostructures par des processus chimiques «bottom-up» et restreindre puis guider ces différents processus à l'aide de techniques «top-down». Il devient alors possible de profiter des avantages respectifs des deux approches. Pour assurer la faisabilité économique et une bonne rentabilité, il serait favorable que les nouvelles stratégies pour ce couplage conservent la compatibilité entre le procédé de synthèse et les infrastructures existantes de l'industrie des semiconducteurs. De plus, la méthode de synthèse déterministe doit être flexible pour accommoder les modèles de conception présents et futurs des microcircuits. À ce sujet, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser (DCPV-L) a été utilisé en microélectronique depuis les 30 dernières années pour réparer et modifier des microcircuits défectueux (section 1.6.7.) Brièvement, cette technique de microfabrication utilise un laser focalisé pour déclencher et maintenir une réaction chimique de dépôt à partir d'un gaz. Il en résulte le dépôt d'un produit solide. Elle permet de

dessiner dans l'espace des structures en trois dimensions par un ajout ponctuel et successif de matière. Cette technique offre une véritable mise en forme tridimensionnelle à l'échelle du micromètre. Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser est très attrayant pour la synthèse locale de nanostructures de carbone.

Certaines réactions chimiques catalytiques permettent de fragmenter de longues chaînes moléculaires de carbone. Il existe également des réactions catalytiques qui mènent à la formation de couches graphitiques à partir d'atomes. Ces deux types de réactions, se produisant en continu, permettent la croissance de nanotubes et de nanofibres. Brièvement, le mécanisme de croissance catalytique comporte quatre grandes étapes : i) la pyrolyse d'un hydrocarbure, ii) la dissolution d'atomes de carbone à l'intérieur d'un catalyseur, iii) la diffusion d'atomes à travers le catalyseur, iv) la précipitation de carbone sous forme de couches graphitiques à la sortie du catalyseur. Autrement dit, il s'agit de pyrolyser par un apport d'énergie thermique des hydrocarbures en présence de nanoparticules catalytiques pour faire croître des nanofibres et des nanotubes à leur surface. Un laser est une source d'énergie assez puissante pour pyrolyser le précurseur et activer le catalyseur à la surface d'un substrat. Il serait donc théoriquement possible d'initier et de contrôler un processus de croissance catalytique de nanofibres à l'aide du DCPV-L.

But de la thèse

Le but de ce projet de recherche est d'appliquer le procédé DCPV-L à la synthèse de nanofibres de carbone. Plus spécifiquement, le but est d'obtenir différents recouvrements organisés de nanofibres, et ce, localement à la surface d'un substrat. La réalisation de recouvrements organisés, tels que des réseaux de nanofibres alignées (horizontalement ou verticalement), par cette technique à la surface d'un substrat démontrera la possibilité de faire de même directement à la surface d'un microcircuit. Cet objectif nécessite le couplage d'un mécanisme de croissance catalytique de nanofibres à une technique d'écriture directe par laser. Essentiellement, le but est de réussir une nanofabrication de nanostructures de carbone par laser. Ainsi, la nanofibre, en tant que nouveau matériau, et la DCPV-L, en tant que technique de mise en forme, offrent une solution possible aux deux défis de l'industrie de la microélectronique. Les objectifs spécifiques de ce projet sont :

1. d'obtenir une synthèse de nanofibres qui soit la plus déterministe possible avec un contrôle sur les dimensions, la forme, la structure interne, l'arrangement et l'alignement de nanofibres de carbone avec ce procédé. Sinon, évaluer la limite du contrôle possible et identifier les raisons pour lesquelles une synthèse déterministe n'est pas possible;

2. d'élaborer une synthèse déterministe à l'aide du mécanisme de croissance et de la cinétique de réaction sans l'introduction de forces externes additionnelles;
3. d'examiner les nanofibres à l'aide de techniques de caractérisation récentes et d'étudier les effets des différents paramètres expérimentaux sur leurs caractéristiques;
4. de caractériser les nanofibres pour en évaluer la qualité et la pureté afin de démontrer qu'il n'est pas nécessaire d'avoir recours à des étapes additionnelles de purification et de recuit;
5. de proposer des applications réelles pour chacun des types de recouvrements obtenus.

Organisation de la thèse

Le chapitre 1 de cette thèse contient une synthèse des principales connaissances nécessaires à la compréhension de la recherche à travers une revue critique de la littérature. Contrairement aux thèses conventionnelles, celle-ci regroupe et présente les différents résultats expérimentaux sous la forme de trois articles scientifiques. Ces articles sont introduits dans le chapitre 2. Chaque article constitue un chapitre indépendant contenant une introduction, une méthode expérimentale, une section résultats, une discussion et une conclusion. Ensemble, ils forment un tout cohérent (chapitres 3,4,5) qui relate les contributions scientifiques faites lors de ce

projet. Le chapitre 6 constitue une discussion générale qui met en contexte les principaux résultats de cette thèse. Le chapitre 7 présente une conclusion qui met en évidence les différentes contributions scientifiques contenues de cette thèse. Ce chapitre présente également des recommandations par rapport au procédé et à la direction future de la recherche.

Finalement, un article scientifique dont je suis deuxième auteur, réalisé parallèlement à ce projet, est présenté dans l'annexe. Il contient des informations sur des microfibres de carbone produites à l'aide du même procédé. Cet article illustre bien la différence entre la microfabrication et la nanofabrication de structures de carbone. Cet article fournit aussi des détails sur les techniques de caractérisation de matériaux nanostructurés en carbone. Il est donc très pertinent à cette thèse. Il est présenté en annexe afin de ne pas alourdir le texte.

CHAPITRE 1: REVUE DE LA LITTÉRATURE ET NOTIONS DE BASE

Les mots nanoscience et nanotechnologie sont désormais bien connus des scientifiques, des politiciens et même du grand public. Cependant, les concepts qu'ils représentent sont parfois flous. Au sens large, la nanoscience représente l'étude, par une démarche scientifique, de la structure et des propriétés d'objets dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$; $100 \text{ nm} = 0.1 \mu\text{m}$). De même, la nanotechnologie désigne l'ensemble de moyens techniques d'observation, de manipulation et de mise en forme d'objets, de dispositifs ou de systèmes à l'échelle du nanomètre. Il est aussi possible de parler des nanotechnologies. Ici, chacun des moyens techniques représente une nanotechnologie en soi. La nanoscience et la nanotechnologie sont donc les fruits d'un progrès technique.

De tous les nouveaux nanomatériaux découverts, les nanostructures de carbone sont parmi les plus étudiées. Ces formes nanostructurées attirent la curiosité des chercheurs à cause de leurs propriétés uniques. Aussi, la simplicité de leur forme et la perfection de leur structure cristalline nous démontrent l'ordre intrinsèque du monde atomique.

1.1. Définitions

Une nanostructure de carbone est une structure composée d'atomes de carbone dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm. Ceci regroupe principalement les fullerènes, les nanofibres et les nanotubes. Il existe d'autres formes intéressantes de nanocarbone comme les nano-oignons [1] et les nanocornes [2]. L'existence de ces formes nanostructurées, basées sur un assemblage de couches graphitiques, est attribuable à la nécessité du système moléculaire de former une structure fermée afin de combler les liens libres en bordure des couches. Les géométries sphériques, cylindriques ou fibreuses sont des configurations très favorables d'un point de vue énergétique lorsque les autres formes cristallines stables comme le graphite ou le diamant ne sont pas accessibles. En effet, la formation du graphite et du diamant nécessite une grande quantité d'énergie. Ces formes allotropiques sont produites à des températures supérieures à 2000°C (2273 K).

La structure particulière du nanotube comportant une cavité axiale, son haut niveau de perfection cristalline et ses propriétés uniques sont des caractéristiques spécifiques qui justifient une terminologie distincte. La tendance est de regrouper sous ce nom tout nanomatériau fibreux, même les formes très désordonnées de nanofibres.

L'appellation nanofibre regroupe toutes les nanostructures de carbone ayant une géométrie de fibre ou de tube dont le diamètre varie entre 1-250 nm. En dessous de cette plage, il est question de filaments atomiques de carbone [3]. Au-delà de cette limite, il est question de microfibres ou de microtubes [4].

Les nanofibres sont formées d'un arrangement variable de couches graphitiques. Une couche graphitique est définie comme un agencement d'atomes de carbone en une maille hexagonale [5]. Il est possible de classifier l'arrangement des couches, appelé la texture graphitique, à l'aide de l'angle θ formé entre la surface des couches graphitiques et l'axe principal de la structure fibreuse [6,7]. Les quatre types de nanofibres sont illustrés dans la Fig.1.1. Les nanofibres de type *plaquette* sont caractérisées par une superposition de couches graphitiques horizontales ($\theta = 90^\circ$). Le type *squelette de hareng* ou «fishbone» en anglais correspond à une superposition de couches à angles variables ($1 < \theta < 90^\circ$). Les nanofibres ayant des couches enroulées sur elles-mêmes en forme de cylindres parallèles à l'axe principal sont du type *parallèle* ($\theta = 0$). Ce dernier arrangement est aussi celui du nanotube de carbone. Finalement, la structure *bambou* représente une pile de compartiments fermés et vides le long de l'axe de la fibre.

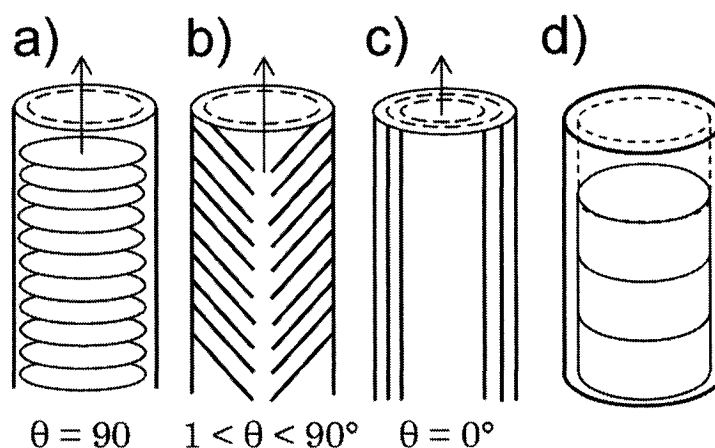


Fig. 1.1. Représentation schématique des différentes textures, a) plaquette, b) squelette de hareng, c) parallèle, d) bambou

Pour la nanofibre, le nombre de couches superposées dicte ses dimensions (ex. diamètre, épaisseur de la paroi) tandis que l'arrangement spatial de celles-ci (texture) détermine sa structure interne. Dans le cas de la nanofibre parallèle (nanotube), le diamètre dépend du rayon de courbure de la couche graphitique, de la manière dont elle est enroulée (chiralité) ainsi que du nombre de cylindres coaxiaux et concentriques qui sont emboîtés les uns dans les autres pour former la structure. Ces nanotubes multiparois peuvent atteindre 100 nm de diamètre [8]. Ils ont généralement des diamètres inférieurs à 30 nm [9].

Une différenciation qualitative entre nanofibre et nanotube peut également se faire à partir du diamètre, car il est peu probable que l'ordre

cristallin représentatif des nanotubes soit conservé dans les structures ayant un diamètre plus large [9]. L'uniformité de la cavité axiale et le rapport entre le diamètre interne et externe sont également de bons critères de discrimination. Il est question de nanofibres creuses si la cavité est de largeur variable et d'une forme irrégulière. Il est de même si le rapport entre le diamètre interne et externe est trop petit. Cette dernière caractéristique est propre à une microfibre de carbone.

Si l'arrangement des couches est une question de texture, la perfection cristalline des couches est une question de nanotexture. La nanotexture permet la quantification de la qualité de la structure cristalline à l'aide de paramètres de cohérence obtenus à partir d'images de microscopie électronique en transmission [10]. D'ailleurs, il est possible de différencier la nanofibre du nanotube à l'aide de la distance entre les couches graphitiques (distance intercouche). Dans les nanotubes, elle varie entre 0.34 nm à 0.39 nm selon le diamètre [11]. La variation de la distance intercouche en fonction du diamètre n'a jamais été rapportée pour les nanofibres. Cette distance représente l'ordre cristallin. Elle permet une évaluation de la qualité des nanofibres à textures variables.

En somme, un nanotube peut être considéré comme étant une forme très ordonnée de nanofibre, mais une nanofibre ne devrait pas être

considérée comme étant un nanotube, même si elle est creuse, à moins de posséder les caractéristiques propres au nanotube énumérées ci-dessus.

1.2. Fondement historique : découverte des nanostructures de carbone

La publication récente d'un éditorial dans la revue *Carbon* [12] a voulu démontrer que l'engouement pour les nanotubes et les nanofibres de carbone n'est pas nouveau. Effectivement, les nanofibres étaient bien connues et étudiées depuis les années 50. Monthieux explique qu'elles ont été redécouvertes et re-popularisées dans les années 90 à cause du niveau de maturité de la science [12]. C'est-à-dire que les théories, les outils techniques et l'idéologie scientifique de cette période permettaient enfin d'observer, de comprendre et d'apprécier le monde «nano».

La première mention de filaments de carbone issus d'un procédé de décomposition catalytique figure dans un brevet datant de 1889 [13]. À l'époque, la résolution spatiale des microscopes optiques était limitée à quelques micromètres. La sortie en 1939 du premier modèle commercial de microscope électronique en transmission (MET) de la compagnie Siemens a grandement amélioré l'analyse microscopique des matériaux. Grâce à cette percée technologique, la première observation d'une nanofibre de carbone individuelle a été rapportée en 1952 [14]. La recherche sur les nanofilaments de carbone s'est poursuivie jusque dans les années 70. Le but était de comprendre le mécanisme de croissance de ces filaments pour

éventuellement empêcher leur formation dans les cheminées de craquage d'hydrocarbure éthylénique (hydrocarbure ayant une structure chimique C_nH_{2n} , $n = 1,2,3...$). L'observation directe de la texture de ces filaments à cette époque n'était pas possible, car même la résolution des METs était insuffisante (dizaine de nanomètres). Néanmoins, la structure interne pouvait être déduite à partir de clichés de diffraction électronique [15]. En 1985, la découverte des fullerènes, structures sphériques composées de 60 atomes de carbone (C_{60}), a stimulé à nouveau la recherche sur les nanostructures de carbone. Ce n'est qu'en 1991 que l'observation d'un nanotube multiparois a été rapportée [16]. De plus, la découverte d'un nanotube monoparois a été rapportée en 1993 [17,18].

Une recherche dans la banque de donnée scientifique compendex² avec les mots clés « carbon », « nanofib* » et « nanotub* » rapporte 4428 documents techniques et scientifiques sur le sujet juste pour la période 2006-2007. Ironiquement, ce matériau autrefois indésirable est devenu un des sujets les plus en vogue du 21^{ème} siècle [12].

² Compendex archive databases. [En ligne]. Disponible : www.engineeringvillage.com. [Consulté le 13 février 2007].

1.3. Survol des applications

Les nanofibres ont un grand potentiel d'application dans plusieurs domaines technologiques. Elles permettent le transport et le stockage de matière ou d'énergie à l'échelle nanométrique. Notamment, le transport d'électrons et de chaleur est très prometteur pour l'industrie de la microélectronique [19] tandis que le stockage de gaz et de liquides est favorable pour les applications chimiques et biologiques [20]. La cavité axiale ou la structure compartimentée permet des phénomènes de capillarité, de mouillabilité, de transport et d'encapsulation.

Les applications peuvent être subdivisées en deux catégories : les applications macroscopiques et nanoscopiques. Pour les applications macroscopiques, les nanofibres sont synthétisées de manière à former des ensembles fonctionnels qui occuperont une fonction précise au sein d'un dispositif. Il est nécessaire de contrôler les propriétés individuelles des nanofibres, car elles influenceront les propriétés de l'ensemble. Par exemple, un recouvrement de surface, un faisceau et un réseau sont des manifestations macroscopiques des nanofibres. De plus, leur utilisation en guise de renforts dans les composites [21,22], de recouvrement tribologique [23], de couche de détection dans un capteur [24] et un biosenseur [25], de réseau de dissipation de chaleur [26], de réseau de stockage d'hydrogène, de

support à catalyseur, de membrane semi-perméable [27,28] ont déjà été testées.

Pour les applications nanoscopiques, les nanofibres elles-mêmes deviennent des éléments fonctionnels au sein d'un dispositif. Ceci inclut leur utilisation comme nanofil d'interconnexion [29], nanoélectrode [30], canon à électrons [31-33], source de rayons X [34,35], sonde électrochimique [36], pointe de détection électronique pour l'imagerie (microscope à force atomique) [37], pointe d'injection intra-cellulaire [38].

1.3.1. Avantage présent de la nanofibre

Les formes plus ordonnées de nanofibres comme les nanotubes mono/multiparois ont de meilleures propriétés en raison de la perfection de leur structure cristalline, mais présentent des limitations. Les principaux critères de sélection sont le prix du matériau brut, sa disponibilité, le contrôle sur sa qualité et la faisabilité de son intégration.

L'utilisation de la nanofibre plutôt que le nanotube comporte plusieurs avantages. Premièrement, la nanofibre est beaucoup moins chère. En effet, la production de nanofibre est plus facile, car elle nécessite des procédés de synthèse simples et efficaces à basse température (voir section 1.5). Les firmes comme CNI, Showa Denko, Thomas Swan, Nanocyl, et Hyperion au États-Unis en font une production de masse [39]. Le prix d'un gramme de nanotubes monoparois non purifiés varie entre 60 \$ et 150 \$ (USD) [40]

tandis qu'un gramme pur à 90% coûte entre 150 \$ [41] et 2000 \$ (USD) [42]. Un gramme de nanotubes multiparois vaut 150 \$/g [43] tandis qu'une livre (lb) de nanofibres vaut 100 \$ [44] soit 0.22 \$ le gramme.

Deuxièmement, la nanofibre est plus facile à observer, à caractériser et à manipuler en raison de ses dimensions plus importantes (dizaine de nanomètres de diamètre, et micromètres de long). Ceci facilite son intégration à des systèmes technologiques. Les nanotubes ont tendance à s'agglomérer entre eux et il est très difficile de les séparer. La séparation se fait par des étapes de sonification dans un bain ultrasonique et de filtration un fois qu'ils sont en suspension dans une solution. Il est aussi possible de les séparer à l'aide de forces électromagnétiques. En plus, un diamètre plus élevé permet de stocker plus de matière. Spécifiquement, les nanotubes sont adéquats pour contenir des molécules simples, mais sont incapables de contenir la plupart des biomolécules d'intérêts, tels que les protéines, les enzymes et les composés inorganiques en raison de leur diamètre trop petit [45], ce qui limite les applications biologiques.

Troisièmement, il a été démontré que les propriétés électriques et électrochimiques de la nanofibre sont comparables à celles du nanotube multiparois [7]. Il est alors avantageux de remplacer le nanotube multiparois par la nanofibre pour certaines applications macroscopiques.

1.4. Propriétés des nanofibres

Les propriétés des matériaux de carbone dépendent de leur structure particulière. La lubrification du graphite provient d'un délaminage structurel attribuable aux liaisons intercouches faibles de type Van der Waals (hybridation sp^2) tandis que la dureté du diamant résulte de ses liaisons d'hybridation sp^3 , ce qui lui donne une maille primitive tétraédrique [5]. Il est de même pour les nanofibres : leurs propriétés découlent de l'arrangement et de la perfection des couches graphitiques.

Il existe plusieurs ouvrages de revue détaillés décrivant leurs propriétés optiques et électriques [46], électrochimiques [47] et mécaniques [48]. Sommairement, le module de Young d'une nanofibre ordonnée varie entre 270 et 950 GPa [49] tandis que cette valeur peut atteindre 1 TPa pour un nanotube monoparoi [50]. La nanofibre résiste à une densité de courant de 10^7 - 10^8 A/cm² [51]. Sa conductivité thermique approximative est de 3000 W/mK [52]. Pour mettre ces valeurs en contexte, la nanofibre est près de 100 fois plus rigide que l'acier, elle est plus conductrice que la plupart des métaux, sa résistance à l'électromigration est meilleure que celle du cuivre et sa conductivité thermique est plus élevée que celle du graphite et du diamant.

1.4.1. Propriétés électriques

Les deux besoins fondamentaux de l'industrie de la microélectronique sont la miniaturisation des interconnexions horizontales et des vias (interconnexions verticales). La firme allemande Infineon Technologie AG a déjà démontré que les nanotubes de carbone sont de bonnes nanostructures de remplacement pour ces deux types de connexions [53].

Une seule couche graphitique a un comportement semimétallique lorsque l'on considère sa structure de bande électronique [5,46]. Les électrons et les phonons voyagent facilement le long des couches en raison des liens covalents (liens σ) tandis que les électrons de valence, délocalisés en haut et en bas des couches (liens π), créent une bande interdite (« band gap » en anglais). La bande interdite varie selon l'inverse du diamètre du nanotube. La chiralité décrit la manière dont la couche est enroulée sur elle-même à l'aide d'un vecteur, $C = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$, composé des deux vecteurs unitaire de direction dans la maille cristalline, soit $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{a}_2$. Le nanotube est métallique si $n - m = 3i$, où i est un entier [46]. Sinon, le nanotube est semiconducteur. Pour une distribution uniforme des valeurs de m et de n , 1/3 des nanotubes monoparois seront métalliques et 2/3 seront semiconducteurs. Les nanotubes multiparois sont surtout métalliques.

Le transport d'électrons dans une nanofibre se fait donc principalement le long des couches graphitiques mais se fait avec une moins

bonne conduction entre les couches. Il est désirable d'obtenir un transport balistique, sans dispersion de charges, le long de la structure. Le désordre cristallin, qui apparaît lorsqu'il y a des défauts dans la maille et/ou une discontinuité dans la structure graphitique, réduit cette possibilité. Les électrons rencontreront des dislocations et des trous atomiques dans la maille ce qui peut causer une dispersion électronique.

La configuration de nanofibre la plus favorable pour la conduction électrique est celle de type parallèle (ex. un nanotube multiparois). La moins performante est celle de type plaquette. La nanofibre parallèle est considérée comme un emboîtement de plusieurs dizaines voire même de centaines de cylindres conducteurs coaxiaux et concentriques. Le transport de charge se fait en parallèle dans chaque cylindre pourvu qu'ils soient tous raccordés au même point de contact [29].

Des mesures expérimentales ont démontré qu'un nanotube monoparois, c'est-à-dire un seul cylindre, peut résister à une densité de courant d'environ 10^9 - 10^{10} A/cm² [54]. La résistance minimale d'un circuit comportant ce nanotube serait alors de 6.5 k Ω [55]. Il est possible de déterminer les autres propriétés électriques de nanofibres par des mesures courant-voltage (I - V). Les principales propriétés électriques sont présentées dans le Tableau 1.1 et sont comparées à celles des métaux ainsi qu'aux futurs besoins de l'industrie selon l'«International Roadmap for

Semiconductors» (ITRS). Il est à noter que les valeurs élevées de résistance dans le cas de nanotubes multiparois sont attribuables à la résistance combinée avec le contact en platine. Une valeur de 8 k Ω est obtenue lorsque la couche extérieure seulement est liée au point de contact [29].

Tableau 1.1. Propriétés électriques des différentes formes de nanofibres

Matériau	Propriétés électriques			Réfs.
	Densité de courant maximale (A/cm ²)	Résistance linéaire (kΩ/μm)	Résistivité (Ωm)	
Besoins selon ITRS	7×10 ⁶ 2.5 ×10 ⁶ (vias)	2	—	[56]
Nanotube monoparoi	10 ⁹ - 10 ¹⁰	—	10 ⁻⁶	[54,57]
Nanotube multiparois	10 ⁹	28.6	9×10 ⁻⁶	[51]
	—	42	—	[29]
Nanofibre	10 ⁷ -10 ⁸	1	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	[58]
	—	1-5	4.2 ×10 ⁻⁵	[59]
Métaux (Cu, Ag, Au)	10 ⁶ - 10 ⁷	—	1.6-2.3 ×10 ⁻⁸	[60]

Ce tableau démontre que les propriétés électriques des nanofibres surpassent les besoins de l'industrie. De plus, les nanostructures de carbone sont plus résistantes par rapport à l'électromigration que les métaux présentement utilisés.

La synthèse déterministe exige de contrôler le diamètre, la longueur et la structure interne pour assurer des propriétés électriques constantes. La reproductibilité est la caractéristique essentielle qui permettra la production de circuits hybrides CMOS/nanofibres standardisés (où CMOS fait référence à «complementary metal oxide semiconductor»). Il est aussi nécessaire de contrôler la disposition et l'alignement de ces interconnexions à des endroits précis sur les microcircuits. La synthèse déterministe reste une des exigences la plus importante qui ralentissent la commercialisation de produits à base de nanofibres [39]. Ainsi, les nanofibres ne seront probablement pas intégrées à la technologie CMOS avant l'année 2016 [39].

1.5. Revue critique des méthodes de synthèse de nanofibres

Il existe présentement deux articles de revue détaillés sur les méthodes de synthèse de nanofibres [61,62]. Les méthodes de synthèse sont divisées en deux groupes : les procédés à haute température ($> 1200^{\circ}\text{C}$, 1273 K) et les procédés à basse ou moyenne température ($300\text{-}1200^{\circ}\text{C}$, 573-1473 K). La méthode d'évaporation par arc électrique et l'ablation laser sont des méthodes à haute température tandis que la synthèse par dépôt

chimique en phase vapeur (DCPV ou «chemical vapor deposition» en anglais) s'effectue à basse/moyenne température.

L'arc électrique et l'ablation laser ne constituent pas de véritables méthodes de type «bottom-up» car elles n'impliquent pas de réaction chimique. L'assemblage est plutôt moléculaire qu'atomique (à partir de feuillets graphitiques). Ces méthodes consistent à vaporiser une cible de carbone à l'aide d'une source d'énergie puissante dans le but de former des nanofibres par une recombinaison de fragments graphitiques dans la chambre à réaction. Il en résulte un dépôt solide poudreux (suie) contenant des nanofibres. Il est très difficile de guider ces techniques et d'obtenir un contrôle sur l'orientation et l'alignement des fibres. Elles ne permettent donc pas une synthèse déterministe. Néanmoins, elles demeurent pertinentes d'un point de vue historique, car elles ont été les premières à permettre la synthèse de fullerènes et de nanotubes dans les années 90.

1.5.1. Méthodes de synthèse à haute température

L'évaporation par arc utilise une décharge électrique entre deux électrodes en graphite pour chauffer celles-ci à des températures entre 2000-3000 °C. À cette température, les électrodes sont sublimées et il en résulte une éjection spontanée de fragments de carbone dans une atmosphère de gaz nobles (argon, hélium). Ces fragments se recombinent en fullerènes, en nanotubes et en nanofibres avant de se condenser sur les parois froides de la

chambre. La suie est ensuite récoltée mécaniquement ou à l'aide d'un filtre. Cette méthode produit des nanofibres avec un bon ordre cristallin en raison de la haute température de synthèse. Le procédé est assez efficace; il procure 1g/min de nanostructures spécifiques [63]. Malheureusement, un alignement partiel seulement peut être obtenu en utilisant la convection [64] ou un arc dirigé en plasma [65].

De la même façon, l'ablation par laser consiste à vaporiser une cible à l'aide d'un laser soit pulsé soit continu (laser Nd:YAG, CO₂) dans un environnement d'argon pour obtenir des nanofibres. Contrairement à l'arc qui fragmente la cible en particule de graphite (feuillet de graphite), le laser à haute puissance permet une vaporisation au niveau atomique. L'insertion de dopants métalliques de la cible favorise la production de nanotubes monoparoi. Cette méthode offre un bon niveau de contrôle sur le diamètre des fibres. Elle permet aussi d'étudier la dynamique de croissance en fonction de la température. La température de synthèse peut être variée en modifiant les paramètres du laser (ex. puissance, longueur du pulse, taille du point focal). Malheureusement, cette méthode ne permet pas de contrôler l'alignement, la disposition ou la longueur des nanofibres produites.

Ces deux techniques sont limitées au niveau du contrôle du produit parce qu'elles utilisent un mécanisme d'assemblage moléculaire en phase gazeuse très difficile à guider. De plus, les nanofibres ne sont pas produites

directement à la surface d'un substrat. Elles doivent être récoltées sur les surfaces de condensation dans la chambre de réaction sous la forme de suie. Cette suie contient d'autres produits indésirables de carbone et doit être décontaminée. La décontamination est parfois plus coûteuse que la synthèse elle-même.

Face à ces limitations de synthèse, il est peu probable que ces deux techniques à haute température soient compatibles avec l'industrie de la microélectronique. Malgré tout, ces méthodes restent très utiles pour la synthèse et l'étude de nanostructures variées, ce qui garantit leur usage futur.

1.5.2. Méthode à basse/moyenne température : le dépôt chimique en phase vapeur

La méthode qui semble offrir le plus de potentiel pour la synthèse déterministe de nanofibres est celle du dépôt chimique en phase vapeur (« chemical vapor deposition », CVD). Cette technique est aussi appelée dépôt chimique catalytique en phase vapeur (DCCPV) lorsque le dépôt se fait par voie catalytique. Dans cette thèse, l'acronyme DCPV sera utilisé pour désigner les deux types soit la version classique soit celle à voie catalytique. Cette méthode consiste à déclencher et maintenir une réaction chimique dans un gaz qui mène au dépôt d'un produit solide à la surface d'un substrat.

Ce procédé a fait ses preuves au fil des ans dans le cadre de la production contrôlée de recouvrements monocristallins, polycristallins ou amorphes. Il est possible de déposer des métaux, des carbures, des oxydes, des semiconducteurs et des matériaux diélectriques [66]. Ce procédé est aussi applicable au dépôt de carbone. La synthèse contrôlée de recouvrements de diamant et de graphite est bien documentée [67].

Ce procédé est applicable à la synthèse déterministe de nanostructures de carbone. De plus, si la synthèse de nanofibre peut se faire par DCPV uniquement par voie thermique [68], l'utilisation de métaux catalytiques pour la synthèse de nanofibre améliore grandement l'efficacité du procédé tout en offrant un degré de contrôle additionnel [7].

Effectivement, les percées récentes dans la technologie catalytique de DCPV ont permis la synthèse de nanofibres et nanotubes structurellement ordonnés, alignés horizontalement ou verticalement, individuellement ou en masse, de longueur et de diamètre contrôlés, et ce, à des endroits précis sur différents types de substrats [69,70]. La réaction chimique de dépôt a lieu à la surface des catalyseurs. Les sites catalytiques deviennent les sites de germination et de croissance. L'activité catalytique contribue à diminuer l'énergie d'activation de la réaction. La synthèse peut se faire entre 300°C et 1200°C selon le matériau. Cette méthode offre un meilleur rendement par rapport aux techniques hautes températures (plusieurs kg/hre de nanofibre

et de nanotubes avec une pureté de 70% [71]) au détriment de la qualité des structures en raison des basses températures de synthèse. En pratique, il suffit d'augmenter la température pour diminuer le nombre de défauts cristallins. Toutefois, une température trop élevée favorise la formation de contaminants de carbone amorphes dans la phase gazeuse, à la surface du catalyseur et à la surface du substrat [61]. La formation d'une couche désordonnée de carbone peut désactiver le catalyseur (empoisonnement) et est donc nuisible à la croissance de fibres.

1.5.3. Les paramètres clés

Trois ingrédients sont nécessaires à la réaction de formation. Premièrement, une source de carbone est nécessaire. Cette source, le précurseur, peut être solide, liquide ou gazeuse. Les précurseurs les plus utilisés pour la synthèse de nanofibre sont les gaz hydrocarbonés comme le méthane, l'éthylène, l'acétylène et le benzène [61]. L'ajout d'un agent réducteur comme l'hydrogène par exemple favorise la production de nanotubes et réduit la quantité de contaminants amorphes [72].

Deuxièmement, un catalyseur métallique est nécessaire. Les métaux comme le cobalt, le fer, le nickel sont les plus utilisés. Autrement, des alliages bimétalliques constituent de bons catalyseurs (ex. Cu-Fe, Cu-Ni, Co-Cu, Co-Ni, Fe-Mo, Fe-Ni) [7]. Ces catalyseurs peuvent être sous la forme de nanoparticules (1-100 nm), de couches minces (1-250 nm) ou de couches

épaisses (μm - mm). Ils sont appliqués à la surface des substrats par des procédés d'évaporation, de dépôt de vapeurs chimiques ou par électrodéposition. Les catalyseurs non-supportés (sans contact avec un substrat) sont produits directement dans la phase gazeuse à partir d'un organométallique. Une molécule organométallique comporte un atome métallique lié à un hétéroatome (O, N, S, P). Le tout est lié à une molécule complexe organique. Le ferrocène en est un exemple pour la synthèse de nanofibres [73].

Troisièmement, une source d'énergie externe est nécessaire pour dissocier le précurseur en atomes individuels de carbone. La dissociation est généralement obtenue par pyrolyse (décomposition thermique). Une revue détaillée de l'effet de chacun de ces paramètres lors de la synthèse catalytique de nanofibre est disponible dans la référence [74]. De plus, une étude sur l'optimisation du DCPV pour la production de nanofibres est présentée dans la référence [75].

1.5.4. Variantes du DCPV

Il existe des variantes du DCPV classique qui se distinguent par le choix du précurseur et/ou par le choix de la source d'énergie. Les cinétiques de réaction diffèrent en raison des chemins réactionnels possibles, dictés par la structure moléculaire du précurseur, et de la température de synthèse sélectionnée qui dépend de la source d'énergie et de sa puissance.

Par exemple, la dissociation des hydrocarbures nécessite beaucoup d'énergie puisque l'énergie d'activation de la réaction correspondante est très élevée. Il est possible de choisir un précurseur organométallique qui se dépose à basse température. La chimie des molécules organométalliques est dictée par les ligands qui y sont attachés. Notamment, la présence d'un lien entre un groupe méthyle (CH_3) et carbonyle (CO) favorise la pyrolyse [76]. Or, le chemin réactionnel sera différent pour un organométallique que celui d'un hydrocarbure simple. Il est alors question de DCPV d'organométalliques.

Il peut être question de DCPV assisté par plasma (DCPV-P) ou de DCPV assisté par laser (DCPV-L) selon la source utilisée, soit un plasma soit un laser. Un plasma est un gaz d'atomes ionisés. Dans ce cas, ce sont les collisions électroniques qui activent la réaction au lieu de l'énergie thermique. La dissociation du gaz bénéficie de ces collisions (transfert d'énergie cinétique), ce qui diminue l'énergie d'activation de la réaction. En l'occurrence, l'utilisation d'un plasma permet une synthèse à basse température, environ $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (393 K) [77,78]. Dans des conditions particulières, la synthèse se fait même à la température ambiante [79]. Il est recommandé de consulter l'ouvrage de Jansen [80] pour plus de détails sur cette variante.

1.6. Méthode DCPV par laser

Le DCPV-L s'apparente beaucoup au procédé DCPV classique, mais la différence principale provient du fait que l'utilisation d'un laser comme source d'énergie induit des gradients de température localisés. En effet, le laser permet de chauffer localement le substrat. L'énergie thermique déposée déclenche et maintient la réaction chimique de dépôt. L'énergie est transférée aux réactants directement par le biais des collisions avec le point chaud ou indirectement par radiation du point chaud. Les gradients de température extrêmes obtenus dans un volume de réaction réduit offrent différents chemins réactionnels, ce qui permet la création de matériaux uniques comparativement au DCPV classique [81]. Cette méthode permet de déposer la plupart des espèces chimiques utilisées pour le DCPV classique comme des métaux, des semiconducteurs et des matériaux isolants [76].

1.6.1. Particularités du DCPV-L : dépendances expérimentales

Généralement, les modèles théoriques qui décrivent le procédé considèrent que la réaction chimique se produit à l'interface entre le substrat et le précurseur, mais elle peut aussi avoir lieu dans un petit volume autour de la zone chauffée [81]. La réaction est dite homogène si elle se produit dans une seule phase (dans le gaz) ou est hétérogène si elle se produit dans plusieurs phases (à l'interface entre le solide et le gaz). Une réaction de

dépôt est possible à l'interface entre un solide et un autre solide, entre un gaz et un solide ou entre un liquide et un solide. Le procédé est assez complexe, car plusieurs phénomènes physiques et chimiques y sont impliqués. Il est alors important de considérer les interactions laser-matériaux, le transfert de chaleur, la dynamique des fluides, la cinétique de réaction chimique et la physique des surfaces [81]. Ainsi, le DCPV-L dépend des facteurs suivants :

- **le profil d'intensité du laser** : détermine le profil de température à l'intérieur et à la surface du substrat;
- **le diamètre du faisceau** : détermine la taille de la zone de réaction et le flux thermique;
- **le mouvement relatif entre le laser et le substrat** : détermine le temps d'interaction avec le substrat (température) et influence la géométrie du dépôt;
- **la longueur d'onde du laser (λ)** : détermine si le procédé est photolytique ou pyrolytique puisque la production et l'excitation des réactants dépendent de la longueur d'onde;
- **la concentration des réactants** : influence le taux de dépôt;

- **les propriétés physicochimiques des réactants** : déterminent si le mécanisme de dissociation est pyrolytique ou photolytique et la valeur de l'énergie d'activation;
- **les propriétés physiques du substrat** : déterminent l'énergie absorbée, le profil de température et les réactions chimiques possibles en surface.

1.6.2. Étapes du dépôt

Le dépôt d'un produit solide se fait à partir d'un précurseur gazeux par l'entremise d'une réaction chimique en surface. Les principales étapes sont [66]:

1. l'introduction du précurseur dans la chambre de réaction et le transport des réactants vers la surface du substrat chauffé ;
2. la pyrolyse du précurseur par une réaction homogène puis production d'espèces chimiques intermédiaires qui sont transportées vers la surface du substrat à travers la couche de diffusion ;
3. l'adsorption des réactants à la surface par une réaction hétérogène puis transport des produits gazeux loin de la zone de réaction ;
4. la diffusion des réactants en surface vers un site de cristallisation;
5. la germination et la croissance d'un dépôt solide.

Ces étapes sont illustrées dans la Fig. 1.2 spécifiquement pour l'éthylène (C_2H_4). Cet hydrocarbure acyclique à double liaison fait partie de la famille des alcènes. Contrairement à l'éthane (C_2H_6), l'éthylène est une molécule non saturée d'hydrogène.

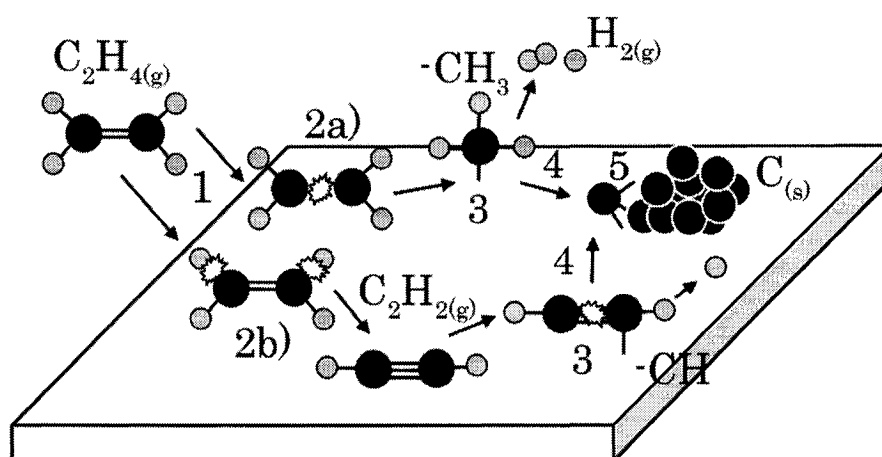


Fig. 1.2. Schéma représentatif des étapes du dépôt de carbone solide à partir d'un précurseur d'éthylène. Deux chemins réactionnels sont illustrés : 1) Le précurseur est transporté en proximité de la surface, 2a) la brisure du lien double ($C=C$) produit un groupement méthyle ($-CH_3$), 2b) la brisure des liens $C-H$ produit une espèce intermédiaire (l'acétylène, C_2H_2) qui est par la suite pyrolysé en groupements éthyles ($-CH$), 3) les espèces réactives s'adsorbent à la surface par une réaction chimique hétérogène, 4) les réactants diffusent à la surface vers un site de cristallisation, 5) la germination d'un solide

Le lien double entre les atomes de carbone est la combinaison d'un lien σ , issu de l'union de deux hybridations sp^2 , et d'un lien π , issu de l'union de deux hybridations $2p$. Les quatre atomes d'hydrogène forment des liens σ avec les quatre autres hybridations sp^2 . L'éthylène est une molécule plane. L'angle formé par les liens H-C-H est de 120° et celui formé par les liens H-C-C est de 116.6° . L'énergie d'un lien C-C est de 376 kJ/mol. L'énergie du lien π est de 235 kJ/mol. L'énergie totale du lien double de l'éthylène est alors de 611 kJ/mol ($\pi + \sigma$) tandis que celle des liens C-H est de 444 kJ/mol [82].

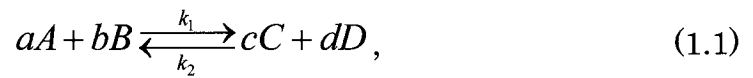
La réaction chimique hétérogène qui mène au dépôt nécessite la brisure d'un ou de plusieurs des liens moléculaires du précurseur. Il est vrai que le lien double C=C est plus fort que les liaisons C-H. Cependant, ce lien double comporte un lien π plus faible que les autres liens σ (C-C et C-H). La pyrolyse initiale se fera soit par la brisure du lien π à l'intérieur du lien double soit par la brisure de plusieurs liens C-H. Il en résulte des groupements moléculaires intermédiaires réactifs appelés des méthyles ($\cdot\text{CH}_3$) si le lien π est brisé. De l'acétylène est créé (C_2H_2) ainsi que de l'hydrogène (2H) si les liaisons C-H cèdent (étape 2a) de la Fig. 1.2. Sinon, il est possible de créer des groupements éthyles ($\cdot\text{CH}$). L'adsorption à la surface se fera principalement par les liens libres de ces groupements. La formation d'un complexe chimique directement avec le substrat à basse

température peut aussi se produire directement. Par exemple, les alcènes forment des complexes chimiques directement avec les atomes en surface des métaux catalytiques comme le platine et le palladium. Un orbital vacant de la surface métallique interagit avec l'hybridation π du précurseur.

Une fois adsorbés, ces réactants ont assez d'énergie pour être mobiles à la surface. Néanmoins, ils peuvent se désorber s'ils se recombinent en un alcane comme le méthane par une réaction d'hydrogénation. La germination initiale d'atomes de carbone se fait soit par une croissance en îlots soit en couches. Selon les conditions expérimentales, le procédé sera limité par la plus lente de ces étapes. Le procédé est en régime cinétique si le dépôt est limité par l'étape 2. Le procédé est limité par le transfert de masse si le dépôt est limité par les étapes 3 et 4. À très haute température, le taux de croissance diminue, car la désorption des réactants est favorisée. Ceci représente le régime thermodynamique. Il est à noter que le schéma simplifié de la Fig. 1.2 n'est pas représentatif de tous les chemins réactionnels intermédiaires (décomposition et recombinaison) qui se produisent réellement.

1.6.3. Généralités sur la cinétique de réaction

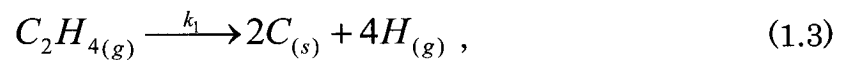
Dans le cas d'une réaction chimique, une concentration de a moles de réactant A qui réagit avec b moles de réactant B mène à c et d moles des produits C et D . Cette réaction chimique est exprimée par l'équation 1.1 :



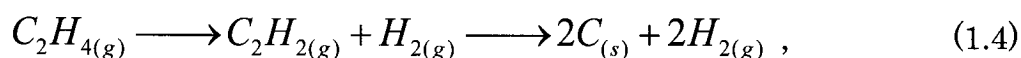
Les constantes k_1 et k_2 représentent les vitesses de réaction directe et inverse respectivement. La constante d'équilibre K relie alors les taux de réaction aux concentrations C à l'équilibre selon l'équation 1.2 :

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}, \quad (1.2)$$

Cette équation peut être applicable à la dissociation de l'éthylène. La constante k_1 représente alors le taux de dissociation du précurseur selon l'équation 1.3 qui mène au dépôt de carbone solide et la production d'hydrogène gazeux :



Les indices (g) et (s) indique l'état gazeux ou solide respectivement. Tel que mentionné dans la section précédente, la réaction peut se faire selon différents chemins réactionnels. La dissociation peut être également partielle. L'acétylène (C_2H_2) devient alors une étape intermédiaire au dépôt :



L'énergie libre de Gibbs ΔG décrit la différence entre l'énergie libre des produits et celle des réactants. Une réaction spontanée aura une énergie de Gibbs négative tandis qu'une réaction qui nécessite un apport d'énergie externe aura une énergie de Gibbs positive. L'énergie libre comporte deux termes, l'enthalpie ΔH de réaction et l'entropie ΔS selon l'équation 1.5 :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S , \quad (1.5)$$

La pyrolyse d'hydrocarbures est endothermique ou exothermique selon l'enthalpie de formation. Si l'enthalpie est négative, les liens du produit sont plus stables que ceux des réactants. Le procédé exothermique libère de l'énergie. Une réaction endothermique, caractérisée par une valeur d'enthalpie positive, nécessite un apport d'énergie. Par exemple, la dissociation exothermique de l'éthylène a une enthalpie de réaction de -30.15

kJ/mol tandis que la dissociation endothermique du méthane a une enthalpie de +89.7 kJ/mol à 1000K [83]. Cependant, à très hautes températures la pyrolyse d'un hydrocarbure peut se faire spontanément, car le terme $T\Delta S$ de l'équation 1.5 augmente considérablement.

L'énergie d'activation E_a représente la différence entre le niveau d'énergie des réactants et le niveau d'énergie de transition, celui qui est nécessaire à la réaction. La plupart des réactions organiques ont une énergie d'activation entre 40 et 150 kJ/mol [82]. Généralement, les réactions qui nécessitent moins de 80 kJ/mol se produisent à la température de la pièce. Au-delà de cette valeur, de l'énergie thermique est nécessaire pour surmonter la barrière d'activation.

Il est possible d'identifier plusieurs régimes de la réaction selon les valeurs des constantes k_1 et k_2 . Dans le régime cinétique, la vitesse de la réaction dépend du mécanisme d'activation, de la concentration des réactants et de leurs propriétés physiques et chimiques. Le taux de dépôt peut être considéré comme proportionnel à la concentration des réactants selon l'équation 1.6 [84]:

$$J = kC^n, \quad (1.6)$$

Le symbole J représente le taux de dépôt, k est la constante de vitesse de la réaction, C la concentration des réactants à la surface du substrat et n est l'ordre de la réaction. De plus, l'équation d'Arrhenius (équation 1.7) relie la température à la vitesse de réaction [81]:

$$k = k_o e^{-E_a/RT}, \quad (1.7)$$

où k_o est une constante, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits et T représente la température. Les valeurs de k et de E_a sont habituellement déterminées expérimentalement. Le taux de dépôt dépend donc de la concentration des réactants, de la température et de l'énergie d'activation selon l'équation 1.8 :

$$J = k_o e^{E_a/RT} C^n, \quad (1.8)$$

Chaque hydrocarbure a une énergie d'activation spécifique selon les liaisons atomiques. Plus une molécule est stable, plus il est difficile de briser les liens. Il est possible de déterminer expérimentalement l'énergie d'activation à l'aide d'un tracé d'Arrhenius. L'énergie d'activation correspond à la pente de la courbe du logarithme du taux de dépôt en facteur de

l'inverse de la température ($\ln J$ vs. T^{-1}). Une comparaison entre les différentes valeurs mesurées d'énergies d'activation pendant le dépôt d'hydrocarbures par DCPV est présentée dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2. Comparaison de valeurs mesurées d'énergie d'activation pendant le dépôt de carbone par DCPV pyrolytique

Précurseur	E_a (kJ/mol)	Température (K)	Référence
CH ₄	176	1990-2440	[85]
C ₃ H ₆	286	1900-2440	
CH ₄	182-498	2400-3100	[86]
C ₂ H ₂	198	1900-2450	
C ₂ H ₄	244	2000-2250	[87]
C ₂ H ₆	330	2200-2650	
C ₄ H ₁₀	332	1050-1750	[88]

Lorsque la température est suffisamment élevée, le dépôt se fait très rapidement et il en résulte un appauvrissement local des réactants. Ainsi, la diffusion limite maintenant le procédé. Dans ce régime de transport de masse, la réaction dépend de la concentration et de la diffusion des réactants dans la zone de réaction [89]. Cette diffusion est exprimée par l'équation 1.9 de diffusion :

$$\frac{dC}{dt} = D \nabla^2 C, \quad (1.9)$$

où C représente la concentration des réactants gazeux et D est le coefficient de diffusion du gaz. Plus spécifiquement, la diffusion du gaz à la surface du substrat est décrite par la loi de Fick [84] :

$$V_i = \frac{D_i}{\delta_i} (C_i^o - C_i^s), \quad (1.10)$$

où V_i est la vitesse de diffusion, D_i est le coefficient de diffusion du gaz, δ_i est l'épaisseur de la couche limite, C_i^o et C_i^s sont les concentrations des réactants dans le gaz et à la surface du substrat respectivement. La migration des espèces produites peut bloquer la migration des réactants vers la surface

pendant la réaction. Il est alors important de considérer la diffusion d'une espèce dans l'autre à l'intérieur du volume de réaction.

1.6.4. Appareils de surveillance du procédé

La surveillance du procédé est nécessaire pour optimiser la réaction de dépôt. La surveillance de la réaction se fait à l'aide de sondes physiques ou de techniques optiques. Elle sert à déterminer la température, les espèces chimiques qui participent à la réaction et leur concentration. Les sondes physiques comme les thermocouples sont utiles et peu coûteuses, mais elles sont limitées à des mesures locales. Les méthodes optiques sont très puissantes, mais très dispendieuses.

Une mesure de la température est généralement obtenue à l'aide de thermocouples ou de techniques optiques de pyrométrie. La spectroscopie Raman et l'holographie d'interférence sont utiles pour déterminer la température du gaz près de la surface. La concentration des espèces chimiques est habituellement déterminée à l'aide de la chromatographie gazeuse, la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge [66]. Une revue critique de ces différentes méthodes est disponible dans [90].

Il existe aussi différents modèles assez complexes pour calculer le chauffage par laser faute de moyens de mesure directs [89]. Ces solutions analytiques et numériques à l'équation du transfert de la chaleur sont utiles à titre d'approximation, mais elles ont d'importantes limitations [89]. Le

gradient thermique peut faire varier dans le temps la plupart des propriétés du produit, comme la réflectivité et la conductibilité thermique pendant le dépôt. Le volume du dépôt et sa géométrie évoluent aussi dans le temps. Ces inconnus diminuent la précision de l'estimation.

1.6.5. Avantage du DCPV-L : microfabrication tridimensionnelle

Le DCPV-L est une technique de fabrication en forme libre capable de dessiner dans l'espace des structures en trois dimensions par un ajout ponctuel et successif de matière. Le dépôt peut se faire sur une aire de quelques μm^2 ou sur plusieurs cm^2 selon le jeu de lentilles utilisé. En théorie, la limite de la résolution spatiale est de 500 nm [91], mais en réalité elle n'est que de quelques micromètres à cause du phénomène de diffraction optique.

La taille du dépôt correspond essentiellement à la taille de la zone qui est chauffée au dessus de la température limite de dépôt. La température de surface dépend des paramètres du laser, de la vitesse de translation du laser et des propriétés du substrat. Néanmoins, pour une courte période d'irradiation (< 1 sec) à puissance modérée, les dimensions du dépôt correspondent relativement bien à la taille du point focal [89]. Le profil du dépôt est hémisphérique à cause du profil d'intensité gaussien du laser. Le profil du dépôt dépend aussi de la température, car il sera très courbé à haute température et aplati à basse température en raison d'un chauffage

plus uniforme [92]. De plus, à haute température l'évaporation de matière au centre du point focal crée un cratère [92].

Une irradiation laser circulaire produit un dépôt ponctuel de matière sur un substrat plat. Une fibre est générée par une translation du point focal le long d'un axe en mode de croissance continue [93]. Une ligne est produite par un mouvement du point focal dans le plan $x-y$ du substrat. Ce type de dépôt est aussi connu sous le nom d'écriture directe par laser. Un schéma des différents types de microfabrication tridimensionnelle par laser est présenté dans la Fig. 1.3. Avec plusieurs degrés de liberté (déplacement en x,y,z , inclinaison et rotation), différentes structures tridimensionnelles peuvent être produites tel que des microressorts [94], des microantennes [95], des microsolénoïdes [96] et des structures tressés [97] dont la plupart sont en carbone. Ainsi, cette méthode permet la microfabrication d'une grande variété de structures tridimensionnelles.

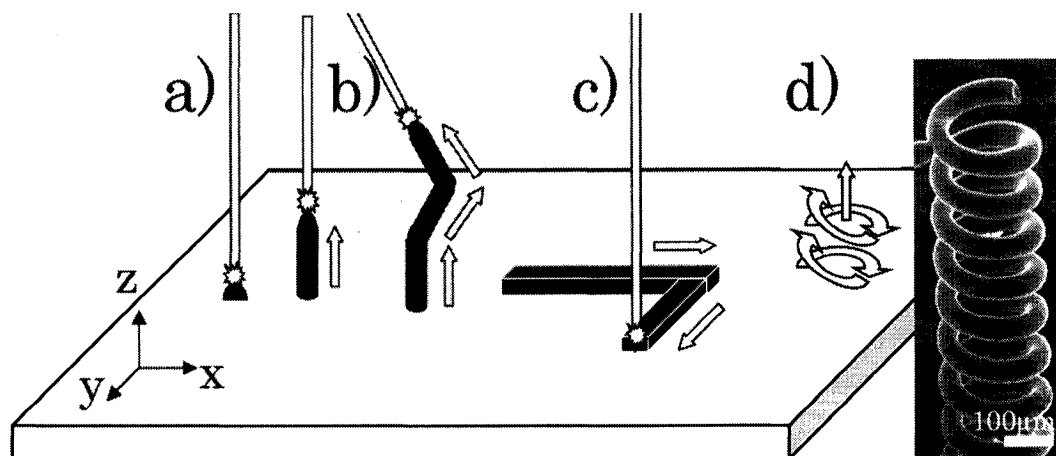


Fig. 1.3. Microfabrication tridimensionnelle par DCPV-L. Le laser vient déclencher et maintenir un dépôt de carbone au point focal. Les flèches indiquent la direction de déplacement du point focal du laser pour la mise en forme : a) d'un dépôt ponctuel, b) d'une fibre, c) d'une ligne, d) d'un microressort (synthétisé par K. L. Williams, Université d'Uppsala, 2005)

1.6.6. Microfabrication pour l'industrie de la microélectronique

En tant que technique de microfabrication, le DCPV-L est particulièrement utile pour l'industrie de la microélectronique. Premièrement, la technique permet le dépôt de lignes ou de points métalliques ayant de bonnes propriétés électriques. Deuxièmement, le fait que la réaction se produise en surface et de manière locale diminue le risque d'endommager les motifs en surface et les couches inférieures du dispositif. Troisièmement, il est aussi possible d'utiliser cette technique laser pour faire

de la gravure sélective, l'inverse en quelque sorte du dépôt [98]. Le DCPV-L peut donc servir à la réparation de circuits intégrés, à la fabrication de microcircuits personnalisés difficilement mis en forme par lithographie et même pour la réparation des masques lithographiques [99].

1.6.7. Écriture directe d'interconnexions métalliques

Le prototype d'un circuit intégré doit être testé avant sa production en lot. Un défaut ouvert dans les lignes conductrices se manifeste sous la forme d'une fissure, d'un trou ou d'une contamination menant à un mauvais contact. Un seul défaut peut rendre le module multicouche inutilisable. Historiquement, le DCPV-L a été initialement utilisé pour réparer les processeurs de la série 360 d'IBM depuis 1987 [99]. Ce module de 66 couches utilisait des lignes d'interconnexions de 25 μm de diamètre faites de métaux variés. Le DCPV-L était alors utilisé pour réparer les défauts ouverts par l'ajout localisé de métaux de haute pureté (95%). Notamment, des métaux comme l'or [100], le nickel et le platine [101], le tungstène [102] et le cuivre [91] ont été déposés sur des microcircuits. L'usage d'un laser argon (Ar^+) à faible puissance (1-5 W) focalisé à 5 μm permet la réparation de caractéristiques entre 5-25 μm [103] sans endommager ni les couches inférieures ni les interconnexions voisines. Aujourd'hui, le DCPV-L est encore utilisé pour réparer les interconnexions métalliques dans les écrans à cristaux liquides [102].

1.6.8. Vers la nanofabrication

Il a été démontré que le DCPV-L permet la microfabrication de structures en carbone ainsi que la réparation et le dépôt de microlignes d'interconnexions métalliques [94-103]. Cette technique est aussi très prometteuse pour la synthèse de nanofibres directement sur des microcircuits. Le diamètre de la structure d_s , par exemple une fibre, correspond au diamètre du point focal d_L , cependant la résolution usuelle avec un laser visible étant de quelques micromètres, la taille minimale du dépôt est limitée à quelques micromètres. Il est alors nécessaire d'utiliser des approches «bottom-up» pour réussir la mise en forme de nanofibres.

Tel que mentionné à la section 1.5.2, l'utilisation de nanoparticules catalytiques permet la synthèse de nanofibres par DCPV. Les nanoparticules servent de germe pour la croissance de nanofibres. Le diamètre de la nanofibre croissante d_{nf} correspond ainsi à celui de la nanoparticule catalytique d_c . Le DCPV-L pourrait alors bénéficier aussi de l'utilisation de nanoparticules. Il s'agit d'irradier une région contenant des nanoparticules pour déclencher une croissance de nanofibres. Un schéma comparatif de la microfabrication décrite dans la section 1.6.5 et de la nanofabrication laser est présenté dans la Fig. 1.4.

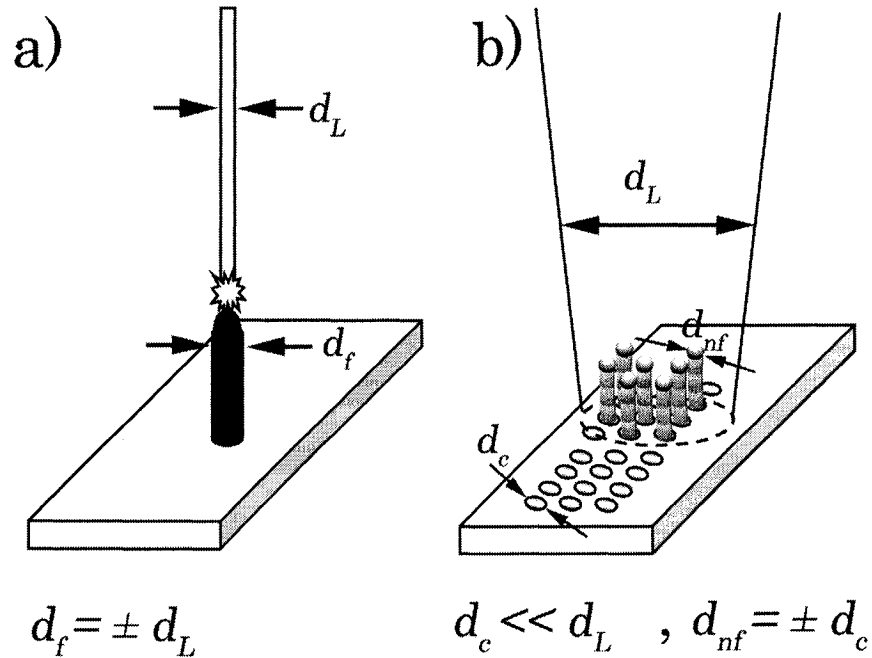


Fig. 1.4. Schéma comparatif entre : a) la microfabrication, b) la nanofabrication par voie catalytique qui démontre la relation entre la taille du point focal d_L , le diamètre de la fibre d_f , celui de la nanoparticule d_c et celle de la nanofibre d_{nf}

Avec cette approche, il n'est plus nécessaire de focaliser le laser pour réduire la taille du dépôt. Au contraire, l'utilisation d'un faisceau large assure la production de millier de nanofibres localement. Il pourrait même être possible de créer des ensembles ou des recouvrements organisés par l'application d'un motif catalytique ordonné à la surface du substrat.

1.7. Mécanisme de croissance catalytique de nanofibres

Baker a été le premier à élucider le mécanisme de croissance catalytique en observant la croissance in situ à l'aide d'un microscope électronique [104]. La croissance se fait à travers quatre étapes : l'adsorption d'atomes ou de molécules à la surface d'une particule catalytique, la décomposition catalytique du précurseur, la diffusion du carbone à travers la particule et la précipitation de couches graphitiques sur la facette opposée de la particule [104]. Plus précisément, les étapes de croissance illustrées dans la Fig. 1.5 sont :

1. le transport du précurseur vers la surface, adsorption et dissociation catalytique;
2. la désorption des produits;
3. le mouvement des réactants en surface (mobilité);
4. la dissolution de carbone dans le volume du catalyseur
5. la diffusion du carbone i) en surface ou ii) dans le volume
6. la précipitation de carbone sur la surface opposée du catalyseur et l'assemblage en couche graphitique i) parallèle le long de l'axe, ii) à angles variables selon la forme de la surface de précipitation.

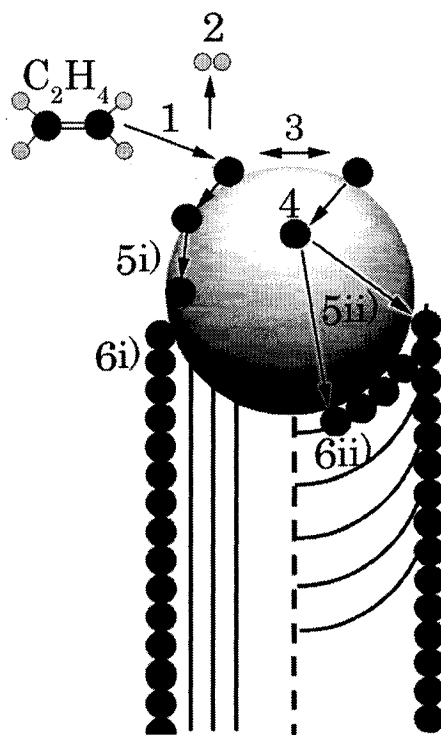


Fig. 1.5. Illustration des étapes propres au mécanisme de croissance catalytique de nanofibres. La texture graphitique illustrée à gauche est celle dite parallèle, à droite celle de type bambou

Une nanofibre est générée par une précipitation continue de couches graphitiques. La précipitation de couches graphitiques se fait à la surface du catalyseur. Or, la forme de la surface de précipitation et son orientation par rapport à l'axe de croissance détermine la texture de la nanofibre. De plus, la texture dépend du type de diffusion favorisé pendant la croissance. Par exemple, une diffusion en surface favorise la formation d'une texture

parallèle contrairement à la diffusion dans le volume qui crée la texture bambou. Une fibre pleine est créée si la précipitation s'effectue entièrement sur la face arrière. Sinon, une fibre creuse ou un tube sont obtenus si elle se produit en périphérie du catalyseur à l'interface entre le métal et le gaz [105].

1.7.1. Rôles du précurseur, du substrat et du catalyseur

Les caractéristiques des nanofibres dépendent du choix des différents paramètres [74]. Le choix du précurseur aura un effet sur l'énergie minimale nécessaire à la synthèse (énergie d'activation). Sa pression influencera le libre parcours moyen des réactants et leur concentration à la surface (transport à travers la couche limite et adsorption). L'énergie d'activation varie aussi avec la nature du catalyseur puisqu'il est responsable de briser les liens moléculaires. La structure cristalline du catalyseur dicte aussi la concentration maximale de carbone qu'il est possible de dissoudre. La forme du catalyseur (ex. sphérique, ovale, rectangulaire, hexagonal, triangulaire) et les plans cristallins sur lesquels la précipitation s'effectue affectent la texture des nanofibres. De plus, le substrat joue un rôle important en tant que support de la particule catalytique, mais il peut aussi interagir avec ce dernier. Il est primordial de sélectionner des catalyseurs et des substrats compatibles.

1.7.2. Type de croissance

La Fig. 1.5 illustre une croissance à partir de la pointe de la fibre (p.55). L'adsorption et la diffusion de carbone se font sur la surface supérieure de la particule. La précipitation s'effectue sur la surface inférieure et le catalyseur est soulevé. Ainsi, la particule se trouve à la pointe de la fibre après la croissance. Une croissance à la base est également possible. Dans ce cas, les réactants s'adsorbent sur la surface inférieure, près de la base de la particule, et la précipitation se fait sur la surface supérieure. Le catalyseur restera en contact avec le substrat pendant la croissance. Le type de croissance dépend de l'interaction entre le catalyseur et le substrat. Certains métaux lorsqu'ils sont chauffés s'étendent plus facilement à la surface. La mouillabilité, caractérisée par l'angle de contact entre le catalyseur et le support, est une mesure de cette interaction.

1.7.3. Cinétique de la réaction catalytique

Contrairement à la réaction classique du DCPV, la réaction catalytique peut se faire à plus basse température. L'énergie d'activation globale est réduite grâce à des étapes intermédiaires via des carbures métalliques à la surface. Néanmoins, le taux de croissance dépend des vitesses de chacune des étapes de croissance. Le procédé sera limité par la

plus lente de ces étapes. En régime cinétique, le taux de croissance J des nanofibres est exprimé par l'équation 1.11 :

$$J = k[P_{C_2H_4}]^n = k_o e^{-E_a/RT} [P_{C_2H_4}]^n, \quad (1.11)$$

et dépend de la pression de l'éthylène $P_{C_2H_4}$, de la constante de réaction k_o , de l'énergie d'activation E_a et de l'ordre de la réaction n . Dans le régime limité par la diffusion, la réaction dépend principalement de l'étape 4 et 5 de la section 1.7, soit le terme de pression dans l'équation 1.11 qui est alors remplacé par la concentration de carbone dissout dans le catalyseur, $[C_{dis}]$. Chacune de ces étapes a un temps caractéristique [106]. Le temps d'adsorption du carbone à la surface du catalyseur est donné par l'équation 1.12 :

$$\tau_a \approx \nu^{-1} e^{-E_a/k_B T}, \quad (1.12)$$

Il dépend de la fréquence de vibration thermique ν , de la température fondamentale ($k_B T$) et de l'énergie d'activation. Le temps de diffusion est donné par l'équation 1.13 :

$$\tau_d \approx l^2 / D_b , \quad (1.13)$$

où l est la distance de diffusion reliée au libre parcours moyen des atomes dans le gaz et D_b est la constante de diffusion dans le volume. Le temps de diffusion en surface $\tau_{d\ surf}$ est de l'ordre de l'épaisseur δ de quelques couches graphitiques, mais pour la diffusion dans le volume $\tau_{d\ vol}$, il est de l'ordre du rayon r_c de la nanoparticule :

$$\begin{aligned} \tau_{d\ surf} &\approx \delta^2 / D_b \\ \tau_{d\ vol} &\approx r_c^2 / D_b , \end{aligned} \quad (1.14)$$

Le temps de saturation de la surface est donné par l'équation 1.15 :

$$\tau_s \approx C^2 D_b / Q , \quad (1.15)$$

où C est la concentration de saturation de carbone et Q le flux de carbone à la surface d'adsorption. Une condition favorable à la croissance existe lorsque le temps de diffusion est inférieur au temps de saturation, $\tau_d \ll \tau_s$, tandis que la surface deviendra saturée d'atomes si $\tau_d \gg \tau_s$. Il est indésirable d'avoir une saturation en surface, car les atomes métastables

peuvent former une couche de carbone amorphe qui désactive le catalyseur. Des valeurs de temps caractéristiques en fonction du rayon du catalyseur ont été calculées [106]. Pour un rayon de particule de 1 nm, $\tau_d = 10^{-9}$ sec $< \tau_s = 10^{-8}$ sec, tandis que $\tau_d = 10^{-4}$ sec $\gg \tau_s = 10^{-8}$ sec pour un rayon de 10 nm.

Ces temps démontrent que plus le diamètre est grand plus le temps de diffusion est long. Le taux de croissance est alors inversement proportionnel au diamètre. De plus, la longueur de la nanofibre a aussi un effet sur le taux de croissance. Lorsque la nanofibre atteint une longueur L qui est supérieure à la distance caractéristique de diffusion de la chaleur le long de son axe L_{conv} , la température de la pointe se rapproche de celle du gaz. Lorsque la fibre est plus courte ($L < L_{conv}$), la température à la pointe se rapproche de celle du substrat. Par exemple, les valeurs typiques sont $L_{conv} \approx 100$ μ m pour une pression de 100 Pa contre $L_{conv} \approx 5$ μ m pour 100 kPa dans le cas d'un nanotube de carbone à 10 parois [106]. Il y aura une diminution du taux de croissance lorsque la fibre atteint plusieurs micromètres de long.

L'étude de la cinétique permet l'optimisation du procédé à travers le choix de la pression et de la température de synthèse pour un diamètre de nanoparticule donné. Elle permet aussi de contrôler le taux de croissance, donc la longueur des nanofibres.

1.7.4. État de l'art : la synthèse de nanofibres par DCPV-L

La synthèse de nanofibres par cette méthode est assez récente. Cette section fait l'état de l'art du domaine en présentant en ordre chronologique les expériences clés qui ont fait progresser la recherche. Les premiers travaux sur la synthèse catalytique de nanofibres par DCPV-L ont été publiés en 2001. Alexandrescu et al. ont exploré le potentiel de la technique pour la synthèse des nanofibres et des nanotubes [107]. Leurs travaux ont démontré que le dépôt de couches minces homogènes de nanotubes non alignés était possible par la pyrolyse laser d'un mélange d'éthylène, d'acétylène et de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Le faisceau laser CO_2 (100 W, $\lambda = 10.5 \mu\text{m}$) servait à chauffer à la fois le substrat de silicium et le gaz, car l'éthylène absorbe les photons infrarouges. Les nanoparticules de fer étaient obtenues par la dissociation du précurseur organométallique (pentacarbonyle de fer). Il est alors question de co-déposer des nanoparticules métalliques et des nanofibres de carbone.

En 2003, Rohmund et al. ont réussi la synthèse d'une couche mince très dense de nanotubes alignés verticalement par l'optimisation du même procédé utilisé par Alexandrescu [108]. Un mélange d'argon avec une faible concentration d'éthylène a permis de déposer une forte densité de particules métalliques sur le substrat avant que la croissance ne s'amorce. Le

redressement vertical est le résultat des interactions Van der Waals entre les nanotubes grandissants.

En 2004, Fujiwara et al. [109] ont démontré qu'il était possible de synthétiser uniquement des nanotubes monoparoi par pyrolyse laser. La pyrolyse de vapeur d'éthanol sur des nanoparticules s'est accomplie à l'aide d'un laser argon à faible puissance (180mW, $\lambda = 514.5$ nm). Ces chercheurs ont démontré que la synthèse de nanotubes monoparoi peut se faire localement sur une surface de 5 μm de diamètre en focalisant le laser.

Pendant cette période, Kwok et Chiu ont produit un recouvrement de nanofibres à la surface d'une fibre de quartz à l'aide du laser CO₂ à moyenne puissance (34W) [110]. L'évaporation de nanoparticules de palladium à la surface des fibres de verre a permis la dissociation d'un mélange de propane et d'hydrogène. Les nanofibres étaient vermiculaires et avaient une structure variée. L'innovation ici concerne la synthèse de nanofibres à pression ambiante à l'air libre. Le précurseur était isolé de l'air par un écoulement d'azote.

En 2005, Kwok et Chiu ont amélioré leur montage pour permettre la synthèse continue d'un recouvrement de nanofibres sur le même type de fibres [111]. Ils rapportent un taux de croissance de 50 $\mu\text{m/s}$. En 2006, ils étudient la cinétique de la réaction afin de permettre le contrôle des propriétés des nanofibres. Ils observent que la taille des particules

catalytiques a un impact sur l'alignement. Ils rapportent que des nanofibres alignées perpendiculairement à la surface de fibres de verre sont obtenues lorsque les particules catalytiques ont des diamètres inférieurs à 50 nm [112]. Malheureusement, ils ne décrivent pas le mécanisme derrière l'alignement. De plus, ils rapportent dans cet article un taux de croissance maximal de 200 $\mu\text{m/s}$ suite à l'optimisation des paramètres expérimentaux.

Une autre approche de production de nanoparticules a été présentée par Shi et al. en 2005 [113]. Ils ont démontré que la production de nanoparticule de nickel peut se faire par une fragmentation de microparticules de NiSO_4 à l'aide d'un laser pulsé KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$). L'effet de la fluence sur la taille des nanoparticules a été étudié. Ils ont pu faire croître des nanofibres à l'aide de ces particules à partir d'acétylène à l'aide d'un laser CO_2 .

À la fin de l'année 2005, Bondi et al. ont étudié l'effet de différents mélanges de précurseurs sur le rendement du procédé de pyrolyse laser [114]. Ils ont tenté d'aligner les nanotubes à l'aide d'un champ électrique externe sans grand succès. Néanmoins, ils ont présenté les résultats d'une modélisation thermique à l'aide d'outils numériques basés sur la dynamique des fluides afin d'estimer la température de synthèse. La validation de leur modèle était faible ce qui met en doute la précision de l'estimation.

Les efforts initiaux portaient surtout à démontrer la faisabilité de la synthèse de nanostructures en carbone par laser, tandis que la recherche en 2006 avait pour but de contrôler le diamètre, la longueur, la disposition et l'alignement de celles-ci. Des percées récentes ont démontré que la synthèse de nanotubes monoparoi directement sur des microélectrodes métalliques était possible avec un contrôle sur l'orientation [115]. Les nanotubes sont alignés horizontalement entre deux électrodes à l'aide d'un champ électrique appliqué entre ces mêmes électrodes. Ce groupe a ensuite démontré la faisabilité de produire des nanotubes suspendus au dessus de cavités hémisphériques sur des substrats de silicium [116]. Une fois suspendus, les nanotubes ne sont plus en contact avec la surface. Cette disposition améliore la précision des mesures de leurs propriétés électriques.

Finalement, Rummeli et al. ont démontré la faisabilité de contrôler le diamètre de nanotubes monoparoi pendant la synthèse par DCPV-L [117]. Les nanotubes entre 0.8-1.1 nm de diamètre ont été obtenus par la décomposition d'un organométallique (acétyl acétonate) initialement sous la forme solide. La cible a été chauffée à l'aide d'un laser CO₂. La décomposition du solide libère une vapeur carbonée. Les nanotubes sont formés dans l'atmosphère d'azote. Curieusement, le diamètre des nanotubes est resté constant même lorsque les paramètres expérimentaux ont été changés. Ces nanotubes seraient le résultat de l'allongement progressif d'un

germe de carbone, probablement un fullerène hémisphérique à diamètre fixe. Les fullerènes proviendraient du graphite présent dans la cible dopée (30%). Or, le contrôle du diamètre se ferait par la taille du fullerène hémisphérique initial et non par la taille du catalyseur. Cette technique combine certains aspects de la pulvérisation laser à ceux du DCPV-L.

1.7.5. Avantages et défis du DCPV-L pour la synthèse de nanofibres

En résumé, il est possible de constater les avantages spécifiques du DCPV-L en examinant les contributions scientifiques de ces différents groupes depuis les cinq dernières années :

1. la synthèse est locale, se fait en surface et n'endommage pas le substrat ;
2. le produit est varié et de bonne qualité (pur et bien cristallin)
3. le procédé est flexible, car différentes combinaisons de précurseurs de catalyseurs et de types de laser sont utilisables;
4. le procédé accommode une variété de géométries de substrat (plan, cylindrique);
5. chacune des étapes peut se faire par un procédé laser;
6. le procédé offre un bon rendement et un taux de croissance très élevé par l'optimisation des paramètres;

7. la démonstration récente d'un contrôle plus accru des propriétés du produit justifie son application future.

Bien qu'il soit possible de contrôler le diamètre, la longueur et la disposition d'une nanofibre, il est difficile de dicter sa forme, sa structure interne, sa composition atomique et son alignement vertical par DCPV-L. L'évaluation de la qualité des recouvrements de nanofibres synthétisés à ce jour n'a été que partiellement complétée. L'étude du mécanisme de croissance et de l'effet des paramètres expérimentaux sur celui-ci est encore nécessaire. Bref, ces défis sont à surmonter avant qu'il ne soit question d'une véritable synthèse déterministe par laser. L'intégration des stratégies de contrôle déjà utilisées avec le DCPV classique est une avenue possible de recherche.

1.8. Stratégies pour la synthèse déterministe

Il existe plusieurs stratégies pour contrôler les propriétés des nanofibres pendant la croissance par DCPV et ses variantes. Elles sont utilisées avant, durant ou après la synthèse. Elles servent à contrôler les caractéristiques reliées à la géométrie, la structure interne et la configuration des fibres.

1.8.1. Géométrie et dimensions

Le germe initial de la fibre est le catalyseur. Son diamètre et sa forme définissent la surface d'adsorption. Le diamètre du catalyseur détermine le diamètre maximal de la nanofibre. Cependant, l'adsorption peut se faire partiellement sur la surface, ce qui génère une nanofibre moins large, mais ce phénomène est rare [61].

La longueur dépend principalement du temps de réaction. Le taux de croissance est influencé par la température, la pression du précurseur et sa composition.

La forme de la nanofibre dépend de la direction de l'axe de croissance. Dans le cas d'une croissance en pointe, la nanoparticule mobile repose sur une couche atomique de carbone qui a un comportement semifluidique. La particule flottante peut changer d'orientation dans le temps [118]. Un changement d'orientation modifie la direction de croissance, donc la forme de la nanofibre. Un mouvement cyclique entraîne une croissance hélicoïdale [118] qui génère des nanofibres spiralées. La forme est aussi influencée par des collisions entre fibres lors de la croissance. Par exemple, la convergence de deux fibres en un point et leur union subséquente pendant la croissance crée une fibre embranchée. La géométrie peut aussi varier selon un mécanisme d'épaississement. Une morphologie de collier à bille est obtenue

lorsqu'il y a une croissance perpendiculairement à l'axe où un épaississement local crée une bille.

La forme de la pointe de la nanofibre est aussi variable puisqu'elle dépend de l'état du catalyseur pendant la croissance. L'élongation d'un catalyseur liquéfié pendant la croissance produit des nanofibres pointues [119]. Le catalyseur solide génère des pointes plates. Il est aussi possible de varier la géométrie de la pointe en sélectionnant une température de synthèse au-delà du point de fusion du métal catalytique ce qui favorisera sa déformation.

Il est difficile de contrôler le mécanisme de croissance pour fixer la géométrie de la nanofibre. Néanmoins, par expérience, il est possible d'identifier les conditions expérimentales spécifiques qui donnent naissance à des morphologies particulières.

1.8.2. Structure interne

La texture dépend du type de catalyseur, de sa forme, de son orientation et du mode de diffusion utilisé. Selon le métal, certains plans cristallins sont plus actifs pour la dissociation que pour la précipitation. Il serait possible de sélectionner une texture spécifique en contrôlant l'orientation du catalyseur afin d'utiliser le comportement de précipitation sélective [120]. Par exemple, il serait possible d'induire une orientation cristallographique préférentielle dans une couche mince de nickel en

sélectionnant des paramètres de dépôt appropriés. Cette orientation serait conservée dans les nanoparticules après fragmentation de la couche. La perfection cristalline des fibres, quantifiée par la nanotexture, dépend du précurseur, de la température de synthèse et du taux de croissance. L'ajout d'agents réducteurs gazeux empêche la formation de contaminants en carbone et favorise l'ordre cristallin. Une température de synthèse élevée et un taux de croissance plus lent améliorent l'ordre cristallin, car les atomes ont davantage d'énergie et de temps pour s'agencer en couche graphitique.

Récemment, l'insertion d'atomes étrangers à même les couches graphitiques a été démontrée. Le dopage de nanofibres peut se faire par l'incorporation d'atomes de bore (B) ou d'azote (N) dans la structure cristalline. Ceci permet de modifier les propriétés électriques des couches graphitiques. La synthèse de nanosystèmes dopés a été réalisée par décomposition catalytique de précurseurs hydrocarbonés dopés. La mélamine et l'acide borique sont des exemples de précurseurs pour les systèmes C/N et B/C respectivement [121].

1.8.3. Configuration : alignement et disposition

Il existe deux mécanismes d'alignement interne. Le mécanisme de l'entassement se manifeste lorsque la distance interfibre est réduite (< 1 nm). Les nanofibres sont attirées entre elles par les forces Van der Waals. Ce mécanisme très fréquemment observé dans le cas des nanotubes

monoparoi est responsable de l'agglomération de ceux-ci en faisceaux ou en pilier alignés verticalement [122].

Le deuxième mécanisme, la compétition spatiale, ne met pas en jeu des forces d'attraction. Ce mécanisme consiste à encourager les nanofibres dont la croissance se fait perpendiculairement au substrat [123]. Une fibre dont la croissance n'est pas perpendiculaire, mais plutôt à angle rencontrera à un certain moment une fibre perpendiculaire voisine. La croissance peut soit s'arrêter faute d'espace et faute de réactants soit continuer dans une autre direction. Ce mécanisme entraîne parfois un redressement vertical. Similairement, une croissance confinée à l'intérieur d'une préforme poreuse permet l'alignement de nanofibres [124]. Les préformes comme le polycarbonate, l'alumine et le silicium poreux sont composées de cavités cylindriques alignées verticalement de 10 nm à 1 μ m de diamètre. L'alignement par croissance confinée se fait en trois étapes. Premièrement, une mince couche catalytique est déposée au fond des cavités. Deuxièmement, le substrat est chauffé en présence d'un précurseur pour entraîner un dépôt de carbone à l'intérieur des pores. La croissance d'une fibre se fait le long de l'axe des pores. Troisièmement, la préforme est éliminée par gravure chimique. Cette approche permet la fabrication d'un réseau ordonné de nanofibres alignées [124]. Les caractéristiques du réseau

découlent des caractéristiques de la préforme (ex. diamètres des pores, leur disposition, la densité surfacique).

Finalement, l'alignement peut se faire par l'action de forces externes délibérément introduites pendant la croissance. La présence d'un champ électrique perpendiculaire au substrat crée des forces électrostatiques horizontales qui alignent les nanofibres croissantes [125]. Il est possible d'aligner les nanofibres en contrôlant la direction de l'écoulement du précurseur [126]. L'alignement sous l'action de la gravité a été démontré sur un substrat inversé et incliné [127].

La disposition des nanofibres à la surface du substrat se contrôle facilement par la création d'un motif catalytique. Différentes techniques de fabrication «top down» telles que les procédés lithographiques, l'évaporation, l'électrodéposition et d'autres permettent la mise en forme de nanoparticules, de couches minces, de lignes et de points catalytiques allant de 50 nm jusqu'à plusieurs millimètres de diamètre.

Une revue exhaustive de tous les ensembles organisés de nanofibres réalisés par DCPV à l'aide d'une multitude de stratégies est disponible dans la référence [70]. Néanmoins, le tableau 1.3 résume les différentes stratégies de contrôle qu'il serait possible d'implémenter durant la synthèse de nanofibres par DCPV-L.

Tableau 1.3. Résumé des stratégies de contrôle à implémenter pendant le DCPV-L

Caractéristique de la nanofibre		Élément clé (dépendance expérimentale)		Stratégie et/ou paramètre de contrôle
<i>diamètre</i>		dimensions du catalyseur		mise en forme du catalyseur
<i>longueur</i>		taux de croissance		Temps d'irradiation selon T, P
<i>forme</i>	<i>axe</i>	mécanisme de croissance		T, P
	<i>pointe</i>	état de phase du catalyseur		T
<i>texture</i>		catalyseur	structure cristalline	choix de l'élément selon la maille cristalline
			facettes d'adsorption et de précipitation	mise en forme et contrôle de l'orientation

	mode de diffusion	en surface	$\downarrow T, \downarrow P$
		dans le volume	$\uparrow T, \uparrow P$
<i>nanotexture</i>	précurseur		ajout d'agents réducteurs (H ₂ , O ₂ etc.)
	taux de croissance		$\uparrow T, \downarrow P$
<i>composition chimique</i>	précurseur		précurseur dopé
<i>alignement</i>	mécanisme interne		entassement (interactions van der Waals)
			compétition spatiale
	croissance confinée		préforme poreuse

	force externe	champ électrique, écoulement fluide; gravité
<i>disposition</i>	catalyseur	création d'un motif catalytique

1.9. Principales techniques de caractérisation de nanofibres

Les trois techniques les plus utilisées pour la caractérisation de nanofibres sont la microscopie électronique, la spectroscopie Raman et la diffractométrie [128]. Leur principe de fonctionnement est sensiblement le même. Le nanomatériau est un système moléculaire à l'équilibre. Le système peut être perturbé par un apport externe d'énergie. En analysant la réaction du système excité, il est possible d'en déduire les caractéristiques. L'excitation se fait par un bombardement d'ondes électromagnétiques ou de particules énergétiques (ex. photons, électrons, rayons X). Les techniques varient selon le mode d'excitation utilisé et aussi par la manière dont l'information est recueillie lors de la relaxation du système (retour à un état d'équilibre).

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser directement les caractéristiques comme la géométrie, les dimensions, l'alignement et la disposition des nanofibres à la surface du substrat.

L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide puis est bombardé d'électrons accélérés à des vitesses relativistes (près de la vitesse de la lumière) par un champ électromagnétique. Les électrons pénètrent dans l'échantillon sur une épaisseur de quelques nanomètres ce qui entraîne l'éjection d'électrons secondaires et de rayons X. Certains électrons seront rétrodiffusés vers la source. Une image contrastée est construite à partir de l'information recueillie par deux détecteurs, un pour les électrons secondaires et l'autre pour les électrons rétrodiffusés. Le facteur de grossissement typique varie entre $\times 300\,000$ et $\times 500\,000$ selon l'échantillon et les conditions d'imagerie, ce qui donne une résolution de l'ordre de quelques nanomètres.

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'examiner la structure interne de nanofibres individuelles. Le principe d'imagerie MET est présenté dans la Fig. 1.6 [16]. Les électrons très énergétiques sont soit transmis à travers l'échantillon ou diffractés. Un détecteur est utilisé pour construire une image contrastée en mode de champs clair: où il y a pénétration le pixel est blanc, où il y a diffraction le pixel est noir. L'inverse se produit en mode de champ sombre. Le contraste dans l'image provient de la diffraction des électrons sur les plans cristallins du matériau. Ceci génère des franges dans le plan du détecteur. La texture et la nanotexture sont déterminées à partir de ces franges. Donc, l'image

obtenue est une projection du matériau dans le plan du détecteur. Cette technique permet d'observer la texture et la nanotexture des fibres individuelle à travers l'analyse du motif de franges. Le grossissement peut atteindre $\times 1\,500\,000$ avec une résolution de l'ordre d'un dixième de nanomètre dans des conditions d'imagerie idéale.

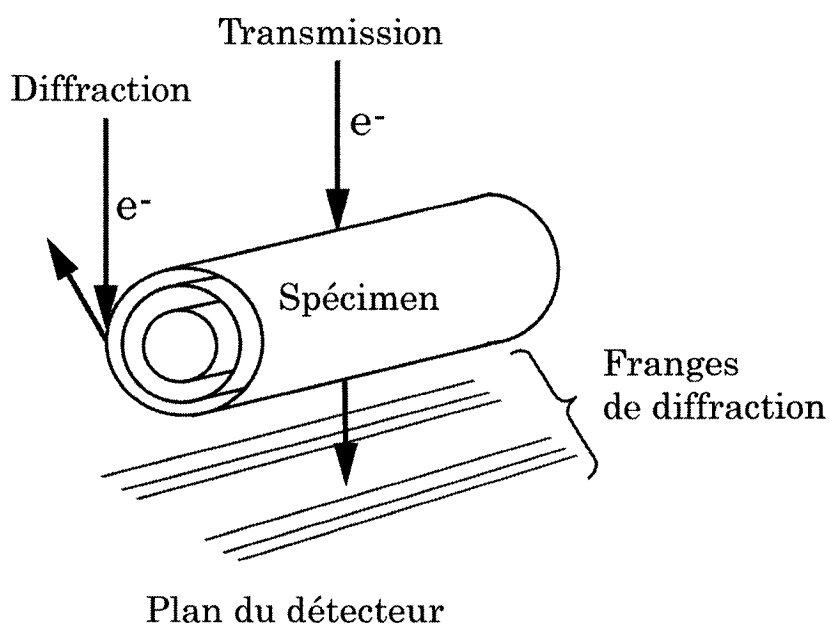


Fig. 1.6. Principe d'imagerie derrière la microscopie électronique en transmission pour l'analyse d'un nanotube de carbone. La texture et la nanotexture sont déduites à partir du motif de franges

La spectroscopie Raman consiste à irradier un échantillon de lumière intense monochromatique puis d'examiner à l'aide d'un spectromètre la lumière diffusée. La diffusion provient de collisions entre les photons et les

liens moléculaires (phonons). La diffusion Raman se produit lorsque les collisions sont inélastiques. Il y a donc échange d'énergie entre le photon incident et le système moléculaire. Le changement de la fréquence des photons est proportionnel au changement de l'énergie de vibration ou de rotation des liens moléculaires. Or, le décalage de fréquence, convertit en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est représentatif de l'excitation d'un lien moléculaire spécifique. Ainsi, la structure cristalline est déduite à partir d'un spectre par l'identification des pics représentatifs de liens vibrationnels excités.

Dans le cas du graphite, deux modes de vibrations dominent le spectre [129]. Les différents modes de vibrations d'une couche graphitique sont illustrés dans la Fig. 1.7. Le pic *G* centré à une fréquence (ν) de 1580 cm^{-1} provient de l'étirement symétrique des liens sp^2 dans le plan des couches tandis que le pic *D* de fréquence 1350 cm^{-1} provient d'un étirement asymétrique associé au désordre cristallin [129]. Le pic *G'* correspond à une vibration harmonique de deuxième ordre du pic *D*. Ce pic est indicatif de l'ordre tridimensionnel et se situe à une fréquence de 2700 cm^{-1} . D'autres pics se manifestent dans le cas de nanotubes monoparoi entre $100\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$. Ces pics sont représentatifs du mode de vibration radiale des liens sp^2 [130].

Les fréquences et les largeurs des pics obtenues à partir des spectres sont utilisées pour déduire l'état cristallin du matériau. Il existe différentes

combinaisons et d'autres pics moins importants dans le spectre Raman de matériaux graphitiques. Une discussion détaillée de ces différents pics est disponible dans l'ouvrage de revue par Dresselhaus et al. [131].

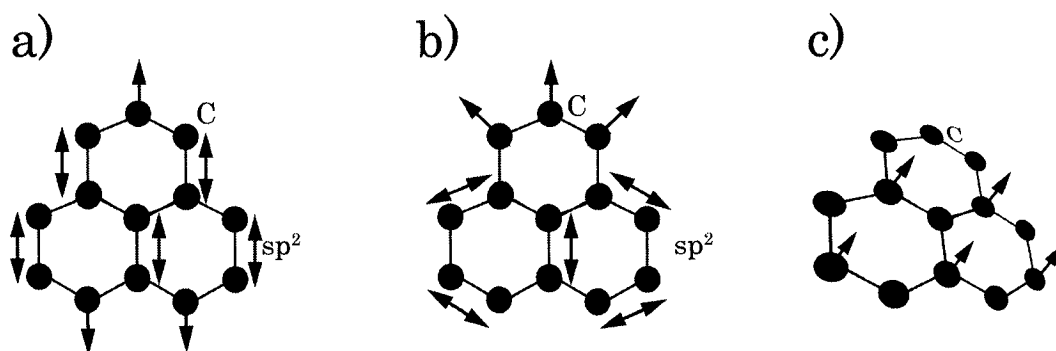


Fig. 1.7. Illustration des modes de vibration des liens sp^2 dans une couche graphitique, a) vibration symétrique liée au pic G ($\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$, b) vibration asymétrique liée au pic D ($\nu = 1350 \text{ cm}^{-1}$, c) vibration radiale d'une couche graphitique courbée (nanotube monoparoï) liée aux pics entre $100\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ (schéma adapté de la référence [129])

La diffraction électronique et la diffraction à rayons X sont deux techniques très puissantes pour caractériser quantitativement la structure cristalline des matériaux. La diffractométrie consiste à bombarder un spécimen d'un faisceau de neutrons, de rayons X ou d'électrons puis de mesurer l'angle de diffraction dans le plan du détecteur. Il est possible de relier la distance entre les points ou les anneaux sur le cliché de diffraction

aux indices $(h\ k\ l)$ des plans de diffraction à l'aide de la condition de Bragg. Cette technique permet d'identifier la maille cristalline de la structure, l'orientation des plans à même celle-ci, et permet d'estimer la longueur des liens.

Ces techniques sont complémentaires, car elles ne fournissent qu'une partie des caractéristiques. Il est important de choisir et de combiner les bonnes techniques selon l'information désirée et en connaissance de leurs limitations respectives. Par exemple, la microscopie électronique à balayage est rapide, donne une observation directe de la morphologie, mais ne fournit aucune information quantitative sur la structure cristalline. La microscopie en transmission offre une très bonne résolution ce qui permet l'étude de fibres individuelles. La texture et la nanotexture sont élucidées par une étude minutieuse des franges. Néanmoins, cette analyse peut être très longue. En plus, cette technique nécessite une infrastructure très coûteuse, donc elle est moins accessible. Le Raman est une technique très sensible à la structure cristalline des matériaux de carbone mais ne permet pas l'analyse d'une fibre individuelle, car la lumière monochromatique est focalisée sur une surface de quelques micromètres carrés. Le signal recueilli est représentatif de plusieurs nanofibres excitées dans la zone irradiée. Heureusement, la diffraction reste une des méthodes les plus puissantes pour une étude quantitative de la structure. La diffraction électronique est

particulièrement utile pour l'étude de diffraction sélective directement sur la structure observée dans un microscope en transmission, en l'occurrence des nanofibres individuelles.

Finalement, il existe d'autres techniques de caractérisation spectroscopiques. Plus spécifiquement, la spectroscopie de photoluminescence, la spectroscopie de photoélectrons et la spectroscopie infrarouge sont surtout utilisées pour la caractérisation de nanotubes monoparoi. Des techniques d'imagerie utilisant des microscopes à force atomique et des microscopes à balayage à pointe émettrice d'électrons permettent aussi d'observer ces structures avec une résolution quasi atomique (< 0.1 nm). Néanmoins, les nanotubes doivent être isolés et immobilisés à la surface d'un substrat conducteur, ce qui n'est pas trivial. Une discussion détaillée de ces autres techniques est disponible dans l'article de revue de Belin et al. [128].

CHAPITRE 2: DÉMARCHE SCIENTIFIQUE, ORGANISATION GÉNÉRALE ET COHÉRENCE DES ARTICLES

2.1. L'organisation et la portée de la recherche

L'expérimentation a été structurée autour de quatre volets de réalisation : a) la synthèse de nanofibres de carbone, b) la caractérisation postsynthèse des nanofibres avec une étude paramétrique partielle, c) une tentative de contrôle de leurs dimensions et de leur structure interne, d) l'application des connaissances acquises à la réalisation de divers recouvrements organisés de nanofibres.

La majorité des résultats ont été obtenus par un processus itératif d'expérimentation, d'analyse et d'optimisation des paramètres. En raison de la nature exploratoire de cette recherche, sa portée englobe la synthèse, la caractérisation de nanofibres et la mise en forme de recouvrement. La réalisation de ces objectifs se fait bien dans les délais habituels d'un programme de doctorat. Effectivement, une quantité surprenante de résultats ont été recueillis après plus de trois ans d'expérimentation. Le mode de diffusion par article est privilégié pour cette thèse étant donnée la richesse des résultats et de l'impact de cette recherche sur le domaine.

2.2. Cohérence des articles par rapport aux objectifs

Cette section sert essentiellement à mettre en contexte les articles intégrés à cette thèse par rapport aux objectifs. Elle fait le lien entre la démarche scientifique, organisée autour des quatre volets, et les articles. Les résultats importants et les différentes contributions scientifiques de chaque article sont soulignés de manière à guider la lecture et faciliter la compréhension du corps de l'ouvrage.

2.2.1. L'article 1 – chapitre 3

Le premier volet de réalisation consistait à démontrer la faisabilité de la synthèse de nanofibres. C'est ce que l'article intitulé «Synthesis of Carbon Nanofiber Films and Nanofiber Composite Coatings by Laser-assisted Catalytic Chemical Vapor Deposition» décrit dans la revue *Thin Solid Films*. Cet article présente la synthèse locale de minces recouvrements de nanofibres de carbone par DCPV-L. Les contributions scientifiques de cet article sont :

1. la démonstration de la faisabilité d'une synthèse non-déterministe de nanofibres de carbone avec un contrôle partiel sur le diamètre des nanofibres par ce procédé;

2. la caractérisation de la structure interne des nanofibres qui démontre qu'elles ont une cristallinité comparable à celle de nanofibres produites par des procédés à haute température;
3. l'étude de l'évolution de la morphologie de surface et de la structure cristalline des recouvrements en fonction du temps d'irradiation laser;
4. l'estimation de la température de synthèse à l'aide d'une solution analytique de l'équation de transfert de chaleur puis la corrélation entre cette température et les propriétés des recouvrements;
5. la démonstration d'un contrôle partiel de la structure cristalline;
6. l'identification de combinaisons de paramètres qui mènent à la synthèse de couches minces de nanofibres pures sans contaminants amorphes;
7. la synthèse réussie d'un recouvrement de type nanocomposite carbone-carbone.

2.2.2. L'article 2 – chapitre 4

Le deuxième article intitulé « Selective Area Synthesis of Aligned Carbon Nanofibers by Laser-assisted Catalytic Chemical Vapor Deposition », publié dans la revue *Diamond and Related Materials*, présente les stratégies qui ont mené à un meilleur contrôle des propriétés des nanofibres. L'innovation rapportée ici concerne surtout l'alignement vertical de

nanofibres et leur disposition contrôlée à la surface du substrat pour former un réseau. Contrairement au premier article, celui-ci démontre la synthèse d'un recouvrement plus organisé. De plus, l'analyse de la structure interne de ces fibres a démontré l'existence d'une nouvelle structure de type bambou.

Les contributions majeures de cet article sont :

1. la démonstration de la synthèse locale d'un réseau de nanofibres alignées verticalement sans l'usage délibéré de forces externes d'alignement;
2. la croissance rapide de nanofibres à un taux 100 fois plus élevé que les techniques classiques de synthèse;
3. l'analyse de la structure interne par microscopie électronique en transmission puis l'observation d'une nouvelle structure de type bambou qui suggère une croissance pulsée;
4. une discussion critique portant sur la comparaison entre la méthode utilisée dans l'article 1 et celle qui a mené à l'alignement;
5. le raffinement de la solution analytique utilisée pour déterminer plus précisément la température de synthèse;
6. la comparaison de cette estimation avec une mesure directe de la température à l'aide d'un thermocouple.

2.2.3. L'article 3 – chapitre 5

Il devenait intéressant d'appliquer les connaissances acquises lors de la réalisation des trois premiers volets de recherche à la fabrication de recouvrements organisés de nanofibres. Par rapport à la problématique, il restait à prouver la synthèse de recouvrements de nanofibres alignées horizontalement.

Le troisième article intitulé « Laser-assited Synthesis of Carbon Nanofibers : from Arrays to Thin Films and Coatings », soumis à la revue *Surface and Coatings Technology*, est une revue des différents recouvrements de nanofibres de carbone réalisés lors de ce projet. Cet article termine l'étude en décrivant la limite du contrôle exerçable sur les nanofibres pendant leur synthèse. Plus spécifiquement, les contributions de cet article sont :

1. la démonstration de la flexibilité du procédé par la revue des différents recouvrements réalisés (couches minces, réseau de nanofibres verticales, tapis de nanofibres horizontales et un recouvrement de type nanocomposite carbone-carbone);
2. l'identification des combinaisons de paramètres expérimentaux qui mènent à des recouvrements spécifiques (élaboration partielle d'un « process structure map »);

3. l'analyse plus complète, par microscopie électronique en transmission, de la structure interne des nanofibres qui confirme une croissance pulsée;
4. la discussion à propos du mécanisme de déformation qui explique l'occurrence de différentes géométries de fibres selon les conditions expérimentales;
5. la discussion portant sur la possibilité de contrôler la géométrie et la structure interne par l'ajustement de ces mêmes paramètres;
6. de présenter quelques recommandations pour l'amélioration du procédé;
7. de suggérer des applications pour chacun des recouvrements réalisés à l'aide d'exemples réels tirés de la littérature.

2.2.4. L'article 4 – annexe

L'article présenté en annexe intitulé « Microstructure Investigation and Heat Treatment of Nanocrystalline Laser-deposited Carbon Fibers », publié dans la revue *Applied Surface Science*, décrit la synthèse de microfibres de carbone par la même technique. Ma contribution en tant que deuxième auteur concerne la synthèse des microfibres, l'analyse spectroscopique Raman et la rédaction partielle de l'article. Cet article permet de comparer la structure des nanofibres à celle des microfibres. Surtout, il permet de bien voir l'évolution de cette technique, initialement

utilisée pour la microfabrication, devenue maintenant apte à la nanofabrication. En plus, il décrit l'évolution de la structure cristalline des microfibres après un traitement thermique (recuit) à l'aide de la spectroscopie Raman et de la microscopie électronique en transmission. Conséquemment, cet article fournit plusieurs détails sur les techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour les trois articles.

2.3. Contribution personnelle et collaboration scientifique

La revue de la littérature témoigne de la nature multidisciplinaire de ce projet. Ce projet comporte différents aspects reliés à la chimie, à la physique, au génie des matériaux et au génie mécanique. Des notions en chimie sont nécessaires pour l'étude de la cinétique de la réaction de pyrolytique du gaz et de la réaction chimique de dépôt. Elles sont aussi utiles pour comprendre l'électrodéposition de métaux catalytiques. La physique des surfaces sert à comprendre le processus d'adsorption et de germination qui mène à un dépôt. La cristallographie et les techniques de caractérisation servent à élucider et comprendre la structure et la composition du produit. Finalement, ce projet, dont le but est la mise en forme de recouvrements organisés de nanofibres à l'aide d'une technique de fabrication laser, trouve sa place au sein du génie mécanique.

La réalisation de ce projet a nécessité une collaboration scientifique. J'ai collaboré avec Louis-Philippe Carignan du département de génie

physique pour la préparation des surfaces catalytiques. J'ai fait appel à l'aide technique de Ramkiran Goduguchinta lors de la synthèse. M. Goduguchinta était responsable du système de contrôle informatisé du laser. J'ai aussi fait appel à l'aide technique de Christian Fauteux pour la caractérisation par microscopie électronique. Ces différents collaborateurs sont aussi les co-auteurs des articles en raison de leur expertise. Leur participation a directement contribué au succès de ce projet. Toutefois, je désire souligner le fait que malgré cette collaboration, j'ai été responsable de la majorité du travail scientifique (contribution d'au moins 75 %). J'ai été en grande partie responsable de la planification, de l'exécution des expériences, de l'analyse, de l'interprétation des résultats et surtout de la rédaction.

2.4. Choix des revues

Les différentes revues scientifiques internationales à comité de lecture dans lesquelles ces articles sont publiés s'adressent à un public scientifique assez large. Ceci s'explique par la multidisciplinarité de la recherche en nanoscience et en nanotechnologie. Les différentes revues ont été choisies en fonction des thèmes et des sujets qu'elles traitent. Par exemple, la revue *Thin Solid Films* publie des articles sur la synthèse de couches minces, leur caractérisation et sur les procédés chimiques en phase vapeur. La revue *Diamond and Related Materials* s'intéresse aux nanostructures de carbone comme les fullerènes, les nanofibres, les nanotubes et les autres formes

allotropiques du carbone comme le diamant ou le graphite. Les revues *Surface and Coatings Technology* et *Applied Surface Science* s'intéressent à la physique des surfaces, aux méthodes de modification de surface et aux divers recouvrements qu'elles permettent de réaliser. À travers ces revues s'adressant à un public multidisciplinaire, les résultats de cette recherche bénéficieront d'une bonne diffusion, ce qui garantit la visibilité scientifique de ces travaux.

2.5. Statut et présentation des articles

Il est à noter qu'au moment de la rédaction de cette thèse, les articles 1, 2 et 4 sont acceptés et disponibles sur Internet. Les articles 1 et 4 sont déjà disponibles en bibliothèque dans les volumes imprimés des revues. Ce fait garantit au lecteur un certain standard de qualité quant aux résultats, à leur interprétation et à leur présentation. Dans cette thèse, le contenu intégral des articles est présenté tel que soumis aux revues. Néanmoins, les lecteurs sont cordialement invités à consulter les versions définitives de ces articles s'ils le désirent (versions papier ou sur Internet).

CHAPITRE 3: ARTICLE 1: SYNTHESIS OF CARBON NANOFIBER FILMS
AND NANOFIBER COMPOSITE COATINGS BY LASER-ASSISTED
CATALYTIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Thin Solid Films, vol. 515, no.5, pp. 2958-2964, 2007.

Rémi Longtin*, Christian Fauteux, Ramkiran Goduguchinta, Joseph Pegna

Department of Mechanical Engineering, École Polytechnique of Montreal,
Box 6079, Station A, Montreal, PQ H3C 3A7, Canada. *Corresponding
author remi.longtin@polymtl.ca, fax: (1)-(514)-340-5282

Keywords: Carbon, Nanostructures, Chemical vapor deposition (CVD),
Electron microscopy

3.1. Abstract

Uniform carbon nanofiber films and nanofiber composite coatings were synthesized from ethylene on nickel coated alumina substrates by laser-assisted catalytic chemical vapor deposition. Laser annealing of a 50 nm thick nickel film produced the catalytic nanoparticles. Thermal decomposition of ethylene over nickel nanoparticles was initiated and maintained by an argon ion laser operated at 488 nm. The films were examined by scanning electron microscopy and by transmission electron microscopy. Overall film uniformity and structure were assessed using micro-Raman spectroscopy. Film quality was related to the experimental parameters such as incident laser power density and irradiation time. For long irradiation times, carbon can be deposited by a thermal process rather than by a catalytic reaction directly over the nanofiber films to form carbon nanocomposite coatings. The process parameters leading to high quality nanofiber films free of amorphous carbon by-products as well as those leading to nanofiber composite coatings are presented.

3.2. Introduction

As an alternative to the conventional chemical vapor deposition processes (CVD), laser-assisted chemical vapor deposition (LCVD) utilises a laser beam to initiate and maintain a chemical deposition process directly from the gas phase. The main difference with conventional CVD is that deposition will only occur locally in the heat affected zone rather than on the entire substrate surface. Continuous deposition will produce high aspect-ratio microstructures provided that the laser focus is moved in free space. Recent examples of LCVD grown structures include carbon microfibers [1] and microcoils [2]. Unfortunately, nanofabrication of high aspect-ratio structures remains difficult since the beam width, which determines the smallest feature size, is limited to several micrometers when using a visible laser.

The thermal decomposition of hydrocarbons using metal catalysts has been used extensively in the past to produce large quantities of carbon filaments, nanofibers and nanotubes. This process is often referred to as catalytic chemical vapor deposition (CCVD). Similarly, by selectively heating catalyst particles with a laser beam, it is possible to crack hydrocarbon precursors to obtain nanofibers and nanotubes. Compared to conventional CVD, the LCVD process allows spatially selective synthesis of nanostructures. Furthermore, the catalyst can be produced directly from a

thin metal film without further preparation by laser annealing: the initial metal film is fragmented into nanoislands or individual nanoparticles before nanofiber growth begins. Recent examples of laser heating of metal catalysts include the synthesis of multi walled and single walled carbon nanotube films [3-6]. Laser-based synthesis methods produce good quality nanofibers and nanotubes but the degree of control on their properties is limited. There is adequate control over fiber diameter, length and film thickness. This is done by controlling the heating time. There is control on the crystalline structure by varying the synthesis temperature and the precursor concentration, but no precise control on orientation and alignment. On the other hand, carbon nanofiber and nanotube synthesis by conventional thermal chemical vapor deposition and by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is highly controllable [7]. Noteworthy is the high degree of control over orientation and alignment. In the case of thermal CVD, nanotube orientation is directly controlled by the direction of the gas flow in the CVD system [8]. In PECVD, the fiber growth direction coincides with the direction of the electrostatic force induced by the electric field resulting in vertical fiber alignment [9]. These methods also have disadvantages. Notably, the growth rates are very low in PECVD usually of the order of 10 nm/s [10] making this method unsuitable for large-scale production. Thermal CVD is mainly used for large-area synthesis. Thus, it is

unsuitable for the local synthesis of oriented fiber arrays required for high-tech applications.

Carbon nanotubes and nanofibers are very similar structures. Nanofibers differ from nanotubes by their diameter and the alignment and ordering of the graphene planes. Nanofibers are larger structures having diameters between 30-50 nm whereas nanotube width is between 1-30 nm. More importantly, texture which expressed graphene plane alignment in the structure can allow one to discriminate between nanofiber and nanotube. In nanotubes, the planes are parallel to the tube axis whereas the planes are oriented at an angle with the axis in nanofibers. As such, these structures are referred to as fishbone or stacked cup nanofibers. Those that have planes roughly aligned with the fiber axis are said to be parallel type nanofibers [11]. Also, the size of the well-graphitized domains distinguishes these two structures; cross-section transmission electron microscopy images indicate that nanotubes are characterized by single crystal domains while nanofibers tend to exhibit multiple domain areas that are small relative to the cross-section area [12]. Nevertheless, carbon nanofibers retain their usefulness because their mechanical, electrical and thermal properties are similar to those of nanotubes. Several review papers are available and provide detailed examples of promising applications for these nanostructures [7,11,13] either isolated or in the form of films.

In this paper, we show that it is possible to produce uniform carbon nanofiber films over a large area (several millimeters) without undesirable amorphous carbon by-products by selective heating of metal nanoparticles. Furthermore, we show that pure carbon nanocomposites films can be synthesized easily with the same process. This laser-assisted process is significant since it allows localized surface patterning or direct writing of tailored nanocomposites. The main contribution of this work is the systematic study of the process parameters' effects on the film properties by Raman spectroscopy. This technique was used in the past to assess structural ordering of LCVD produced carbon microfibers [1,14,15].

3.3. Experimental details

3.3.1. The laser CCVD experiment

A 50 nm thick nickel film was sputtered on a 60 μm thick porous alumina substrate with an electron-beam at a rate of 1 $\text{\AA}/\text{s}$ at a base pressure of 5×10^{-5} Pa. The coated substrates were placed in a cylindrical stainless steel cold-wall reactor at an angle or perpendicularly to the laser beam. Ethylene was then introduced into the reactor at a constant pressure of 100 kPa. No gaseous diluents were used. Two quartz windows were mounted on the reactor flanges: one was used as an entry port for the laser beam and the other for in-situ process monitoring. The laser source used was

a Coherent Innova 90 continuous argon ion laser operated at 488 nm in the lowest order mode (TEM_{00}). A lens (focal length of 62.9 mm) placed outside the reactor was used to defocus the beam to a spot size of 4.3 mm. The power density range used was $(0.2-2.1) \times 10^5$ W/m². The catalytic nickel nanoparticles were obtained by laser annealing of the nickel thin film.

3.3.2. Electron microscopy

A Quanta field emission gun environmental scanning electron microscope from FEI (FEG-200) was used to examine the film morphology. The individual nanofibers were studied by transmission electron microscopy. A field emission gun transmission electron microscope (Jeol JEM-2100F) operating at 200 kV with a Gatan Ultrascan 1000 camera was used to obtain bright field images.

3.3.3. Raman spectroscopy

A Renishaw InVia Reflex micro-Raman spectroscope with a $\times 50$ objective lens and a 20 mW argon ion laser (514.5 nm) was used to assess the film structure. The spatial resolution was 1 μ m and the spectral resolution was 2 cm⁻¹. Spectra were taken every 100 μ m at different positions along the film until the whole area was covered. Determination of peak frequencies (ν) and widths (Δ) was done using the Renishaw WIRE 2.0 program. A mix of Gaussian and Lorentzian functions was used for peak fitting. The following

peak fitting parameters were used: D (1355 cm^{-1}), G (1581 cm^{-1}), D' (1620 cm^{-1}), G' (2700 cm^{-1}) and various combination and overtones such as $1083+D$ (2438 cm^{-1}), D'' (2945 cm^{-1}), $2G$ (3176 cm^{-1}), $2D'$ (3244 cm^{-1}) when present.

3.4. Results

3.4.1. Nanofiber film growth

Alumina is an ideal substrate when dealing with localized laser-induced thermal gradient: it has a high melting point, it does not expand severely upon heating and has a low thermal diffusivity. With respect to CCVD growth, no incompatibilities have been reported between nickel and alumina. Nickel does not readily form oxides on Al_2O_3 and SiO_2 surfaces; hence catalyst poisoning can be avoided. The catalytic nickel nanoparticles were obtained by laser annealing of the initial nickel thin film. Film thickness was kept constant for all the substrates at 50 nm and annealing was done at a constant power density. The nanoparticles produced were randomly distributed on the substrate surface and their size can vary between 52-150 nm as can be seen in Fig. 3.1.

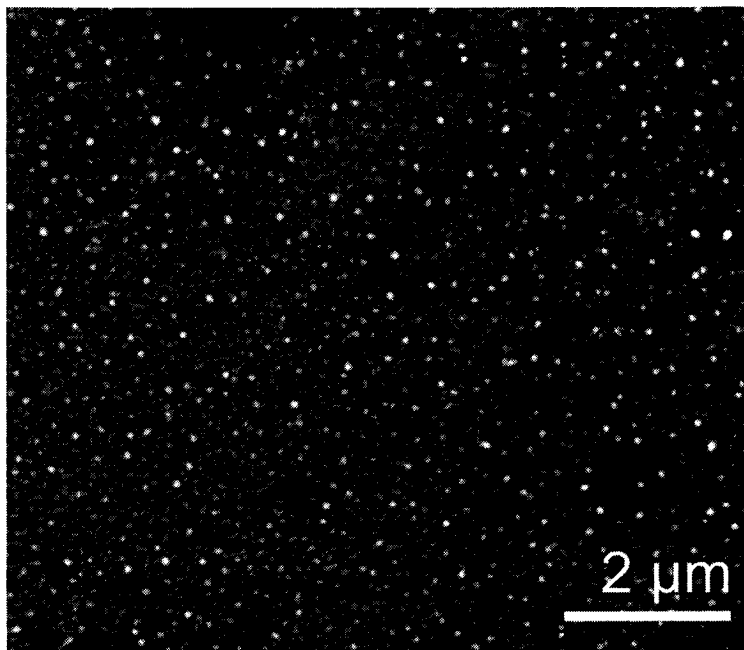


Fig. 3.1. Randomly distributed nickel nanoparticles (bright spots) 52-150 nm in diameter on the surface of the porous alumina substrate obtained after laser annealing of a 50 nm nickel film

Nanofiber film thickness varied between 100-200 nm. The film morphology can be seen in Fig. 3.2. The minimal power density needed to produce nanofibers was 2×10^5 W/m². Power densities below this value produced amorphous carbon soot even after several minutes of irradiation. Several experiments were conducted for different irradiation time ($t_I = 5$ -420 s) with a power density of 2.1×10^5 W/m² at a constant ethylene pressure of 100 kPa.

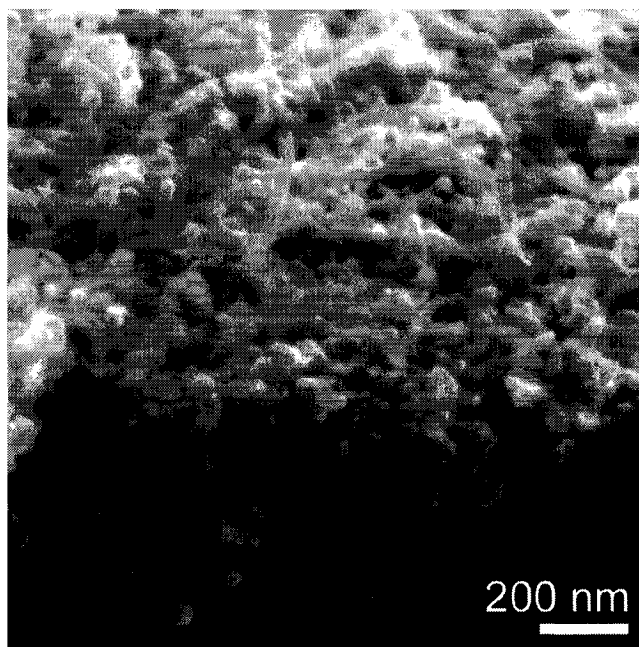


Fig. 3.2. Side view of the alumina substrate cross-section showing the nanofiber film thickness and its morphology

3.4.2. Nanofiber characteristics and structure

The individual fiber diameters vary from 12-47 nm in Fig. 3.3. Most fibers have a vermicular shape but some coiled and straight fibers were also observed. Nickel nanoparticles 15 to 68 nm wide are found at the tip of the fibers. Fiber branching was observed and occurs when large catalysts at the fiber tip generate smaller secondary fibers.

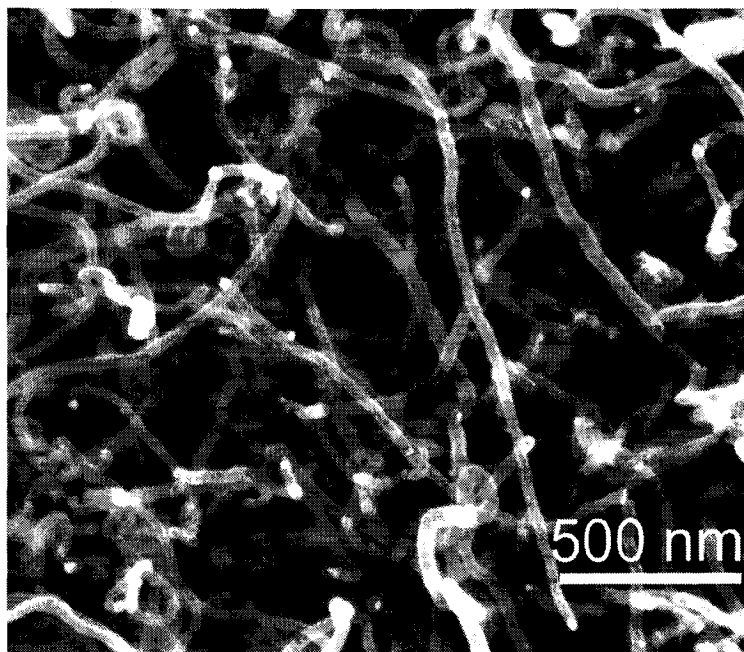


Fig. 3.3. High magnification SEM micrograph ($\times 160\,000$) of the carbon nanofiber film showing the nickel nanoparticles at the fiber tips due to tip-type growth

From transmission electron microscopy images (Figs. 3.4-5), it can be seen that the fibers have a circular cross-section around a central hollow channel. The channel diameters were measured to be between 4-9 nm. From Fig. 3.5, it can be seen that the fiber core has a multi walled structure covered by a thin layer of disordered carbon. This is a typical characteristic for parallel type nanofibers and vapor grown carbon fibers [12,16].

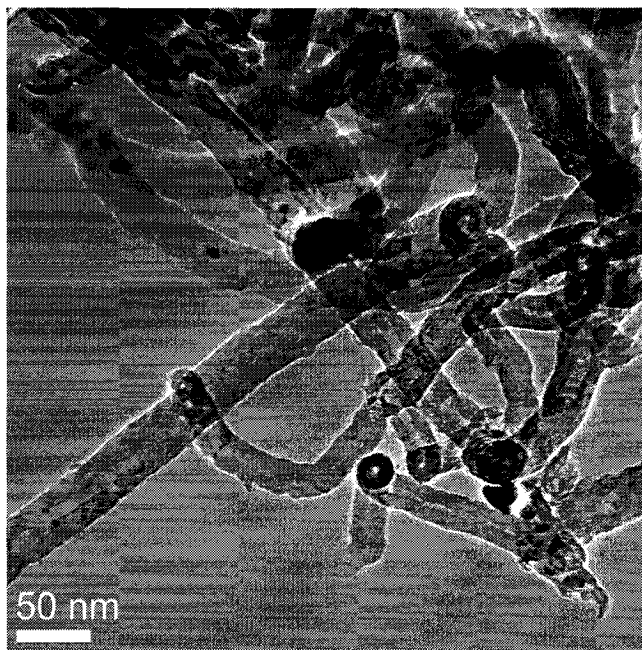


Fig. 3.4. TEM bright field images of hollow nanofibers ($t_I = 5-10$ s) and their circular cross-sections

It has been suggested that some nanofibers begin as nanotube cores which act as substrates for subsequent thickening by secondary deposition of pyrolytic carbon material [12]. The fiber thickening is due to the long reaction times associated with substrate catalyzed processes when compared to other fluidized methods such as the floating catalyst method [12]. Gas diluents that form a reducing atmosphere such as hydrogen are added to the precursor to inhibit the buildup of this overlayer. In this experiment, the disordered overlayer is present due to the fact that a pure carbon feedstock was used. Subsequent overlayer re-ordering would require heat treatment.

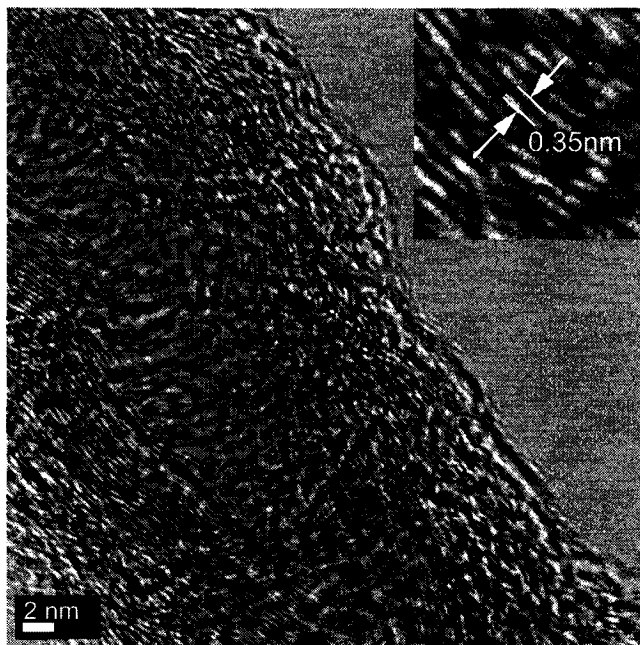


Fig. 3.5. TEM images of the multi walled core typical of parallel type nanofibers with disordered overlayer ($t_I = 5-10$ s). Interlayer spacing measurement is presented in inset

We can see on Fig. 3.5 that the planes are aligned with the fiber axis along several nanometers. The distance between them was measured to be $3.5 \text{ \AA}$ which is close to the (0 0 2) plane spacing of graphite, which is 0.335 nm for single crystal graphite. This d_{002} value is characteristic of carbon nanofibers. Indeed, the interlayer spacing is wider for nanotubes than for nanofibers due to the high degree of curvature of the narrow diameter tubes which appear to prevent perfect three-dimensional stacking of the graphitic layers [17]. Also, it has been observed that for hollow nanofibers the median

interlayer spacing decreases as the tube diameter increases whereas the spacing in multilayer nanotubes does not change as a function of radius in each tube [16].

3.4.3. Growth mechanism and fiber characteristics

The presence of nickel particles at the tip of the fibers implies a tip-type growth mechanism. Baker proposed that the growth mode depends on the interaction between the catalyst and the substrate [18]. Tip-type growth is usually observed with nickel under mild conditions ($< 1000\text{K}$). This metal is known to exhibit a weak interaction with certain substrates such as graphite. Nickel particles undergo a transition from wetting to spreading at a temperature of 1248 K leading to a stronger interaction with the graphite support [13] and base growth is observed. With respect to fiber shape, a continuous growth along one or several directions will produce either straight or vermicular fibers respectively. The fibers are several micrometers in length. Perturbations in the chemistry of the leading face of the catalyst can cause buildup of a carbon overlayer during growth. This overlayer effectively prevents further hydrocarbon decomposition, thus terminating fiber growth [13] and limiting the fiber length.

The fiber diameter is dictated by the thickness of the initial metal film. Film thicknesses below 3 nm tend to produce smaller diameter nanotubes ($\sim 5\text{ nm}$) compared to larger nanofibers ($\sim 40\text{ nm}$) which grow from

thicker catalyst film [10]. In Fig. 3.4, large catalysts (~ 20 nm) are found outside the fibers whereas smaller catalysts (~ 10 nm) are found in the channels. According to Snoeck et al. [19], hollow fibers are obtained at elevated temperatures since carbon nucleation is rapid and will not occur over the entire particle surface. Initial carbon nucleation into graphene layers will begin at the gas/metal interface, at locations where carbon diffusion paths are short (i.e. edges of the particles rather than at the base).

3.4.4. Effects of irradiation time on film morphology

Scanning electron microscopy was used to investigate the change in film morphology for different irradiation times. In Fig. 3.6A, a 5 s irradiation produced a carbon nanofiber film. Individual catalysts can be seen at the tip of each fiber as well as larger catalyst clusters. These clusters indicate that the irradiation time was insufficient to fragment the film into discrete nanoparticles. The nanofibers are short, several of them grew on the same catalyst and film density is reduced. The metal clusters are observed until $t_I = 15$ s. With $t_I = 120$ s, a dense uniform film of vermicular fibers is produced (Fig. 3.6B). At $t_I = 180$ s, aggregates of amorphous carbon become visible. The nanofibers are eventually embedded in a disordered carbon matrix as can be seen in Fig. 3.6C. A carbon nanocomposite is then obtained.

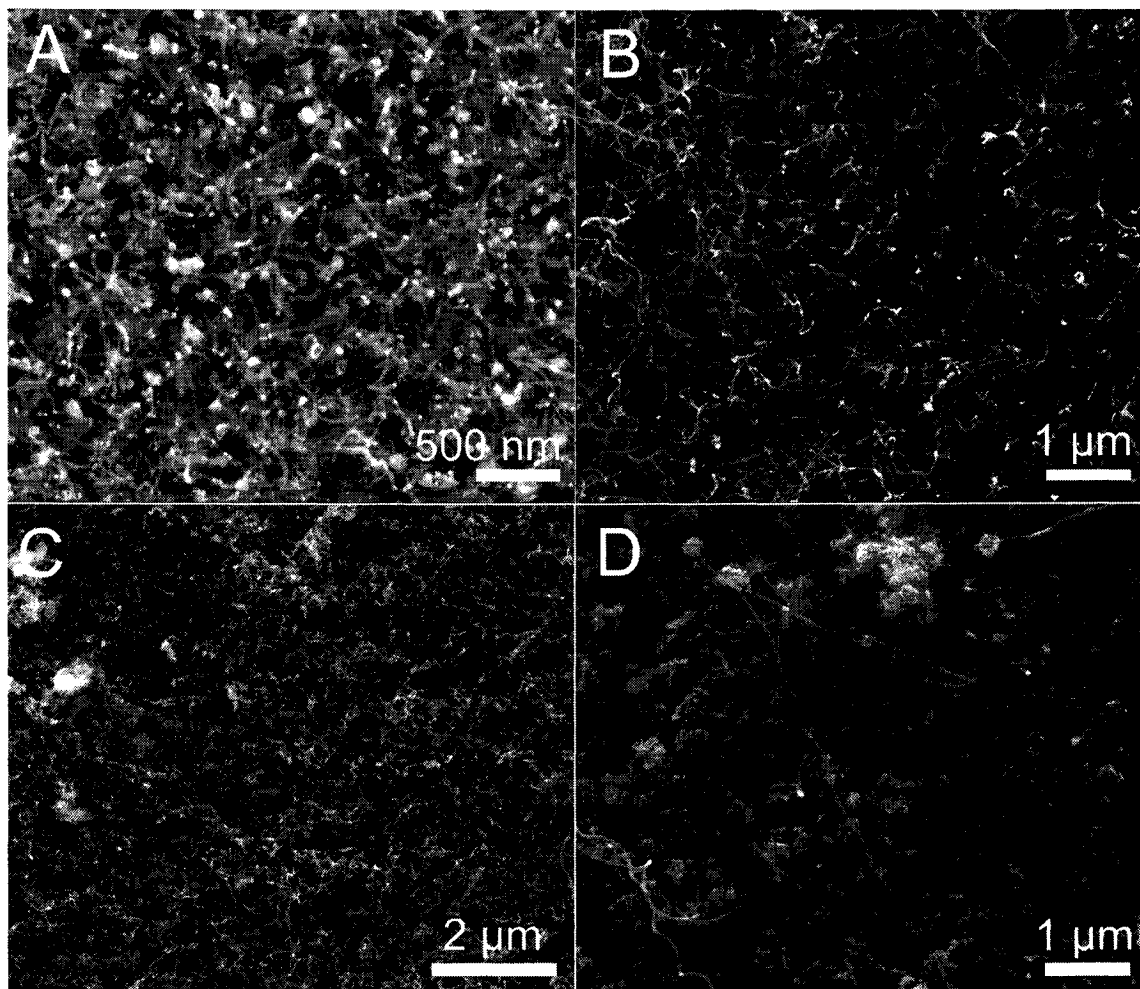


Fig. 3.6. Observed changes in the film morphology as a function of irradiation time: A) 5 s, B) 120 s, C) 180 s, D) 420 s

Longer irradiation times produced a 1 μm thick carbon coating over most of the irradiated area. Some nanofibers were found on the carbon coating, as can be seen in Fig. 3.6D and Fig. 3.7.

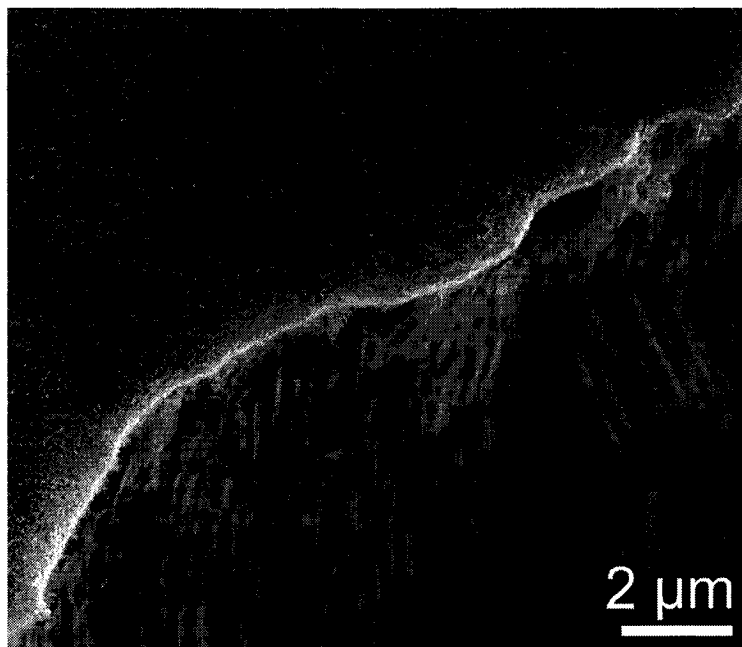


Fig. 3.7. Side view of the alumina substrate cross-section showing the thickness and the morphology of the disordered carbon coating with surface nanofibers

3.4.5. Raman spectra

A typical film spectrum is shown in Fig. 3.8. The D peak ($\nu = 1348 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 88 \text{ cm}^{-1}$) dominates the spectrum. Also, the less intense G peak ($\nu = 1586 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 73 \text{ cm}^{-1}$) is wide and is centered at higher frequencies which indicates in-plane structural disorder. The intensity ratio of the D and G peaks (I_D/I_G) can be calculated and related to the grain size, L_a , according to the Tuinstra-Koenig equation [20]. In this case, a ratio of 1.1 yields a grain size of approximately 4 nm. The second order disorder related features such

as $1083+D$ and D'' ($\nu = 2914 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 186 \text{ cm}^{-1}$) peaks are present. The G' ($\nu = 2700 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 145 \text{ cm}^{-1}$) is wide and is centered at lower frequencies indicating in-plane disorder.

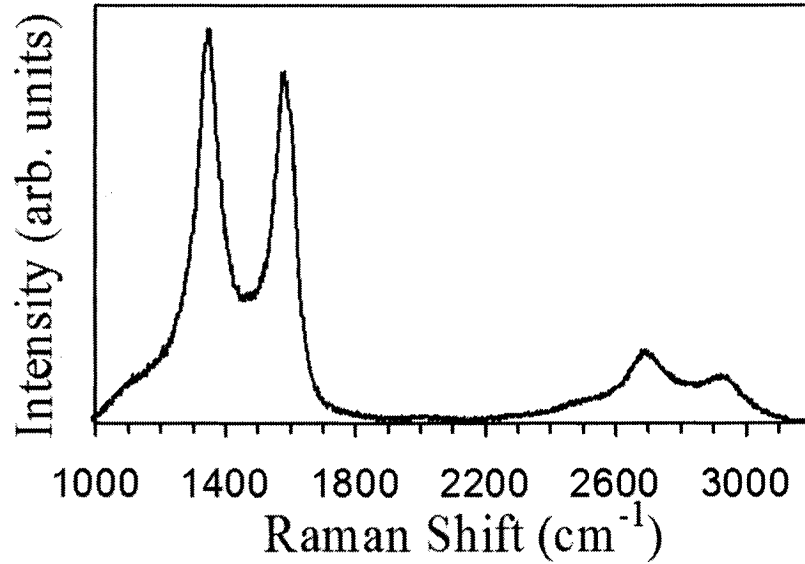


Fig. 3.8. Typical Raman spectrum taken at the center of a nanofiber film showing the 1st and 2nd order characteristic peaks ($t_I = 15 \text{ s}$)

Raman spectroscopy is a surface analysis technique. The typical penetration depth for optically opaque carbon materials is of the order of a few tens of nanometers [21]. Since the film thickness is between 100-200 nm, it is then legitimate to assume that most of the signal originates from the nanofibers. This spectrum is then interpreted as the signal arising from several nanofibers that have a well-graphitized domain over a distance of several nanometers as was observed in section 3.4.2. It is believed that the

strong D peak is a result of the disordered carbon overlayer. This claim is supported by the fact that the D peak intensity was observed to increase as a function of nickel film thickness during the CVD growth of carbon nanotubes [22]. Annealing of thick metal films produces larger nickel nanoparticles which lead to larger nanotubes and nanofibers with thick overlayers, thus explaining the intense D peak.

3.5. Discussion

3.5.1. Reaction kinetics

The synthesis of carbon rather than nanofiber only films can be understood in terms of reaction kinetics and surface temperature. Synthesis of carbon films by LCVD does not require any catalytic activity and is a thermal process. As such, the activation energy is higher compared to the activation energy for nanofiber growth. The measured activation energy for laser-induced pyrolysis of carbon from acetylene is 198 kJ/mol within a temperature range of 1900-2450 K [23]. Assuming nanofibers begin as nanotubes cores, the measured activation energy for nanotubes growth from acetylene with a nickel catalyst is 145 kJ/mol [24]. It is then understood that nanofiber films are obtained at lower temperature and thus, for short irradiation times.

3.5.2. Surface temperature

The laser-induced surface heating problem reduces to the two-dimensional heat conduction problem of thermally thin sheets since the alumina substrates used were very thin ($60\text{ }\mu\text{m}$ thick $\times$ 25 mm wide). The surface temperature was estimated according to the time-dependent approximation developed by Ready [25] taking into account the nickel thin film and surface porosity effects on heat conduction [26]. Maximum temperature is reached at the center of the beam and this value is plotted as a function of irradiation time in Fig. 3.9.

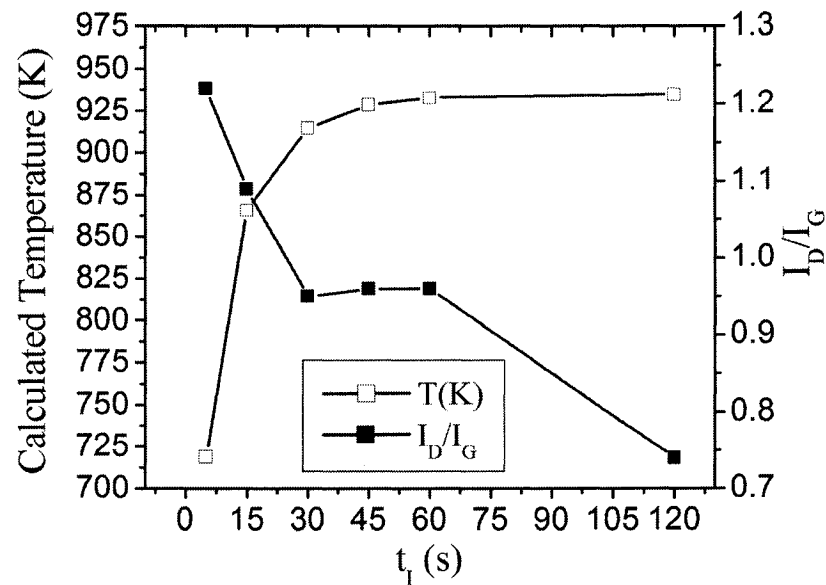


Fig. 3.9. Calculated surface temperature at the beam center and the I_D/I_G ratio vs. irradiation time

Nanofiber growth occurred between 719 K and 936 K, which is the steady state temperature reached after 60 s. At this point, heat loss is balanced by further input. This range is in accordance with the typical 700-1200 K range reported for nanofiber growth [11]. Eventually, heat will accumulate in and around the reaction zone and become sufficient for carbon film formation. Gradual buildup of amorphous carbon at the substrate surface will tend to encapsulate the nickel nanoparticles and will hinder further nanofiber growth.

3.5.3. Film structure and irradiation time

The observed structural changes at the center of the films will now be described. The change is outlined by the evolution of the Raman spectra features such as the G peak position, the G peak width, the I_D/I_G ratio and the grain size L_a as a function of irradiation time. Generally, an increase in graphitization is observed when: the G peak is downshifted from 1600 cm^{-1} to 1581 cm^{-1} , the D peak decreases in intensity and the I_D/I_G decrease from 2 to 0 [27,28].

First, the G peak becomes more defined and its position is downshifted from 1596 cm^{-1} to 1584 cm^{-1} as the irradiation time increases from 5 s to 120 s. The I_D/I_G ratio decreases from 1.22 to 0.74 within this range. Between 120 s and 180 s, the G peak is upshifted from 1584 cm^{-1} to 1590 cm^{-1} , the ratio increases sharply from 0.74 to 1.31, the G' ($\nu = 2686\text{ cm}^{-1}$

, $\Delta = 178 \text{ cm}^{-1}$) becomes wider and is centered at lower frequencies. This indicates an increase in-plane disorder within this range. From 180 s to 420 s, the Raman analysis is inconclusive due to the fact that it not possible to resolve the nanofibers' contribution to the signal. The spectrum obtained is probably the sum of both the fiber and disordered carbon coating due to the limited spatial resolution.

The overall change in structural ordering is best seen when the I_D/I_G ratio is plotted as a function of irradiation time and temperature (Fig. 3.9). The decrease in ratio denotes an increase in grain size from 5 to 120 s at which it reaches a maximum of 6 nm. This would then imply that the level of ordering in the fibers was increased. Nevertheless, there could be amorphous carbon by-products in the film but it is not immediately apparent from the SEM images and the Raman spectra.

It has been observed that nanotubes can change morphology under laser irradiation. Ma et al. have observed that nanotubes are either sintered together or break down into spheroid fullerene structures when the laser power density is of the order of 10^8 W/m^2 [29]. In this study, the power density used was much lower. Therefore, the sudden decrease in grain size from 120 s to 180 s is not attributed to laser-induced damage but rather to the coalescence of amorphous carbon by-products into a carbon coating as seen in Fig. 3.6C.

3.5.4. Controlling the structure of the carbon coating

Carbon nanofibers and nanotubes can be embedded in a matrix to form nanocomposite materials. For example, single walled carbon nanotubes were embedded in a diamond-like carbon matrix deposited by pulsed laser deposition [30]. Similarly, a protective coating could be produced by LCVD in a two-step process wherein the first step involves synthesis of the nanofiber film and the second involves deposition of a coating. The coating's structure could be altered by varying the precursor composition, its pressure, the laser power density and irradiation time.

3.6. Conclusions

Uniform films of carbon nanofibers and nanofiber composite coatings were synthesized from ethylene on nickel coated alumina substrates by laser-assisted catalytic chemical vapor deposition. We define a quality film as a film that is uniform, composed of structurally ordered fibers and is devoid of amorphous carbon by-products. Therefore, based on the different results of this analysis, it can be said that optimal film quality is obtained when the irradiation time is 120 s with a power density of 2.1×10^5 W/m². Prolonged irradiation produces amorphous carbon by-products in the films. These by-products coalesce into a disordered carbon coating over the nanofiber film when irradiation exceeds 120 s. The fact that no reducing

agents were added to the precursor promoted amorphous carbon formation, thus lowering the irradiation time at which nanofiber only films are produced. Nevertheless, controlling the coating's properties could yield interesting nanocomposites. Research is underway to investigate the mechanical performance of the composite coatings with respect to wear resistance and film adhesion.

3.7. References

- [1] C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman, J. Appl. Phys. 95 (2004) 2737.
- [2] K. Williams, J. Maxwell, K. Larsson, M. Boman, Freeform Fabrication of Functional Microsolenoids, Electromagnets and Helical Springs Using High-Pressure Laser Chemical Vapor Deposition, Orlando FL U.S.A., Proc. 12th IEEE Int. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems, 1999, 232.
- [3] F. Rohmund, R.E. Morjan, G. Ledoux, F. Huiskens, R. Alexandrescu, J. Vac. Sci. Technol. B. 20 (2002) 802.
- [4] K. Kwok, W. K. S. Chiu, Carbon 43 (2005) 437.
- [5] R. Alexandrescu, A. Crunteanu, R.E. Morjan, I. Morjan, F. Rohmund, L. K. L. Falk, G. Ledoux, F. Huiskens, Infrared. Phys. Techn. 44 (2003) 43.
- [6] Y. Fujiwara, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Inoue, K. Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 1581.
- [7] A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, M. L. Simpson, J. Appl. Phys. 97 (2005) 041301-1.
- [8] S. Huang, X. Cai, J. Liu, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 5636.
- [9] V. I. Merkulov, A. V. Melechko, M. A. Guillorn, D. H. Lowndes, M. L. Simpson, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 2970.

- [10] S. Hofmann, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Robertson, C. Ducati, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 034308.
- [11] K. P. De Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 42 (2000) 481.
- [12] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar, *Carbon* 33 (1995) 873.
- [13] N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 3233.
- [14] C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman, *Thin Solid Films* 453-454 (2004) 606.
- [15] C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4381.
- [16] M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, In: E. Ōsawa (Ed.), *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers, Great Britain, 2002, p. 83.
- [17] J. Speck, M. Endo, M. S. Dresselhaus, *J. Cryst. Growth* 94 (1989) 834.
- [18] R. T. K. Baker, *Carbon* 27 (1989) 315.
- [19] J. W. Snoeck, G. F. Froment, M. Fowles, *J. Catal.* 169 (1997) 240.
- [20] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126.
- [21] R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis, T. M. Loehr, *Solid State Commun.* 39 (1981) 341.
- [22] M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura, E. Ota, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2477.

- [23] G. Leyendecker, H. Noll, D. Bäuerle, P. Geittner, H. Lydtin, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 157.
- [24] J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker, K. J. Huttinger (Eds.), Carbon Fibers, Filaments and composites, vol. 177, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1989, p. 405.
- [25] J. F. Ready, Effects of High-power Laser Radiation, Academic Press, New York, 1971, p. 85.
- [26] D. A. Nield, A. Bejan, Convection in Porous Media, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1999, p. 1140.
- [27] P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege, Carbon 22 (1984) 375.
- [28] A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 61 (2000) 14095.
- [29] R. Z. Ma, B.Q. Wei, C.L. Xu, J. Liang, D.H. Wu, Carbon 38 (2000) 623.
- [30] H. Schittenhelm, D. B. Geohegan, G. E. Jellison, A. A. Puretzky, M. J. Lance, P. F. Britt, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 2097.

CHAPITRE 4: ARTICLE 2: SELECTIVE AREA SYNTHESIS OF ALIGNED
CARBON NANOFIBERS BY LASER-ASSISTED CATALYTIC CHEMICAL
VAPOR DEPOSITION

Diamond and Related Materials, accepted 21st December 2006, available
online doi: 10.1016/j.diamond.2006.12.055.

Rémi Longtin^{1*}, Louis-Philippe Carignan², Christian Fauteux¹, Daniel
Therriault¹, Joseph Pegna³

1. Micro- and nanofabrication laboratory by direct-write, Department of
Mechanical Engineering. 2. Magneto-electronics laboratory, Department of
Engineering Physics. 3. Department of Mechanical Engineering. École
Polytechnique de Montréal. Box 6079, Station A, Montréal, PQ H3C 3A7,
Canada. *Corresponding author: remi.longtin@polymtl.ca, fax: (1)-(514)-340-
5282, tel: (1)-(514) 340-4711

Keywords: Nanofibers, Chemical vapor deposition, Catalytic processes, High
resolution electron microscopy

4.1. Abstract

Arrays of freestanding bamboo-type carbon nanofibers were grown on the surface of a porous alumina substrate by laser-assisted catalytic chemical vapor deposition. A continuous wave argon ion laser operated at a wavelength of 488 nm was used to thermally decompose pure ethylene over nickel catalysts. Two different catalyst preparation methods were used and are compared with respect to the synthesis of aligned nanofibers. First, a thin nickel film (50 nm) was evaporated on the substrate and was subsequently laser annealed into nanoparticles. This preparation produced non-aligned nanofiber films. Second, a 50 nm thick catalyst layer was electrochemically deposited within the pores of an alumina substrate. This preparation produced an array of vertically aligned nanofibers. A growth rate dependence on radial position within the irradiated area was observed. Average linear growth rates ranging from 554 nm/s to 25 $\mu\text{m/s}$ are reported. The nanofibers were examined by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. Fiber texture and nanotexture were determined by lattice fringe analysis from high resolution transmission electron microscopy images. The alignment mechanism is also discussed.

4.2. Introduction

Carbon nanofibers are cylindrical crystalline nanostructures composed of various arrangements of graphene sheets. The crystalline structure can be qualitatively defined by the angle θ formed by the surface of the graphene sheet and the fiber axis. When $\theta = 0$, one or more graphene sheets form cylinders along the entire length of the structure: this is referred to as a carbon nanotube [132]. Nanofibers having $\theta > 0$ are said to have a herringbone structure. More importantly, nanofibers differ from nanotubes with respect to the range over which crystalline ordering occurs. Nanofibers are larger structures typically several tens of nanometers wide and are characterized by a multitude of short well-crystallized domains. Nanotubes have single crystal domains throughout their entire length oriented along the tube axis. Nonetheless, ordered nanofibers retain their usefulness since their properties are similar to those of nanotubes. Of particular interest is the integration of these nanostructures as functional components in electronic devices. Vertically aligned nanofibers and nanotubes have been successfully used as field-emission electron sources [133], electrochemical probes [134] and electrodes for biosensing applications [135]. Towards this end, deterministic synthesis which implies a precise control of position, alignment, dimension and structure must be achieved before they can be implemented as functional components.

Area selective synthesis of carbon nanostructures by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD) or by thermal CVD processes rely on catalyst patterning to define growth locations. Several patterning techniques are available depending on the resolution requirements. Electron beam lithography offers the best lateral resolution which is usually several tens of nanometers. This technique requires substrate planarity and its serial nature make it a high cost low output method [136]. It remains useful for the catalytic synthesis of isolated carbon nanofibers at the nanometer scale. For instance, electron beam lithography was used to pattern 50 nm wide nickel dots directly on metallic electrodes subsequently used to grow an array of freestanding carbon nanofibers by PE-CVD [137]. Nanocontact printing of metal colloids is a low-cost large area patterning technique with specific high resolution attributes [136]. This technique was successfully applied for the growth of uniform carbon nanofiber lines over a printed cobalt catalyst pattern by PE-CVD [138]. The difficulties when using this technique reside in the development of a high purity metal colloid of sufficient concentration that can ensure accurate pattern reproduction and in the precise fabrication of a nanocontact stamp on which the colloid is placed.

Different strategies are employed to control fiber alignment. Arrays of vertically aligned nanotubes were synthesized within porous alumina templates [139]. The alignment was achieved by a confined growth within

the pores. Subsequent chemical etching of the template produced arrays of vertically arranged nanotubes. Alignment can also be achieved using external electromagnetic forces. For example, during PE-CVD the applied electric field is perpendicular to the substrate surface and exerts an electrostatic force on the growing nanofibers. Interplay between the tensile and compressive stresses at the catalyst/nanofiber interface enables vertical alignment [140]. The absence of external forces in conventional thermal CVD processes renders nanofiber alignment near to impossible.

Laser-assisted catalytic chemical vapor deposition (LCCVD) is a process in which a laser beam is used to initiate and maintain a catalytic chemical deposition process directly from the gas phase. Selective area synthesis is achieved by irradiating a given area with the laser, thus confining growth to the heated region. The process is flexible since it can accommodate a wide range of surface areas by either expanding or focusing the laser beam. This process is especially promising for the highly localized synthesis of carbon nanotubes and nanofibers on multi-level electronic devices. In fact, the synthesis of singlewall carbon nanotubes on metal electrodes, several tens of micrometers wide resting on a multilayered substrate, was achieved by laser-assisted CVD [141].

Although laser-assisted synthesis of multiwall and singlewall nanotube films [142-145] is reported in the literature, this work represents

the first successful selective area synthesis of arrays of vertically aligned nanofibers by a laser-assisted CCVD technique. Two different catalyst preparation methods were used and are compared with respect to the synthesis of aligned nanofibers. Vertical fiber arrays were only synthesized when the nickel catalyst was confined to substrate pores. The alignment was achieved by spatial competition favoring normal direction growth. Estimates of the synthesis temperatures were calculated using a time-dependent solution to the heat equation and were compared to measured values obtained from a fast response thermocouple. The study of the process parameter dependencies and the material characterization presented in this work constitute the first step towards achieving laser-assisted deterministic synthesis of nanofiber arrays on the micrometer scale.

4.3. Experimental

4.3.1. Catalyst preparation

4.3.1.1. Nanoparticles from a thin metal film

Thin porous alumina membranes (Anodisc from Whatman, 60 μm thick $\times$ 25.4 mm wide) with a nominal pore diameter of 200 nm and a pore density of $10^9/\text{cm}^2$ served as substrates. Catalytic nickel nanoparticles were obtained by laser annealing the 50 nm thick nickel film. The initial film was sputtered on the surface of the substrate with an electron beam at a rate of 1

Å/s at a base pressure of 5×10^{-8} kPa. The nanoparticles produced were randomly distributed on the substrate surface and their approximate diameters varied between 20-50 nm as measured by scanning electron microscopy after irradiation.

4.3.1.2. Catalyst confinement by electrochemical deposition

A 6 nm thick titanium layer followed by a 800 nm thick gold layer were evaporated on one side of the alumina substrate with an electron beam evaporator. Layer thickness was measured in-situ in the deposition chamber with an oscillating quartz crystal. The Ti layer was deposited to promote gold layer adhesion with the substrate whereas the gold layer served as the cathode for the electrodeposition. By previously measuring the deposition time and the contact area between the substrate and the electrolytic solution, it is possible to estimate the deposition efficiency using Faraday's law. In this case, the thickness of the nickel layer was controlled by varying the deposition time for a known efficiency of 0.235.

The nickel catalyst was electrochemically deposited using a 0.2 M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 0.5 M H_3BO_3 electrolytic bath solution at a pH of 3.5 at room temperature. A pulsed-current electrodeposition (square on/off pulses) with time t_{on} and t_{off} periods of 12 ms and 392 ms respectively was carried out for a total time of 4 minutes. The duty cycle, $\gamma = t_{\text{on}}/(t_{\text{on}} + t_{\text{off}})$, was kept low in order to homogeneously fill the pores. The peak current density was

kept constant at 100 mA/cm² using an EG&G Princeton Applied Research galvanostat/potentiostat. The growth orientation of the nickel catalyst depends on electrolyte temperature [146,147] and pore size [148]. It is expected to be oriented along the [111] direction according to the deposition conditions.

4.3.2. Nanofiber synthesis

The substrates were placed in a cylindrical stainless steel cold-wall reactor perpendicularly to the laser beam. The reactor was pumped down to 10 kPa with a centrifugal vacuum pump. Undiluted research grade high purity ethylene (99.5% pure, Air Liquide) was used as precursor and maintained at a constant pressure of 100 kPa. Two quartz windows were mounted on the reactor flanges: one was used as a laser entry port and the other for in-situ process monitoring. The laser source used was an unfocused Coherent Innova 90 continuous wave argon ion laser operated at 488 nm in the TEM₀₀ mode. Power densities between 2.10-2.44×10⁵ W/m² were used.

Tip-type growth was observed for both catalyst preparation methods and is favored for the nickel/alumina system as nickel exhibits a weak spreading interaction with the substrate [149]. The different steps involved in the laser-assisted CCVD experiment are presented schematically in Fig. 4.1.

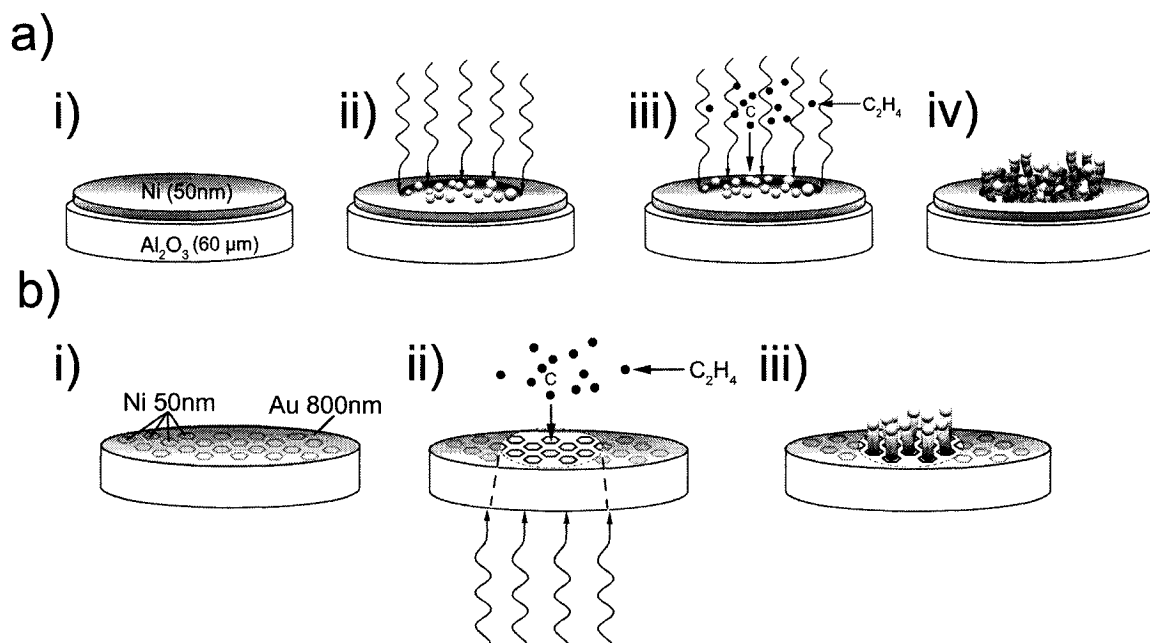


Fig. 4.1. Schematic representation of the different steps during laser-assisted synthesis of: a) a non-aligned nanofiber film over nickel nanoparticles by direct surface irradiation, b) an array of freestanding nanofibers from a confined catalyst by indirect irradiation

In step a-i) the porous alumina substrate is coated with a 50 nm thick nickel film; a-ii) the nickel film is annealed locally into nanoparticles by a laser beam of energy $h\nu$; a-iii) the nanoparticles are further heated by direct laser irradiation in the presence of pyrolysed ethylene. Catalytic nanofiber growth will begin; a-iv) a film of non-aligned nanofibers is obtained.

In step b-i) the 50 nm catalyst is confined to the pores by electrochemical deposition and is covered by a gold layer; b-ii) the catalyst is heated indirectly by irradiating the rear alumina surface. Bulk alumina has a low optical normal incidence reflectance compared to bulk gold at a wavelength of 488nm [150]. Improved photon absorption (above 90%) also results from the fact that the pore diameter d is comparable to the wavelength $\lambda = \nu^{-1}$, such that $d/\lambda = 0.4$. As heat conducts through the alumina substrate, the gold layer can melt and recede to the periphery of the irradiated area. Thermal expansion can also lead to gold layer detachment. Fiber growth will only occur when the confined nickel layer is exposed to the pyrolysed gas. Fiber alignment is achieved through normal direction growth. In step b-iii) an array of vertically aligned nanofibers is obtained.

Six laser-assisted CCVD experiments were carried out per substrate at different irradiation times (t_i) ranging from 750 ms to 5 s at a constant pressure. A total of 11 substrates were used. The deposits were all very similar in appearance. Surface morphologies and fiber characteristics were examined by scanning electron microscopy.

4.3.3. Electron microscopy

A Quanta FEG-200 environmental scanning electron microscope (SEM) from FEI was used to examine the synthesis region morphology. A transmission electron microscope (Jeol JEM-2100F FEG-TEM) operated at

200 kV with a Gatan Ultrascan 1000 TEM camera was used to obtain bright field images and to record electron diffraction patterns of as-grown individual nanofibers. The fibers were directly transferred on a 400 mesh copper grid by gently rubbing it against the deposit area. Digital image processing for the lattice fringe analysis was performed using the Image-Pro v.5 software by MediaCybernetics.

4.3.4. Raman spectroscopy

A Renishaw InVia Reflex micro-Raman spectroscope with a $\times 50$ objective lens and a 5 mW argon ion laser operated at 514.5 nm was used for the Raman analysis. The spatial resolution was 1 μm and the spectral resolution was 2 cm^{-1} . Spectra were taken at the center of the synthesis regions. The spectral analysis was done using the Renishaw WIRE 2.0 program. A mix of Gaussian and Lorentzian functions with the following positions were used for the peak fitting : D ($\sim 1355 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1581 \text{ cm}^{-1}$), D' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$), G' ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) as well as combinations and overtones such as $1083+D$ ($\sim 2438 \text{ cm}^{-1}$), D'' (2945 cm^{-1}), $2G$ (3176 cm^{-1}), $2D'$ (3244 cm^{-1}) when present according to [151].

4.3.5. Temperature estimation and measurement

The substrate surface temperatures were estimated according to a time-dependent solution to the heat equation (Section 4.4.6.1.). Temperature

measurements over time were obtained from a fast-response unsheathed fine gauge K-type thermocouple in air with a spherical beaded junction (4.2 mm diameter, 90%Ni-10%Cr alloy). The thermocouple was connected to a NI-SCB-68 analog connector block with built-in cold junction compensator and interfaced with a LABVIEW data acquisition system by means of a NI-6024E multi-function DAQ card. The sampling rate was 100 ms.

4.4. Results and discussion

4.4.1. Nanofiber films by direct surface irradiation

Laser annealed thin metal films tends to produce randomly distributed nanoparticles on the substrate surface. A 200 nm thick nanofiber film was synthesized on a 3 mm wide circular region by laser-assisted CCVD with an irradiation time of 5 s at a power density of 2.1×10^5 W/m² (Fig. 4.2a). There is no preferred orientation and the fiber diameters vary between 15 to 45 nm.

In such a situation, deterministic synthesis can only be achieved by a precise control of nanoparticle size and location on the substrate surface. Particle size depends primarily on initial film thickness and annealing temperature [152]. As the temperature is increased, the mean particle diameter value decreases as larger diameter islands fragment into smaller secondary islands [153]. At high temperatures, it is possible to evaporate the

film leaving a distribution of smaller diameter nanoparticles formed as the last of the film boils on the substrate surface [153].

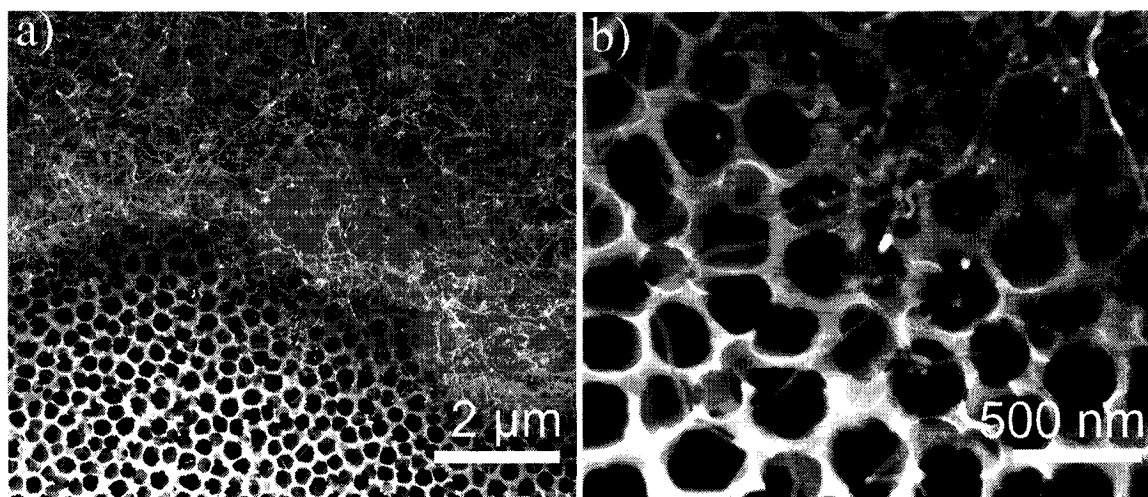


Fig. 4.2. a) SEM image of a film of non-aligned nanofibers on the alumina substrate, b) higher magnification image of the film edge showing the laser-induced pore damage observed for direct surface irradiation

Control over the particle's precise location is particularly difficult without patterning and was not achieved with this method. In addition, direct surface irradiation slightly damaged the pore structure as is observable in Fig. 4.2b. The pores tend to open up and merge with neighboring cavities. A detailed structural analysis of these nanofibers is available in [154].

4.4.2. Nanofiber arrays by indirect surface irradiation

Freestanding nanofibers were successfully obtained from the confined catalyst on a circular region approximately 1.5 mm in diameter. As was described in section 4.3.2., the thermal energy is mainly provided by conduction through the substrate. Only the central portion of the Gaussian distribution is effective for heating, thus reducing the growth area when compared to direct surface irradiation. Dense nanofiber coverage is observed over several hundred square micrometers as can be seen in Fig. 4.3a.

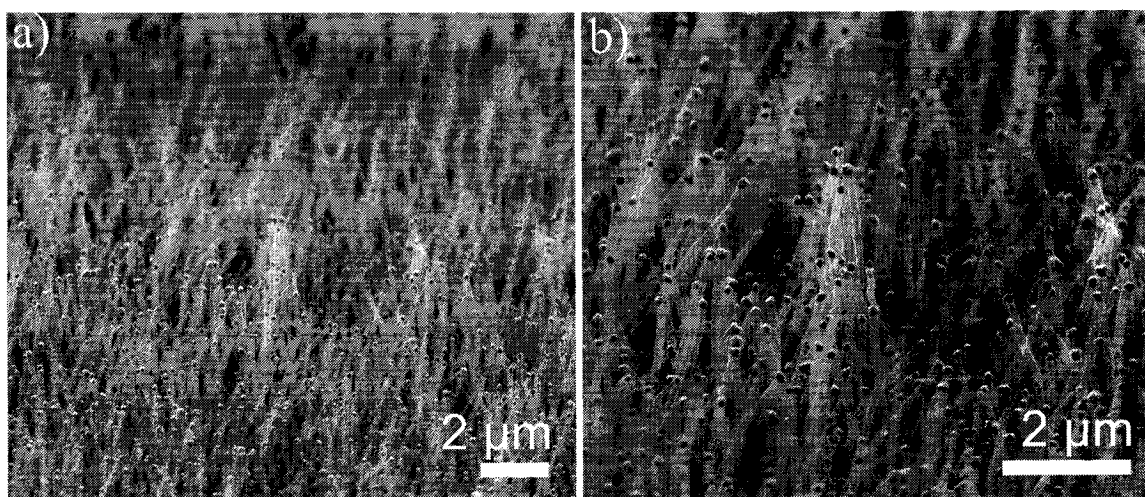


Fig. 4.3. a) SEM image of an array of aligned nanofibers ($t_i = 2.5$ s), b) higher magnification image showing the catalytic particles at the fiber tips suggesting tip-type growth

The measured fiber diameters from SEM images varied between 100-170 nm. The catalytic particles are present at the fiber tips suggesting tip-type growth (Fig. 4.3b). The patterned catalyst has a maximum diameter of 200 nm and constitutes the upper limit on the fiber diameter. The nanofibers are smaller than the nominal pore size. The lower limit on nanofiber diameter was measured to be 110 nm. Two factors may explain the synthesis of nanofibers having diameters inferior to the patterned catalyst diameter. First, fibers may grow from larger catalysts due to uneven heating of the adsorption surface. Second, partial surface coverage by a carbon overlayer will reduce the growth area, thus limiting fiber diameter. The latter is more probable when using an undiluted carbon precursor.

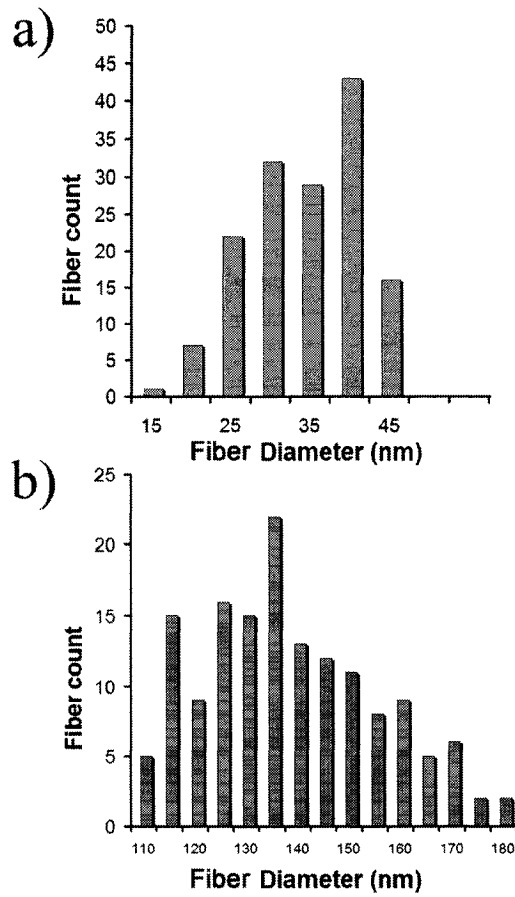


Fig. 4.4. Nanofiber diameter distributions based on SEM measurements for: a) nanofiber films, $t_i = 5$ s ($N = 150$, $\langle D \rangle = 32$ nm, $\sigma = 7.32$), b) vertical fiber array, $t_i = 2.5$ s ($N = 150$, $\langle D \rangle = 136$ nm, $\sigma = 17.06$)

For comparison purposes, the SEM measured nanofiber diameter distributions for both preparation methods are presented in Fig. 4.4. In the case of the non-aligned films (Fig. 4.4a.), the average diameter value is $\langle D \rangle = 32$ nm with a standard deviation of $\sigma = 7.32$ for $N = 150$ measurements. In the case of vertical fiber arrays (Fig 4.b.), values of $\langle D \rangle = 136$ nm and $\sigma = 17.06$ were calculated for $N = 150$ measurements. These statistics indicate

that a better control over fiber diameter was achieved with the nanoparticles, yet there is no control over alignment.

A high density of long fibers (several tens of micrometers long) was observed in the center whereas shorter isolated fibers were found at the edge of the irradiated region. The growth rate is dependent on temperature and on the catalyst diameter. The growth rate usually increases with an increase in temperature as more reactants are available from the decomposition of the precursor gas. Based on several SEM observations, the catalyst and fiber diameter distributions at the edge are similar to those found at the center. For example, the average fiber diameter for an array produced with $t_i = 2.5$ s was 132 nm in the edge region ($N = 80$, $\sigma = 18.16$). The fiber length is a function of position within the laser spot; hence it is due to the temperature distribution induced by laser's Gaussian intensity distribution. An estimate of the growth rate can be obtained by dividing the average nanofiber length by the irradiation time. An average linear growth rate of 4.5 $\mu\text{m/s}$ and 25 $\mu\text{m/s}$ were calculated at the edge and at the center respectively. These values are extremely high compared to the typical 10 nm/s reported during nanotube and nanofiber synthesis by PE-CVD [152] and 90 nm/s when using thermal CCVD [155]. The pressure of the undiluted ethylene used here is two orders of magnitude higher than what is used in PE-CVD processes. The

abundance of carbon reactants increases the fiber growth rate for a given temperature.

No specific correlation between nanofiber diameter and linear growth rate was established. Isolated fibers were found in the outermost regions of the irradiated area as can be seen in Fig. 4.5.

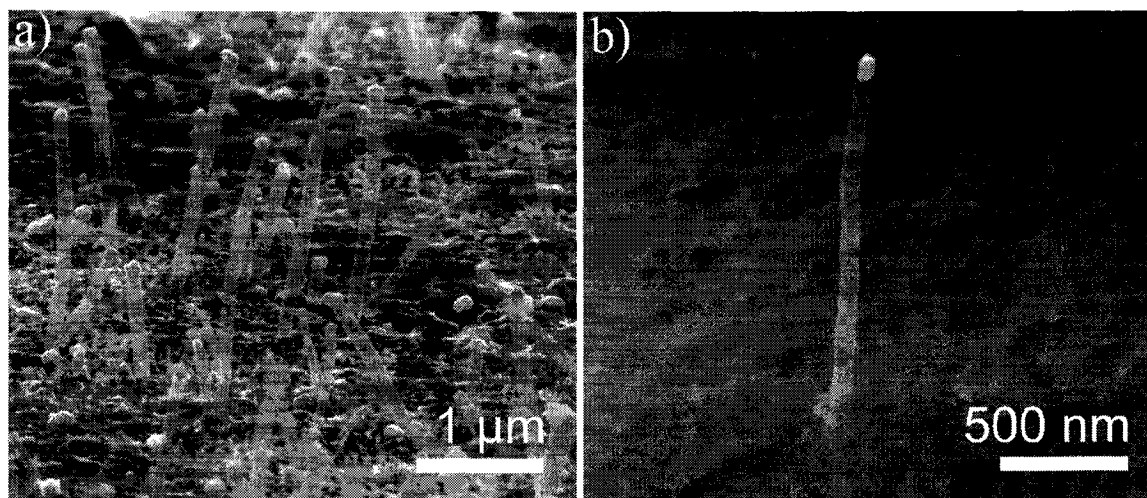


Fig. 4.5. SEM image of freestanding isolated nanofibers near the edge of the irradiated region, a) 0.5 mm away from beam center ($t_i = 2.5$ s), b) 0.65 mm away from beam center ($t_i = 0.75$ s)

Again, the edge fibers examined were very similar in diameter to those found in the center but were substantially shorter. For example, the fibers presented in Fig. 4.5a grew at an average linear growth rate of 554 nm/s whereas the one presented in Fig. 4.5b grew at 832 nm/s. The apparent fiber density is also reduced in this region.

4.4.3. Growth mechanism and alignment

During tip-type growth, the nanofibers form from the precipitation of carbon into graphene planes at the catalyst/support interface. The rate of adsorption and decomposition of hydrocarbons depends on the catalyst's crystallographic orientation. The (110) and (100) facets of nickel are more active for dissociation while the (111) planes epitaxially grow graphite [156]. In the absence of strong external forces, variations in the diffusion/precipitation rates can lead to preferential growth along a direction that is not necessarily perpendicular to the substrate. Nevertheless, the alignment obtained during growth is explained by spatial competition favoring normal or near-normal growth directions [157]. Several fibers were observed to have grown at an angle with respect to the substrate surface as a result of variations in the initial diffusion and precipitation rates. A large spacing between neighboring fibers promotes angled growth by limiting the spatial competition effect. The angle between the substrate surface and the fiber axis can range from 50° to 90° as was measured in Fig. 4.5a.

4.4.4. Transmission electron microscopy analysis

A TEM image of the bamboo-type nanofibers is shown in Fig. 4.6. The diffraction pattern, presented as an inset, was taken in an area containing

several nanofibers in the center of Fig. 4.6. The polycrystalline diffraction pattern has been indexed and all the major graphite planes are present.

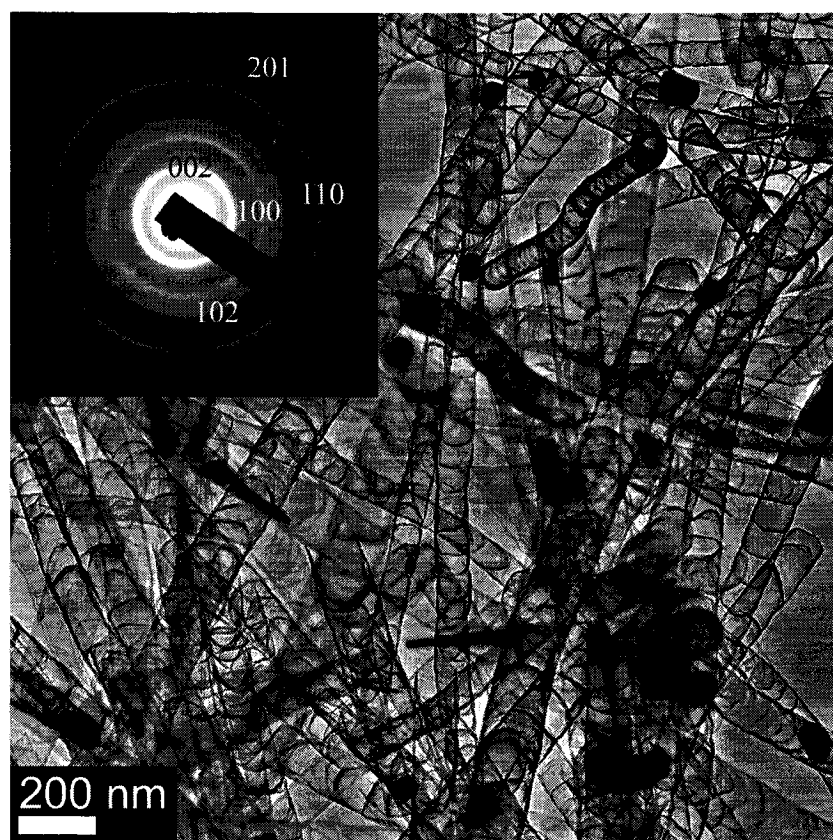


Fig. 4.6. TEM image showing the diffraction region containing several bamboo-type nanofibers ($t_i = 2.5$ s). Indexed diffraction pattern provided as inset

These high magnification images allow a more accurate measurement of diameter. The average value of 120 nm is in accordance with previous

observations but the SEM measurements are considered to be more representative of the fiber dimensions at specific locations on the substrate.

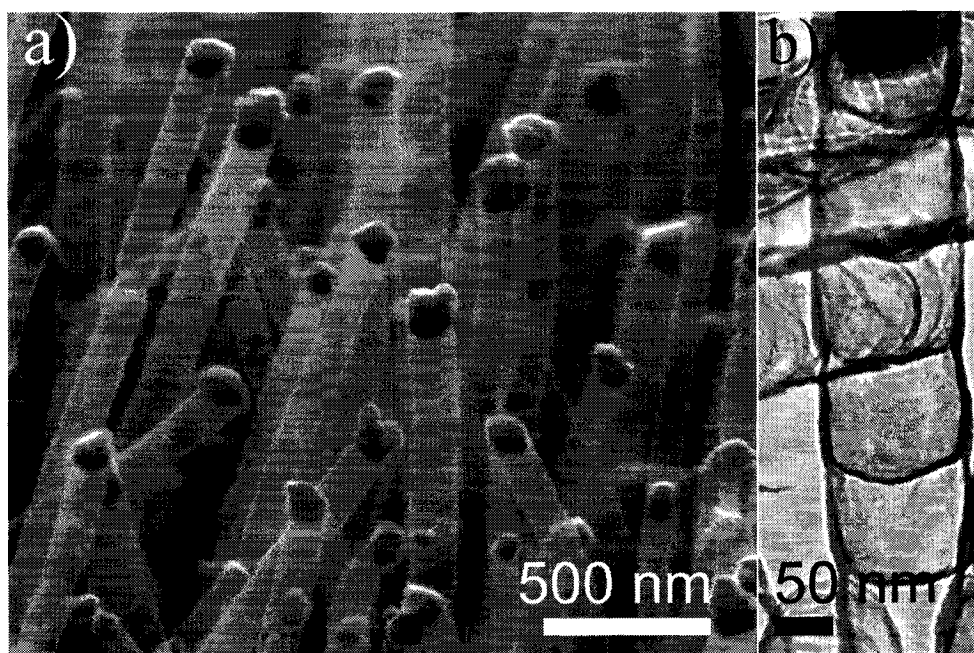


Fig. 4.7. a) Visible diameter variation at the fiber surface ($t_i = 2.5$ s), b) pulsed growth leading to hollow segments typical of bamboo-type nanofibers ($t_i = 2.5$ s)

It is generally understood that the rate limiting step in nanofiber synthesis is the diffusion of carbon through the catalyst particle. In a situation where an excessive amount of carbon atoms are present, nanofiber growth will terminate unless continuous and rapid diffusion clears the leading particle's face avoiding catalyst poisoning. Here, the carbon diffusion

was not continuous leading to a pulsed growth. This translates into periodic variations of diameter as can be seen in Fig. 4.7a. The bamboo-type nanofibers are composed of hollow segments several tens of nanometers long delimited by curved stacking of graphene sheets (Fig. 4.7b). These stacks were formed by carbon precipitation on the rear face of the particle as it moved forward during growth.

Fiber texture (internal structure), which is related to graphene sheet orientation can be seen in Fig. 4.8.

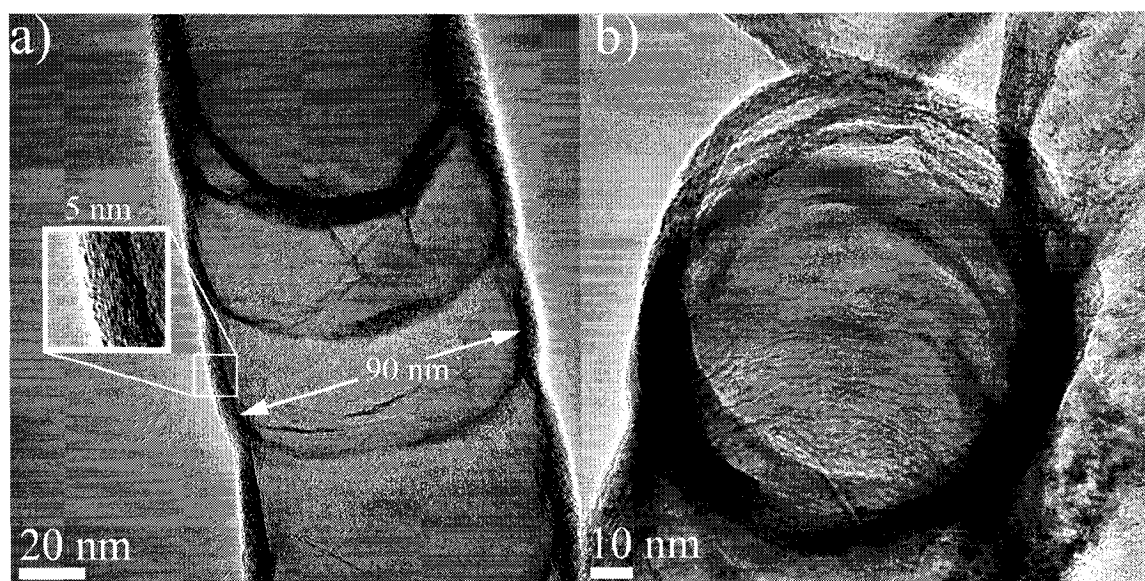


Fig. 4.8. a) Bamboo-type texture with hollow segments (magnification of 5 nm thick wall shown as inset), b) fiber circular cross-section

Overall, the fibers have a circular cross-section (Fig. 4.8b) with a wall thickness of a few nanometers. The fiber shown in Fig. 4.8a has a wall

thickness of 5 nm and an inner cavity that is 90 nm wide. Dividing the graphene stack width by the number of visible lattice fringes (magnification shown as Fig. inset) gives an approximate interfringe distance of 0.35 nm. The multi-walled texture is similar to the bamboo-type texture reported for nanotubes. The fiber cavity does not extend uniformly along the entire length of the fiber. Thus, crystalline ordering is over several nanometers only. Nanotexture, which is related to graphene perfection, is quantified by several parameters obtained from high resolution transmission electron microscopy images. A lattice fringe analysis of the thick graphene stack in the upper region of the nanofiber shown in Fig. 4.9 is provided.

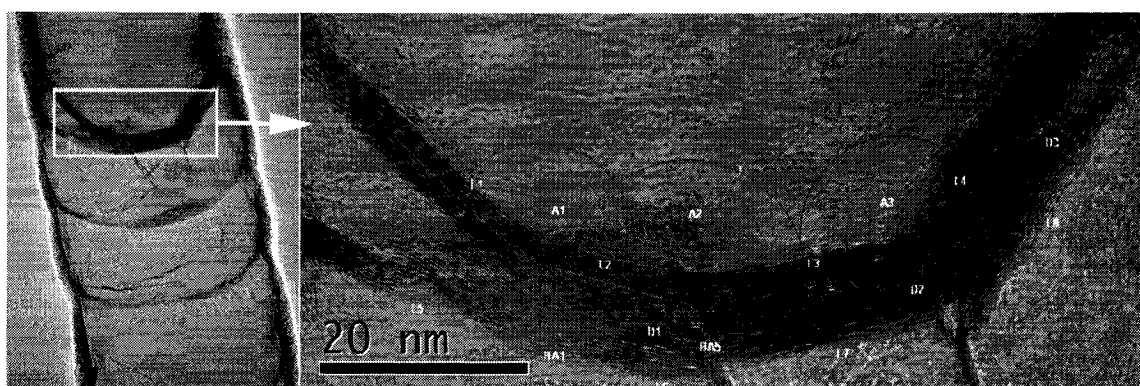


Fig. 4.9. Nanotexture analysis of the compartmental structure, right: magnification of the analysis region with visible lattice fringes and labeled lattice parameters

A magnification of the analysis region is shown with the different labeled parameters used to describe nanotexture. The average length of

perfect graphene sheets was measured to be 15 nm from the $L1-L8$ measurements. These distances are more or less related to the grain size value L_a obtained from x-ray diffraction found in the literature [158]. These short coherent regions form an average angle of 150° as indicated by the $A1-A3$ measurements. The length of distorted but continuous graphene sheets within a stack along the basal plane was measured to be 80 nm. The approximate interfringe spacing was measured to be 0.37 nm by dividing the stack thicknesses $D1-D3$ by the number of layers present within the stack. The average distortion angles, defined by the arc paths $BA1$ and $BA5$, are used to describe graphene curvature and were measured to be 45° .

These parameter values indicate a slightly disordered structure. In perfect single crystal graphite, the d_{002} interplanar spacing is 0.335 nm, the average distortion angle is zero and the continuous graphene sheets extends throughout the crystalline domain [159]. Consequently, the fringe analysis indicates that pulsed growth at high rates leads to bamboo-type textured nanofibers having shorter oriented graphitic domain.

4.4.5. Raman spectroscopy

Raman spectroscopy is very sensitive to sp^2 bonding in carbon materials. Tracking the subtle changes in the spectral features such as peak width and peak frequency provides insight on the material's structural order. Recently, this technique was successfully used to assess the structural changes induced after heat treatment of carbon microfibers synthesized by laser-assisted chemical vapor deposition [160]. The Raman spectra from the aligned nanofiber arrays are compared in Fig. 4.10.

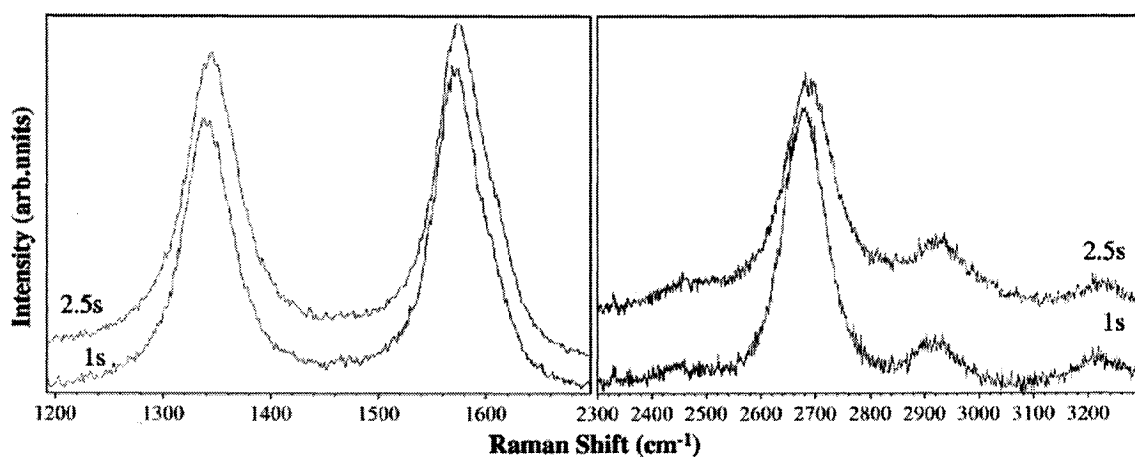


Fig. 4.10. Comparison of the first and second order Raman peaks obtained from the aligned nanofiber arrays for different irradiation times

Strong D peaks are present in both spectra and are centered at 1345 cm^{-1} . The G peaks are downshifted from 1580 cm^{-1} to 1573 cm^{-1} for $t_i = 1\text{ s}$ and to 1576 cm^{-1} for $t_i = 2.5\text{ s}$. Both have G peak widths of 50 cm^{-1} . Both spectra suggest a similar degree of ordering. However, from the well defined second order features ($2400\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$), the 1 s sample shows a slight improvement in graphitization. Its G' width is 93 cm^{-1} compared to a width of 106 cm^{-1} for $t_i = 2.5\text{ s}$. More importantly, the intensity ratio of the D to G peak (I_D/I_G) is smaller and it is used to obtain the crystal size L_a [161] of 5.3 nm compared to 4.8 nm for $t_i = 2.5\text{ s}$. Thus, the Raman signal arises from several nanofibers present in the probed area that have well-graphitized domains over a distance of several nanometers.

4.4.6. Synthesis temperature

Nanofiber growth by thermal CVD typically occurs between $700\text{-}1200\text{ K}$ [162]. Fiber growth requires the initial formation of a metastable metal carbide on the catalyst surface. The temperature needed for iron, cobalt and nickel carbide formation is 620 K [155]. Recent advances in CVD techniques have been lowering the minimal nanofiber and nanotube synthesis temperature. For example, patterns of vertically aligned carbon nanotubes were grown at temperatures as low as 393 K using acetylene and nickel as catalyst by PE-CVD [163,164]. Likewise, radio-frequency PE-CVD has enabled the synthesis of carbon nanofibers at room temperature from

methane with a nickel catalyst [165]. The synthesis of carbon nanostructures at temperatures below the catalyst melting point suggest that growth is governed by surface diffusion and does not require catalyst liquefaction [166].

4.4.6.1. Surface temperature calculation

The laser-induced surface heating problem reduces to the two-dimensional heat conduction problem of thermally thin sheets. The thermally thin sheet condition, which implies that the back surface reaches the approximate temperature of the irradiated surface, holds if $h^2/4kt \ll 1$ where h is the thickness, k is the thermal diffusivity and t is the time scale of interest. Under this condition, the temperature of the substrate can be considered to be approximately uniform throughout its thickness. For the porous alumina substrate, this condition is satisfied after 1.125×10^{-3} s. Thus, the thin sheet condition allows one to deduce the growth surface temperature from the irradiated backside surface temperature.

The surface temperatures were estimated according to the time-dependent approximation developed by Ready [167] taking into account the surface nickel layer, the confined nickel in the pores and the porosity effects on heat conduction [168] and on optical absorption. Heat losses by convection are taken into account since they give rise to a linear heat transfer law across the surface but nonlinear radiation losses are not included. This

solution was used to estimate the temperature at the beam center as a function of time and surface conductance.

From section 4.3.2., Fig. 4.1a described the laser annealing of a thin film and catalyst heating by direct surface irradiation. Laser induced surface heating is proportional to the absorbed photon flux. Assuming that the nickel layer is uniform and optically opaque, the normal optical reflectance is 0.57 at room temperature for a wavelength of 488 nm [150]. The calculated temperature using the bulk reflectance value is 720 K after 5 sec of irradiation. The actual synthesis temperature is expected to be higher since reflectance over time will be reduced as the nickel layer is transformed into nanoparticles. After film fragmentation, total photon absorption by the sample is assumed as the nanoparticle diameters are comparable to the penetration depth of 15 nm. When corrected for the improved absorption, the induced surface temperature is calculated to be 1575 K after 5 s of irradiation.

The temperature for the method described in Fig. 4.1b is calculated to be 1325 K after 2.5 s of irradiation. Nanofiber growth is only possible when the confined nickel layer is exposed to the pyrolysed gas. This requires the gold layer to melt and recede to the periphery of the irradiated region. The calculated temperature value is close to the melting point of bulk gold (1337 K) and thus is consistent with above assumptions. In addition, thin films

and most metal nanoparticles are found to have lower melting points as compared with their bulk forms, as a consequence of the large surface to volume ratio, when thickness and diameters is below 100 nm [169]. A similar size-dependent melting point depression can be expected for the 50 nm nickel layer and the 6 nm thick titanium layer.

4.4.6.2. Temperature measurement

Experimental temperature measurements are necessary in order to verify the estimates obtained from the time-dependent solution to the heat equation. Temperature values over time were obtained by irradiating the surface of the spherical thermocouple junction in air. Direct junction irradiation was necessary since establishing an intimate thermal contact between the substrate and the thermocouple was difficult due to the fragility of the alumina substrate. Measurements in an ethylene atmosphere are inaccurate as the pyrolytic deposition of carbon on the probe surface will alter its optical and thermal properties.

The measured temperatures were 517 K for 2.5 s of irradiation and 647 K for 5 s. These temperatures are inferior to the actual laser induced surface temperature for two reasons. First, the heating interactions, occurring on a picosecond time scale [150], take place in a thin surface volume in contact with air. Heat will be transported away from this layer to the bulk. The probed temperature value is representative of the bulk in a

state of thermal equilibrium and is the result of heat loss by conduction and radiation. Second, the specific geometry of the thermocouple will affect photon absorption. The reflectance of a visible laser beam's transverse electric component, which is considerably more effective at exerting forces and doing work on charges compared to the transverse magnetic component [170], increases with an increase in the angle of incidence [150]. Photon absorption will be greatest in the vicinity of the junction's curvature apex.

Therefore, the discrepancy between the measurements and the calculated estimates is primarily attributed to a reduced photon absorption and to heat loss in the bulk and in air. Nevertheless, the measurement is indicative of a minimal synthesis temperature as it close to the metal carbide formation temperature. The estimates on the other hand provide an upper limit on synthesis temperature. The measured and estimated values define a temperature range in which nanofiber growth is possible. Accurate temperature measurements for small reaction zones require optical techniques such as pyrometry.

4.5. Conclusion

Two different catalyst preparation methods were used and were compared with respect to the synthesis of aligned nanofibers by laser-assisted catalytic chemical vapor deposition. Films of non-aligned nanofibers were produced when directly irradiating surface nanoparticles previously

obtained from a laser annealed thin film. Vertical fiber arrays were synthesized by indirectly irradiating the confined nickel catalyst within the substrate pores. Tip-type growth was observed in both cases. The statistical analysis of the measured nanofiber diameter distributions suggests a greater control over fiber diameter when annealing a nickel film, yet fiber alignment was only achieved when the catalyst was confined to the pores. The alignment is the result of a spatial competition favoring normal or near-normal direction growth. High linear growth rates of the order of several micrometers per second were reported. A growth rate dependence on radial position within the irradiated area was also observed. The lattice fringe analysis from transmission electron microscopy images indicated that pulsed growth at high rates leads to bamboo-type nanofibers having oriented graphitic domains several nanometers long. This crystalline ordering range was confirmed by Raman spectroscopy. The temperature measurements combined with calculated temperature estimates define a temperature range in which nanofiber synthesis can occur. Modifications to the experimental setup are underway to accurately measure the reaction zone temperature with a pyrometer. Future research will also focus on evaluating the nanofibers' electrical properties for their integration on multi-level electronic devices as carbon nanoelectrodes.

4.6. References

- [1] V.I. Merkulov, D.K. Hensley, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M.L. Simpson, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 10570.
- [2] M.A. Guillorn, A.V. Melechko, V.I. Merkulov, E.D. Ellis, C.L. Britton, M.L. Simpson, D.H. Lowndes, L.R. Baylor, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3506.
- [3] T.E. McKnight, A.V. Melechko, D.W. Austin, T. Sims, M.A. Guillorn, M.L. Simpson, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 7115.
- [4] S.E. Baker, K.-Y. Tse, C.-S. Lee, R. J. Hamers, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 433.
- [5] S. Hofmann, M. Cantoro, M. Kaempgen, D.-J. Kang, V.B. Golovko, H.W. Li, Z. Yang, J. Geng, W.T.S. Huck, B.F.G. Johnson, S. Roth, J. Robertson, *Appl. Phys. A* 81 (2005) 1559.
- [6] J. Moser, R. Panepucci, Z.P. Huang, W.Z. Li, Z.F. Ren, A. Usheva, M.J. Naughton, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21 (2003) 1004.
- [7] V.B. Golovko, H.W. Li, B. Kleisorge, S. Hofmann, J. Geng, M. Cantoro, Z. Yang, D.A. Jefferson, B.F.G. Johnson, W.T.S. Huck, J. Robertson, *Nanotechnology* 16 (2005) 1636.
- [8] J. Li, C. Papadopoulos, J.M. Xu. *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 367.
- [9] V.I. Merkulov, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M.L. Simpson. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2970.

- [10] J. Shi, Y.F. Lu, K.J. Yi, Y.S. Lin, S.H. Liou, J.B. Hou, X.W. Wang. Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 083105.
- [11] F. Rohmund, R.-E. Morjan, G. Ledoux, F. Huiskens, R. Alexandrescu, J. Vac. Sci. Technol. B. 20 (2002) 802.
- [12] R. Alexandrescu, A. Crunteanu, R.-E. Morjan, I. Morjan, F. Rohmund, L.K.L. Falk, G. Ledoux, F. Huiskens, Infrared. Phys. Techn. 44 (2003) 43.
- [13] K. Kwok, W. K. S. Chiu, Carbon 43 (2005) 437.
- [14] Y. Fujiwara, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Inoue, K. Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 1581.
- [15] I. Z. Rahman, K. M. Razzeeb, M. A. Rahman, M. Kamruzzaman. J. Magn. Magn. Mater. 262 (2003) 166.
- [16] H. Pan, B. H. Liu, J. B. Yi, C. Poh, S. H. Lim, J. Ding, Y. P. Feng, C. H. A. Huan, J. Y. Lin. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 3049.
- [17] X. W. Wang, G. T. Fei, X. J. Xu, Z. Jin, L. D. Zhang. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24326.
- [18] N. M. Rodriguez, J. Mater. Res. 8 (1993) 3233.
- [19] C.I.H. Ashby, J.Y. Tsao, in: D.J. Ehrlich, J.Y. Tsao (Eds.), Laser microfabrication : thin film processes and lithography, Academic Press, Boston, 1989, p.254-258
- [20] A.C. Ferrari, J. Robertson. Phys. Rev. B. 61 (2000) 14095.

- [21] S. Hofmann, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Robertson, C. Ducati, J. Appl. Phys. 98 (2005) 034308.
- [22] S. J. Henley, J.D. Carey, S.R.P. Silva. Phys. Rev. B 72 (2005) 195408.
- [23] R. Longtin, C. Fauteux, R. Goduguchinta, J. Pegna, Thin Solid Films 515 (2007) 2958.
- [24] R.T.K Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite, J. Catal. 26 (1972) 51.
- [25] I. Alstrup, J. Catal. 109 (1988) 241.
- [26] D.C. Li, L. Dai, S. Huang, A.W.H. Mau, Z.L. Wang, Chem. Phys. Lett. 316 (2000) 349.
- [27] Springer handbook of nanotechnology, Springer, Berlin, 2004, p.45.
- [28] H.O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications, Noyes Publications, New Jersey, 1993, p.44.
- [29] C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 4381.
- [30] F. Tuinstra, J.L. Koenig, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126.
- [31] K. P. De Jong, J. W. Geus, Catal. Rev. -Sci. Eng. 42 (2000) 481.
- [32] S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, B. Kleinsorge, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 135.

- [33] S. Hofmann, B. Kleinsorge, C. Ducati , A.C. Ferrari, J. Robertson, *Diam. Relat. Mater* 13 (2004) 1171.
- [34] B. O. Boskovic, V. Stolojan, R. U. A. Khan, S. Haq, S. R. P. Silva, *Nature Mater.* 1 (2002) 165.
- [35] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A.C. Ferrari, A.M. Blackburn, K-Y Wang, J. Robertson. *Nano Lett.* 6 (2006) 1107.
- [36] J. F. Ready, *Effects of High-power Laser Radiation*, Academic Press, New York, 1971, p. 85.
- [37] D. A. Nield, A. Bejan, *Convection in Porous Media*, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1999, p.1140.
- [38] C. Guozhong, *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*, Imperial College Press, London, 2004, p.353.
- [39] E. Hecht, *Optics*, 3rd ed., Addison-Wesley Pub. Co., Don Mills, 1998, p. 49.

CHAPITRE 5: ARTICLE 3: LASER-ASSISTED SYNTHESIS OF CARBON
NANOFIBERS: FROM ARRAYS TO THIN FILMS AND COATINGS

Submitted to : *Surface and Coatings Technology*, January 5th 2007.

Rémi Longtin^{1*}, Christian Fauteux¹, Louis-Philippe Carignan², Daniel

Therriault¹, Joseph Pegna³

1. Micro- and nanofabrication laboratory by direct-write, Department of Mechanical Engineering. 2. Magneto-electronics laboratory, Department of Engineering Physics. 3. Department of Mechanical Engineering. École Polytechnique de Montréal. Box 6079, Station A, Montréal, PQ H3C 3A7, Canada. *Corresponding author: remi.longtin@polymtl.ca, fax: (1)-(514)-340-5282, tel: (1)-(514) 340-4711

Keywords: Scanning electron microscopy, Transmission electron microscopy, Laser, Carbon, Nickel, Nanostructure

5.1. Abstract

Carbon nanofiber assemblies in the form of non-aligned films, arrays of vertically aligned nanofibers, aligned nanofiber mats and composite coatings were produced by laser-assisted catalytic chemical vapor deposition. A visible argon ion laser was used to thermally decompose pure ethylene over alumina supported nickel catalysts. Straight, vermicular, beaded, branched and coiled individual nanofibers were observed. The effects of the laser irradiation time on individual nanofiber characteristics, thus on overall nanofiber assembly characteristics were investigated. The arrays, nanostructured films and coatings were examined by scanning electron microscopy. The individual nanofibers were examined by transmission electron microscopy. Nanofiber texture and nanotexture were assessed by lattice fringe analysis of high resolution transmission electron microscopy images. The observed variation in the interfringe distance along the nanofiber wall suggests a pulsed growth mode. This growth mode and the nanofiber shaping mechanism are discussed. Recommendations on how to control nanofiber characteristics such as shape and internal structure are provided.

5.2. Introduction

Carbon nanotubes are cylindrical structures formed by either a single rolled up graphene sheet (singlewall) or several concentric rolled up graphene sheets (multiwall). By now, several review articles are available that describe the different nanotube synthesis methods [1], their unique electrical [2] and mechanical properties [3], as well as their respective application in microelectronics [4,5], in sensors [6], biosensors [7], in composites [8], and in biomedical applications [9]. Unfortunately, there is still a considerable lack of control during nanotube synthesis; major difficulties arise when attempting to produce a high yield of tailored nanotubes having the desired chirality, length and diameter. Nanotube purification, dispersion and characterization are difficult tasks further hindering their integration as functional components into high-tech devices. The lack of control of their growth combined with a lack of availability of quantities of material delay the development of nanotube-based products [10]. Singlewall nanotubes appear to be the most interesting and promising type of nanotube yet it has been suggested that the drive for application should also encompass carbon nanofibers [10].

Carbon nanofibers are larger structures several tens of nanometers in diameter that are composed of various arrangements of graphene sheets. Their structure is characterized by a multitude of short-range well ordered

crystalline domains. Nanofiber synthesis by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) and its variants such as catalytic plasma-enhanced chemical vapor deposition (C-PECVD) is highly controllable [11]. Nanofibers are now used as functional components in devices either as electrochemical probes, electrodes or field-emission electron sources [12]. A more complete review of the different applications for nanofibers and other related carbon nanostructures is available in [11].

Laser-based nanotube and nanofiber synthesis methods are generally not suitable for large scale production when compared to the conventional chemical vapor deposition methods (CVD). The continued interest in laser-assisted CVD is explained by its potential for the highly localized surface-bound growth of carbon nanotubes and nanofibers especially on the micrometer scale. This technique can be used to produce nanotubes and nanofibers by selectively heating catalytic metal nanoparticles in the presence of a hydrocarbon precursor. This is referred to as laser-assisted catalytic chemical vapor deposition (L-CCVD). The use of catalytic nanoparticles allows for nanometer-scale resolution by limiting the carbon deposition to the catalyst surface, thus compensating for the visible laser's optical diffraction limit. Recent advances with this technique have demonstrated that the synthesis of singlewall carbon nanotubes can be restrained to a circular region 5 μm in diameter [13]. Also, the synthesis of

singlewall nanotubes was achieved with this method directly on the surface of metal electrodes resting on a multilayer substrate [14]. A truly deterministic synthesis of carbon nanofibers or nanotubes, which implies a precise control over diameter, length, shape, structure, alignment and position, has yet to be achieved with this laser-assisted technique. The goal is to achieve a controlled organization of nanofiber into functional assemblies or surface coatings that are tailored for specific applications.

This work presents the different nanofiber assemblies in the form of arrays, thin films and coatings that can be produced by laser-assisted CCVD. The effects of the laser irradiation time on the individual fiber characteristics and on overall nanofiber assembly morphology were studied. Irradiation time ranges leading to the formation of specific assemblies have been identified and are presented. The growth mode and the fiber shaping mechanism are discussed. Recommendations on how to control nanofiber characteristics such as shape and internal structure by choosing the appropriate process parameters are provided.

5.3. Experimental

5.3.1. Catalyst preparation

Thin porous alumina membranes (Anodisc from Whatman, 60 μm thick $\times$ 25.4 mm wide) with a nominal pore diameter of 200 nm and a pore

density of 10^9 /cm² served as substrates. A 50 nm thick nickel layer was deposited within the substrate pores. Catalyst confinement within the pores constitutes a simple way to pattern the catalyst. Catalyst island size and location is dictated by the pore size and pore distribution respectively. The nickel layer was electrochemically deposited using a 0.2 M NiSO₄ · 6H₂O and 0.5 M H₃BO₃ electrolytic bath solution at a pH of 3.5 at room temperature. A pulsed-current electrodeposition (square on/off pulses) with time t_{on} and t_{off} periods of 12 ms and 392 ms respectively was carried out for a total time of 4 minutes. The duty cycle, $\gamma = t_{on}/(t_{on} + t_{off})$, was kept low in order to homogeneously fill the pores. The peak current density was kept constant at 100 mA/cm² using an EG&G Princeton Applied Research galvanostat/potentiostat.

5.3.2. Nanofiber synthesis

The catalyst containing substrates were placed in a cylindrical stainless steel cold-wall reactor perpendicularly to the laser beam. The reactor was pumped down to 10 kPa with a centrifugal vacuum pump. Undiluted research grade high purity ethylene (99.5% pure, Air Liquide) was used as precursor and maintained at a constant pressure of 100 kPa. Two quartz windows were mounted on the reactor flanges: one was used as a laser entry port and the other for in-situ process monitoring. The laser source used was an unfocused Coherent Innova 90 continuous wave argon

ion laser operated at 488 nm in the TEM₀₀ mode. Nanofiber growth can be initiated by either directly exposing the catalyst directly to the laser beam or indirectly, through heat conduction in the substrate, when its rear surface is irradiated. Power densities between $2.10\text{--}2.44 \times 10^5$ W/m² were used. Different irradiation times (t_i) were used ranging from 750 ms to 360 s at a constant precursor pressure of 100 kPa.

5.3.3. Electron microscopy

A Quanta FEG-200 environmental scanning electron microscope from FEI was used to examine the nanofiber film and coating morphology. A transmission electron microscope (Jeol JEM-2100F FEG-TEM) operated at 200 kV with a Gatan Ultrascan 1000 TEM camera was used to obtain bright field images and to record electron diffraction patterns of as-grown individual nanofibers, which were directly deposited on a 400 mesh copper grid by rubbing. Digital image processing for the lattice fringe analysis was performed using the Image-Pro v.5 software by MediaCybernetics.

5.4. Results

5.4.1. Individual nanofiber shape

The nanofibers are obtained by a laser-induced thermal decomposition of ethylene over nickel catalysts. The absorption of the laser light creates a local hotspot on the substrate. Precursor pyrolysis will occur in and around the heated zone. The nanofiber growth mechanism involves: i) adsorption and decomposition of the hydrocarbon precursor on the catalyst surface, ii) surface and bulk diffusion of carbon through the catalyst, iii) precipitation of carbon on the opposite catalyst surface, iv) the subsequent molecular reorganization into graphene sheets [15]. Tip-type growth was observed with the nickel/alumina system.

Several different fiber shapes were observed depending on the irradiation time (t_i). Straight (Fig. 5.1a), vermicular (Fig. 5.1b), coiled (Fig. 5.1c), beaded and branched fibers (Fig. 5.1d) are presented. Straight and beaded fibers were observed for short irradiation times ($t_i = 5\text{s}$) whereas the vermicular fibers and coils were produced after several seconds of irradiation ($t_i > 15\text{ s}$). The final fiber shape will depend on the axial growth direction during the homogeneous two-dimensional fiber growth whereas the beads arise from a three-dimensional growth at sites having higher surface energy [16].

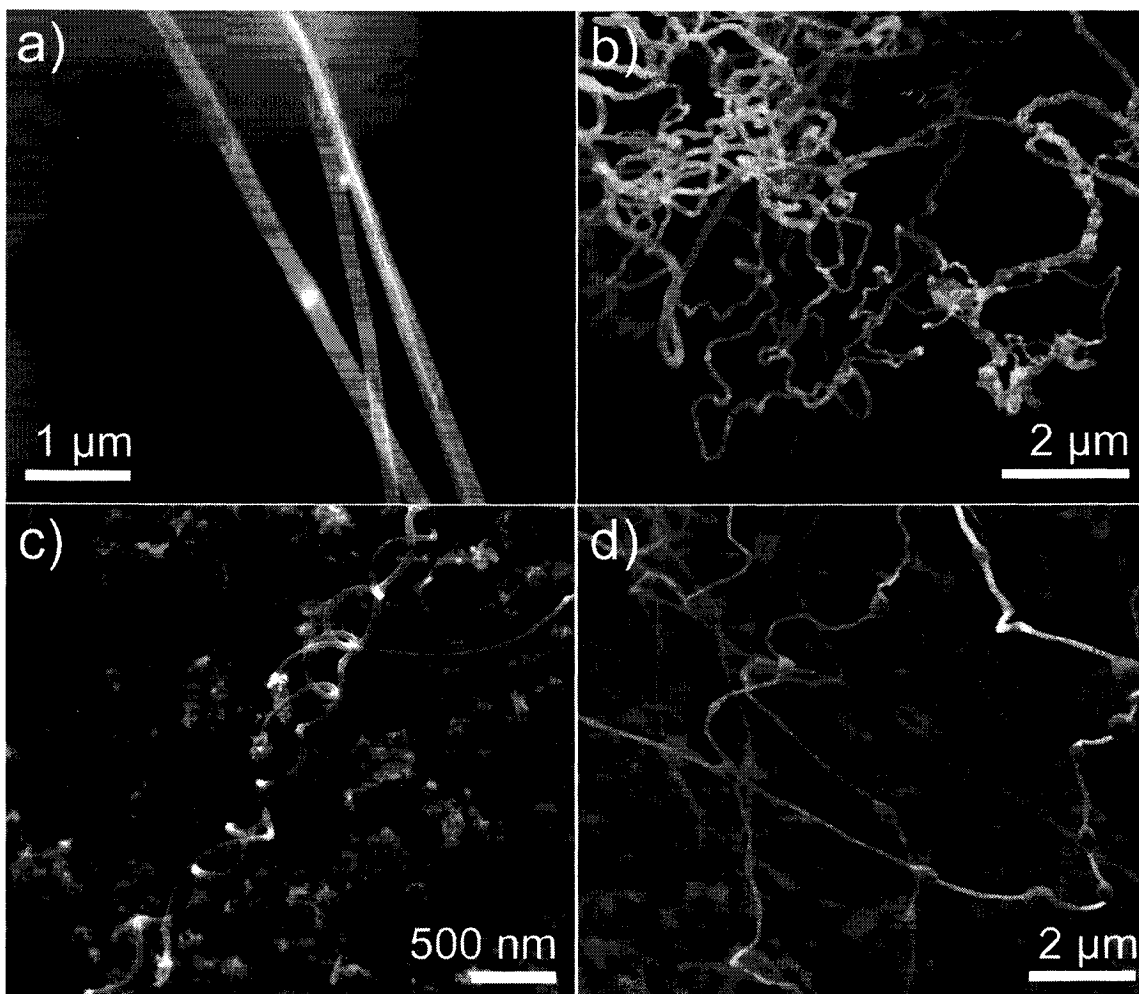


Fig. 5.1. Carbon nanofiber shapes observed at different irradiation times: a) straight ($t_i = 5$ s), b) vermicular ($t_i = 15$ s), c) coiled ($t_i > 360$ s), d) beaded and branched ($t_i = 5$ s)

5.4.2. Nanofiber spatial arrangement

5.4.2.1. Arrays of vertically aligned nanofibers

Arrays of vertically aligned nanofibers can be produced by L-CCVD as shown Fig. 5.2. The confined catalyst islands lead to the growth of individual freestanding nanofibers. Fiber alignment is achieved by a spatial competition favoring normal direction growth as is described in [17]. A detailed analysis of these nanofiber arrays is available in [18].

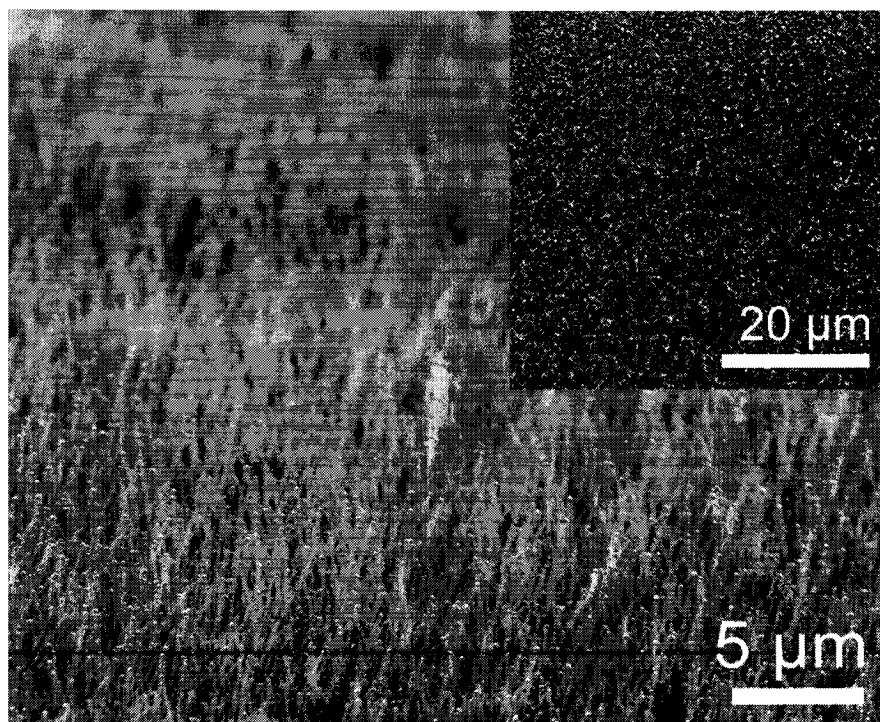


Fig. 5.2. Side view of an array of aligned fibers ($t_i = 2.5$ s), top-view shown as inset

5.4.2.2. Nanofiber mats

The arrays can be modified into aligned nanofiber mats by simply combing the freestanding nanofibers along different direction. Combing in this case was achieved by the use of mechanical forces. The nanofibers were aligned horizontally on the substrate surface by using the tip of a pair of non-magnetic metallic microtweezers. Combing can be done locally without altering the regions containing vertically aligned nanofibers as is shown in Fig.5.3.

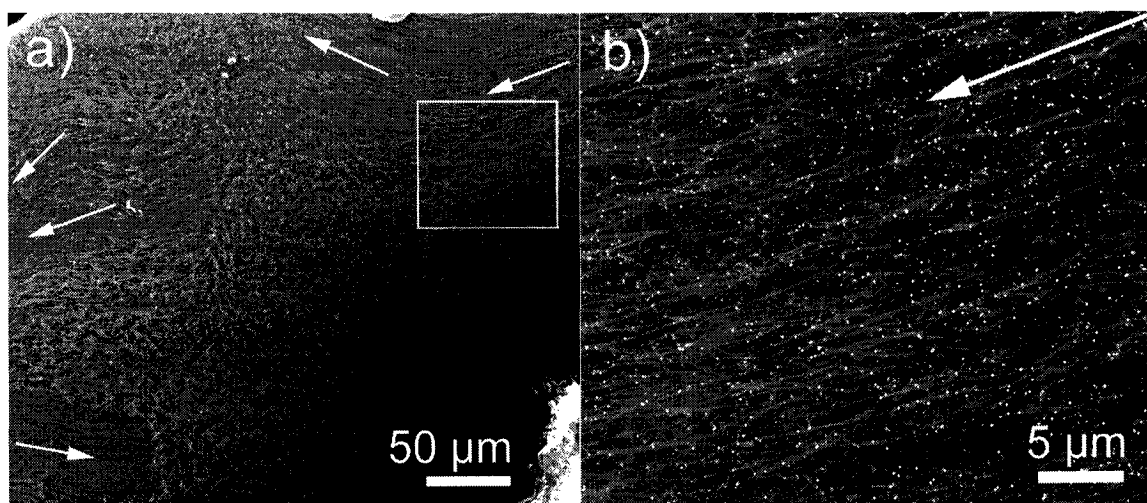


Fig. 5.3. a) Top view of mechanically aligned nanofibers, b) zoom of the boxed region showing nanofiber combing (the arrow indicates the alignment direction)

From the top view of the fiber arrays shown in Fig. 5.3a, the nanofibers at the center of the image are arranged vertically. Several examples of fiber combing can be seen in the peripheral regions (the arrows indicate the combing direction). It can be clearly seen from the magnification of the boxed region shown in Fig. 5.3b that the nanofibers several micrometers long are laid flat on the surface.

5.4.2.3. Effect of irradiation time on nanofiber assembly

The evolution of the fiber array over time is presented in Fig. 5.4. When irradiation time is below 1 s, few vertically arranged straight nanofibers are produced (Fig. 5.4a). After 2.5 s, a dense array of vertical nanofibers is produced (Fig. 5.4b). After 5 s of irradiation, the fibers lengthen and begin to twist especially at their tips (Fig. 5.4c). After several seconds ($t_i > 5$ s), they reach several tens of micrometers in length and twist considerably becoming vermicular in shape (Fig. 5.4d). Continued irradiation for several minutes ($t_i = 120$ s) will produce a non-aligned nanofiber film (Fig. 5.4e). When the irradiation time exceeds 360 s, homogeneous nucleation will occur in the gas phase and lead to the formation of a disordered carbon layer. Eventually, this disordered carbon layer will encase the fibers to form a carbon nanofiber composite coating as is shown in Fig. 5.4f. Encased fibers can be seen in regions where coverage is incomplete.

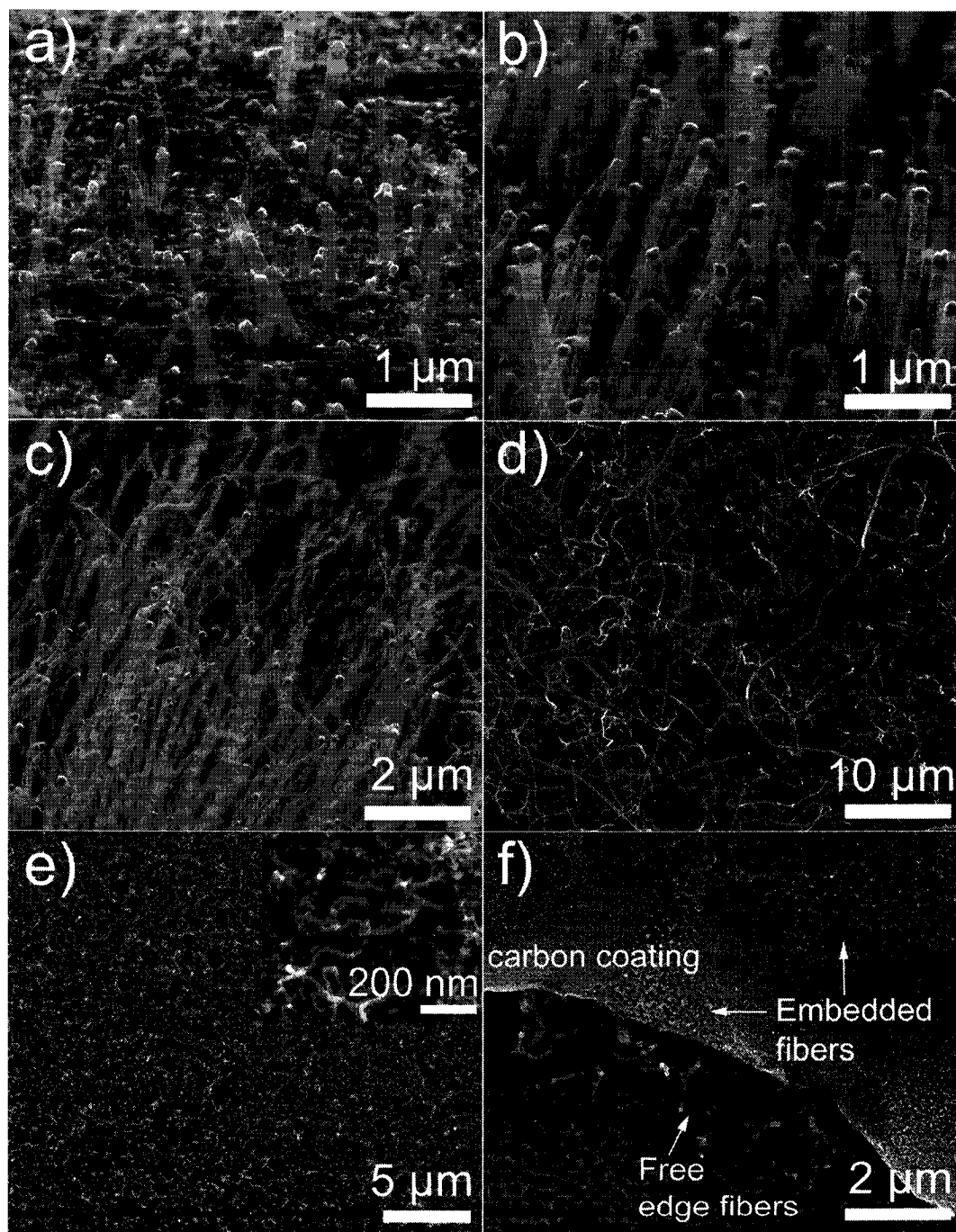


Fig. 5.4. Evolution of the nanofiber array into different nanofiber assemblies over time, side views: a) $t_i < 1$ s, b) $t_i = 2.5$ s, c) $t_i = 5$ s; top views: d) $t_i > 5$, e) $t_i = 120$ s, f) $t_i = 360$ s

5.4.3. Fiber characterization

5.4.3.1. TEM Analysis: fiber texture

From TEM images, it can be seen that the vertically aligned nanofibers produced have a bamboo-type structure (Fig. 5.5a). This structure is characterized by successive hollow segments delimited by curved graphene layers bridging the central cavity.

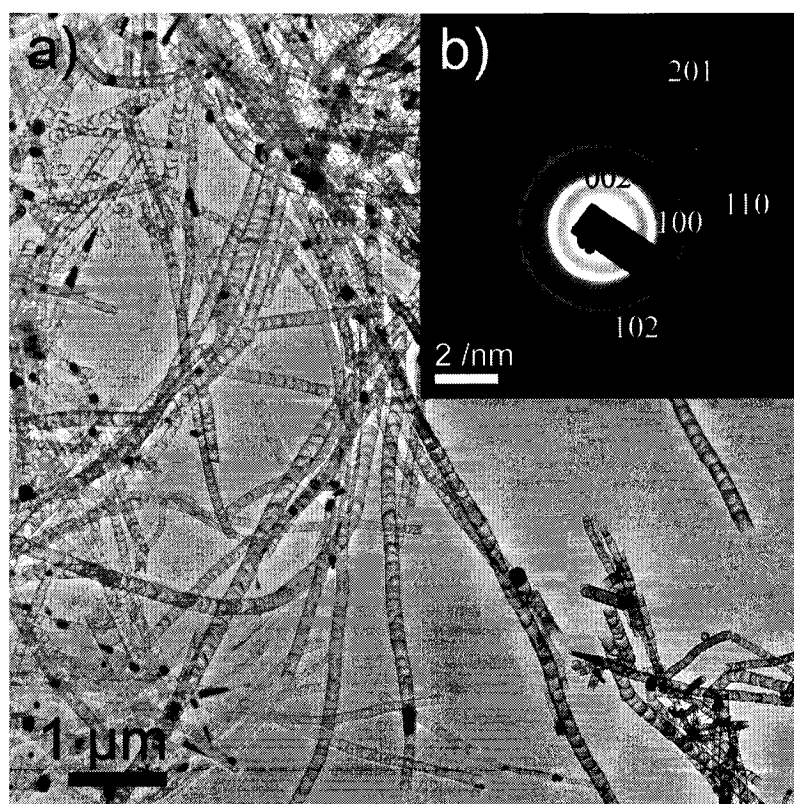


Fig. 5.5. a) TEM images of a region containing micrometer long bamboo-type nanofibers, b) selective area diffraction pattern of the region shown in a) with the corresponding labelled graphite planes

A selective area diffraction pattern was taken in the region shown in Fig. 5.5a containing several nanofibers and is presented in Fig. 5.5b. The main graphite planes giving rise to the diffraction rings have been identified and are labeled. The electron opaque catalysts can be seen in Fig. 5.5a. Most are spherical in shape but others are oval, conical or pear shaped. The shaping effect is related to partial catalyst liquefaction.

Molecular dynamics studies suggest that the nucleation of the bridging layers within the nanofiber's external walls begins at the junction of the outer wall and the metal particle surface [19]. This situation is only true for high carbon concentration since the bridging layers can only form from bulk diffusion of carbon to the particle's rear face, surface diffusion being prevented by the pre-existing outer wall. At lower concentrations, surface diffusion dominates leading to completely hollow tubular structures as seen in Fig. 5.6. The hollow nanofiber consists of a disordered arrangement of graphene sheets as the diffraction pattern of inset Fig. 5.6a indicates. The lattice fringes in the walls are not clearly visible and the diffraction rings are less defined. The selective area diffraction pattern obtained from the nickel nanoparticle is presented in Fig. 5.6b.

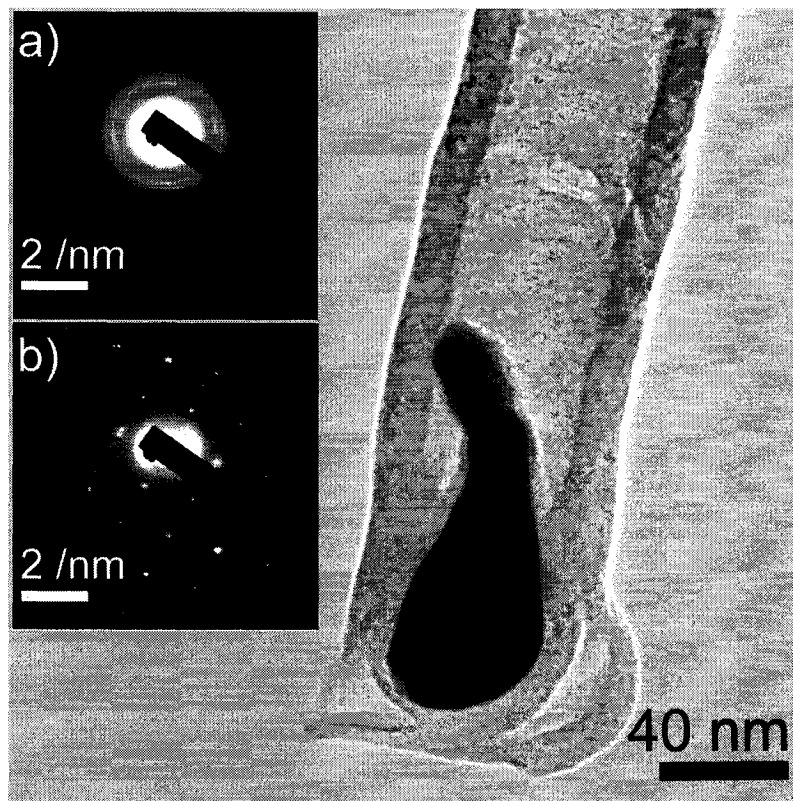


Fig. 5.6. TEM image of a hollow nanofiber ($t_i = 2.5$ s) with selective area diffraction patterns from: a) the nanofiber body, b) the nickel nanoparticles at the fiber tip

It indicates that the nickel is monocrystalline. It has a face centered cubic configuration but the crystal growth orientation depends on the electrolyte temperature [20,21] and the membrane pore size in which it was confined [22]. The nickel's carbon adsorption surface is expected to be oriented along the [111] direction once it is confined to the pores according to the deposition conditions described in section 5.3.1.

5.4.3.2. Wall and bridging layer nanotexture

A TEM image of a nanofiber used for the lattice fringe analysis is presented in Fig. 5.7a. At a magnification of $\times 400\,000$ each pixel represents a distance of 0.025 nm. This magnification was chosen as it provides an adequate precision as well as adequate viewing range enabling fringe measurements within a complete bamboo compartment. Image processing was done to improve contrast and reduce gray level noise [23]. There is no general processing methodology as the type of filters, contrast adjustments and intensity threshold values [24] are appropriately chosen in order to maximize fringe identification according to the specific intensity level range in the region of interest. A line scan drawn perpendicularly to the fringe stack provides the intensity level as a function of distance. A direct interfringe measurement can be obtained by measuring the distance between adjacent grey level peaks. An average interfringe distance is obtained by dividing the total stack width by the number of fringe peaks found within [25].

The interfringe distances were measured from the processed image presented in Fig. 5.7b perpendicularly to the bridging layer at different position along the nanofiber radius (along the r-axis) and vertically within the outer wall (along the h-axis). These measurements are presented in Fig. 5.7c.

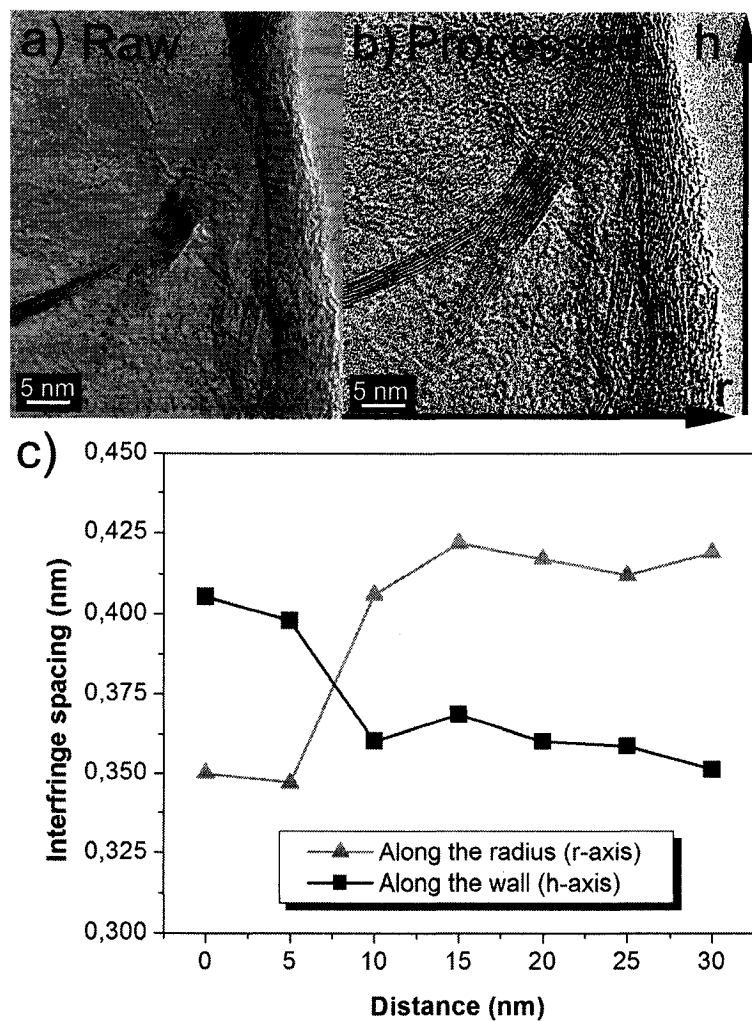


Fig. 5.7. a) Raw and b) processed TEM image used for the lattice fringe analysis, c) variation in the average interfringe spacing in the bringing layer (along r-axis) and in the outer wall (along h-axis)

The interfringe spacing in the bridging layer increases gradually from 0.35 nm at the fiber center to a maximum of approximately 0.41 nm near the outer wall. Interfringe spacing along the wall decreases from approximately

0.40 nm to 0.35 nm towards the end of a compartment. Also, the thickness of the bridging layer increases towards the edge and the thickness of the outer wall decrease towards the end of the compartment. The overall wall thickness then increases as it combines with the bridging layer. An accurate interfringe measurement is difficult in this region ($r = 30$ nm) since the lattice fringe patterns overlap. The outer wall is eventually replaced by the bridging layer at the end of the compartment.

Typically, the interlayer spacing is 0.335 nm for single crystal graphite. Kiang et al report that the interfringe spacing of carbon nanotubes can range from 0.34 to 0.39 nm depending on nanotube diameter [26]. Estimates indicate that the maximum interfringe distance would be 0.41 nm. This size effect is attributed to the curvature of the graphene sheets. No such size effect is reported for nanofibers. The observed interfringe spacing variation can then be used to assess crystal ordering at different point within the nanofiber compartment. The spacing value will depend on the time available for atomic carbon arrangement; first into graphene, second into a stacked turbostratic structure along the c -axis. From the measurements in Fig. 5.7c, it can be said that the points within the bridging layer closest to the outer wall are less ordered than at the fiber center. It also appears that outer wall ordering gradually improves towards the end of a compartment.

5.5. Discussion

5.5.1. Pulsed growth mode

The nanofiber outer wall is first created via surface diffusion of carbon to the edge. As the catalyst particle becomes saturated with carbon, bulk diffusion will occur due to the concentration gradient between the surface and the bulk. Carbon precipitation at the rear of the particle will give rise to the bridging layers. Characteristic saturation time for a 100 nm nanoparticle is of the order of 10^{-8} s whereas bulk diffusion, which is slower than surface diffusion, occurs over a time range of 10^{-4} s up to 10^{-2} s [27].

The observed variation in the interfringe spacing along the bridging layer is the result of a variation in the carbon precipitation rate. The precipitation rates at different locations within the particle depend on the concentration gradient profile inside the particle [28]. Diffusion lengths are shorter for points near the particle's edge leading to a higher carbon concentration in that region. Faster carbon precipitation would then lead to a thicker yet more disordered bridging layer at points near the edge.

The variation in the interfringe spacing along the outer wall is indicative of a pulsed growth mode. A wider interfringe spacing is the result of a short crystallization time, presumably due to catalyst acceleration during growth resulting in a premature detachment of the graphene layer from the precipitation surface. A reduced interfringe spacing value would

then imply catalyst deceleration at the end of the growth pulse. Indeed, it is believed that the formation of a bridging layer marks the beginning of a growth pulse during which the growth rate will gradually increase as a result of the combined effects of surface and bulk diffusion. After the catalyst has moved a distance of several tens of nanometers, the growth rate will begin to decrease as the majority of the dissolved carbon has now been precipitated: this marks the end of the growth pulse. Unstable surface adsorbed carbon atoms may dissolve back into the catalyst and mark the beginning of a second growth pulse. Continuous growth of hollow fibers will only occur when the balance between the diffusion and precipitation rates is reestablished.

This proposed pulsed growth mode leading to the bamboo structure is consistent with the model proposed by Lee et al. [29] describing the growth of bamboo-type nanotubes with the exception that tip-type growth produces bridging layer curvature towards the tip rather than towards the base. Furthermore, Li et al. [30] have provided experimental evidence directly relating an increase in bamboo compartment density to an increase in precursor pressure. Hence, the bamboo type nanofibers produced are the result of a pulsed growth mode fuelled by surface and bulk diffusion when using hydrocarbon precursors at elevated pressures.

5.5.2. Nanofiber shaping mechanism

A schematic of a proposed growth model is presented in Fig. 5.8. It is based on TEM observations of the unique compartmental fiber structure and is used to explain the fiber shape change over time as was outlined in Fig. 5.4a-c. Initially, normal and near-normal growth on the patterned catalyst islands generates straight vertical nanofibers. The bamboo type nanofibers are modeled as stacked individual compartments of length L_i . The straight nanofibers can then be represented by a coherent growth distance L_s which is the sum of several compartments of length L_i having grown along the same axial direction as is shown schematically in Fig. 5.8a. To the right is a supporting TEM image clearly showing how the compartments are aligned along the same axial direction.

Nonetheless, several compartments can grow along different direction. Growth along a new direction will generate a straight segment L_i . Several segments can grow consecutively in the same direction to form another coherence distance L_s that is oriented at an angle γ with respect to the surface's normal as is illustrated in Fig. 5.8b. Alternately, the individual compartments can all grow along different direction to form very vermicular fibers as can be seen in the supporting TEM image to the right of Fig. 5.8b.

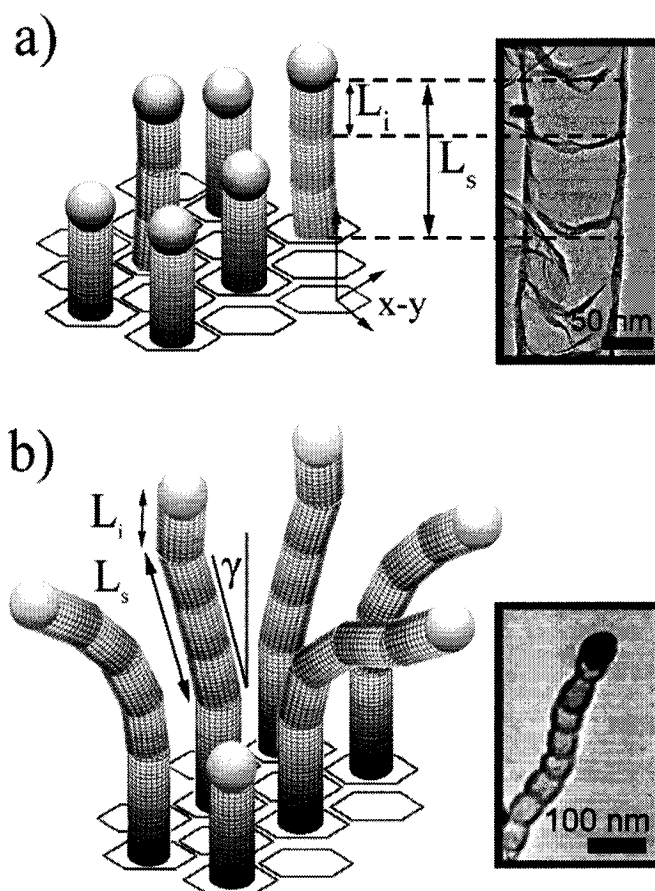


Fig. 5.8. Schematic representation of the fiber growth model based on a TEM analysis explaining the shape change over time: a) bamboo compartments of length L_i having grown along the same axial direction forming a straight nanofiber segment of length L_s , b) nanofiber twisting as a result of individual fiber segment of length L_i having grown along different directions. Straight segments can be represented by a coherence distance L_s at an angle γ with respect to the normal direction (supporting TEM images are presented to the right of each schematic)

The shaping mechanism is the result of growth perturbations occurring at the metal-carbon interface over time, thus with temperature. Surface diffusion lengths decrease with an increase in temperature [27]. At higher temperatures, the catalyst surface layer can be in a molten state at which point it will change shape. This will alter diffusion paths lengths, hence affect both diffusion and precipitation rates. The catalytic activity of the seed particle can also change over time as a result of partial surface poisoning. Ultimately, these factors lead to anisotropic precipitation of carbon on the particle's precipitation surface. During tip-type growth, this asymmetric growth will tilt the particle which in turn changes the growth axis of the fiber as was described by Amelinckx and coworkers [31]. Therefore, straight vertical nanofibers are obtained for short irradiation time, hence at lower temperatures. Vermicular and coiled fibers are observed after several seconds of irradiation as the probability of a growth instability changing the axial growth direction increases with time.

5.5.3. Controlling nanofiber characteristics

The three parameters that can be directly varied during the laser-assisted CCVD process are: the precursor pressure, the incident laser power density and the irradiation time. Pressure directly affects carbon reagent concentration in the reaction zone whereas power density and irradiation time affect the substrate surface temperature rise. Temperature also has an

effect on carbon concentration by influencing the hydrocarbon decomposition rate. Overall, it can still be said that it would be possible to select appropriate values for these parameters in order to favor a specific growth mode. For example, at low pressure and low temperatures, surface diffusion is favored to yield hollow fibers. At elevated pressures and temperatures, bulk diffusion is favored to yield bamboo nanofibers.

Other nanofiber characteristics like diameter is controlled via the patterned catalyst diameter and the fiber length, for a given linear growth rate, can be controlled with the irradiation time. Fiber twisting can be avoided or enhanced by selecting the appropriate irradiation time. Finally, for a given catalyst pattern, the key parameter is the irradiation time as it not only influences individual nanofiber characteristics but overall assembly morphology as was shown in section 5.4.2.3.

5.5.4. Nanofiber assemblies for specific applications

Many of the nanofiber assemblies presented herein have a good application potential. The arrays are very interesting for applications in electronic devices to serve as nanoelectrodes or electron emission sources [11]. The process conditions should be chosen to ensure a parallel-type nanofiber structure so as to promote ballistic electron transport [4]. The bamboo nanofiber structure remains interesting for gas or liquid storage applications [4]. The arrays and the nanofiber films could also be interesting

as low-friction wear resistant coatings as was demonstrated in [32]. The mats can be very useful in the fabrication of nanocomposites. It is suggested that once the nanofibers are combed into an aligned mats, a polymer matrix could be applied to the substrate surface to obtain nanofiber-polymer composite film as was demonstrated in [33,34]. The composite coatings could prove to be interesting surface coatings. Specific applications will be identified once their mechanical properties have been characterized.

5.6. Conclusion

Carbon nanofibers were produced by laser-assisted CCVD. The effect of irradiation time on individual fiber characteristics and on overall nanofiber assembly morphology was studied. Arrays of vertical nanofibers, mats of aligned nanofibers, thin films of vermicular fibers and nanofiber composite coatings were produced as irradiation time was increased from 750 ms to 360 s. The lattice fringe analysis of high resolution transmission electron microscopy images provided insight on the pulsed growth mode leading to bamboo-type nanofibers. A model, based on the TEM analysis taking into account the compartmental structure, was presented to explain the fiber twisting observed over time. Twisting is attributed to anisotropic precipitation of carbon altering the axial growth direction.

The assembly's functionality depends on the individual nanofiber characteristics such as shape, dimensions and structure. Thus,

recommendations on how to control individual nanofiber characteristics were presented. However, a systematic parameter study is needed to develop a detailed process-structure map. Upcoming research will also focus on the characterisation of nanofiber properties in order to identify specific applications.

5.7. References

- [1] Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai, M. Kumar. *Mater. Today*. 7 (2004) 22.
- [2] D. Tomanek, R.J. Enbody. *Science and Application of Nanotubes*.
Springer - Verlag. 2000, p. 223-354.
- [3] D. Qian, G.J. Wagner, W.K. Liu, M-F. Yu, R.S. Ruoff. *Appl. Mech. Rev* 55
(2002) 495.
- [4] A.P. Graham, G.S. Duesberg, W. Hoenlein, F. Kreupl, M. Liebau, R.
Martin, B. Rajasekharan, W. Pamler, R. Seidel, W. Steinhoegl, E.
Unger. *Appl. Phys. A* 80 (2005) 1141.
- [5] P. Avouris, J. Chen. *Mater Today* 9 (2006) 46.
- [6] R. W. Bogue. *Sensor Rev.* 24 (2004) 253.
- [7] K. Balasubramanian, M. Burghard. *Anal. Bioanal. Chem.* 385 (2006) 452.
- [8] W.A. Curtin, B.W. Sheldon. *Mater Today* 7 (2004) 44.
- [9] B.S. Harrison, A. Atala. *Biomater.* 28 (2007) 344.
- [10] J. Robertson. *Mater Today* 7 (2004) 46.
- [11] A.V. Melechko, V.I. Merkulov, T.E. McKnight, M.A. Guillorn, K.L.
Klein, D.H. Lowndes, M.L. Simpson. *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 041301.
- [12] V.I. Merkulov, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, T.E. McKnight, D.W.
Austin, M. Hale, L. Zhang, X. Yang, D.K. Hensley, T. Subich, M.J.
Doktycz, D.H. Lowndes, M.L. Simpson. *Nanotech.* 3 (2003) 66.

- [13] Y. Fujiwara, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Inoue, K. Matsumoto. *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 1581.
- [14] J. Shi, Y.F. Lu, K.J. Yi, Y.S. Lin, S.H. Liou, J.B. Hou, X.W. Wang. *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 083105.
- [15] R.T.K Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite. *J. Catal.* 26 (1972) 51.
- [16] J-M. Ting, J.B.C. Lan. *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3309.
- [17] D-C. Li, L. Dai, S. Huang, A.W.H. Mau, Z.L. Wang. *Chem. Phys. Lett.* 316 (2000) 349.
- [18] R. Longtin, L-P. Carignan, C. Fauteux, D. Therriault, J. Pegna. Accepted *Diam. Relat. Mater.* December 21th 2006. in press. doi: 10.1016/j.diamond.2006.12.055.
- [19] F. Ding, K. Bolton, A. Rosén. *J. Electron. Mater.* 35 (2006) 207.
- [20] I.Z. Rahman, K.M. Razzeeb, M.A. Rahman, M. Kamruzzaman. *J. Magn. Mater.* 262 (2003) 166.
- [21] H. Pan, B.H. Liu, J.B. Yi, C. Poh, S.H. Lim, J. Ding, Y.P. Feng, C.H.A. Huan, J.Y. Lin. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3049.
- [22] X. W. Wang, G. T. Fei, X. J. Xu, Z. Jin, L. D. Zhang. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24326.
- [23] M.G. Dobb, H. Guo, D.J. Johnson. *Carbon* 33 (1995) 1115.
- [24] H-S. Shim, R.H. Hurt, N.Y.C. Yang. *Carbon* 38 (2000) 29.

- [25] T. Belin, F. Epron. *Mater. Sci. Eng. B* 119 (2005) 105.
- [26] C.-H. Kiang, M. Endo, P.M. Ajayan, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1869.
- [27] O.A. Louchev, T. Laude, Y. Sato, H. Kanda. *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 7622.
- [28] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga. *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 6387.
- [29] C. Lee, J. Park. *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3397.
- [30] W.Z. Li, J.G. Wen, Y. Tu, Z.F. Ren. *Appl. Phys. A* 73 (2001) 259.
- [31] S. Amelinckx, X.B. Zhang, D. Bernaerts, X.F. Zhang, V. Ivanov, J.B. Nagy. *Science* 265 (1994) 635.
- [32] J.P. Tu, L.P. Zhu, K. Hou, S.Y. Guo. *Carbon* 41 (2003) 1257.
- [33] Y.J. Jung, S. Kar, S. Talapatra, C. Soldano, G. Viswanathan, X. Li, Z. Yao, F.S. Ou, A. Avadhanula, R. Vajtai, S. Curran, O. Nalamasu, P.M. Ajayan. *Nano lett.* 6 (2006) 413.
- [34] B.S. Shim, N.A. Kotov. *Langmuir* 21 (2005) 9381.

CHAPITRE 6: DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce chapitre constitue une discussion générale intégrée en regard de la technique de synthèse par laser et des résultats présentés dans les articles scientifiques. Dans un premier temps, les besoins spécifiques de l'industrie de la microélectronique sont brièvement expliqués pour deux applications cibles. Ensuite, la pertinence du procédé DCPV-L vers la réalisation de ces applications est établie en fonction des résultats présentés dans cette thèse. La technique est ensuite comparée à une autre variante du DCPV. Finalement, une discussion à propos de la nécessité d'une synthèse déterministe est présentée.

6.1. Besoins spécifiques pour la mise en forme d'interconnexions horizontales et de vias

Il a été mentionné dans le chapitre 1 que la nanofibre est considérée présentement comme matériau de remplacement pour des interconnexions métalliques dans des microcircuits. Les interconnexions horizontales servent à relier les transistors entre eux à différents endroits sur un microcircuit. Un circuit peut comporter jusqu'à 8 couches successives d'interconnexions horizontales isolées les unes des autres par des couches diélectriques à base de SiO_2 dopé [132]. Les vias sont des interconnexions verticales qui

traversent les couches diélectriques pour relier les interconnexions horizontales à la source, au drain ou à la grille du transistor. Cet ensemble multicouche est faible mécaniquement (délaminage des couches, fractures) et est structurellement instable au-delà de 450 °C (723 K).

Le rôle de ces interconnexions est de distribuer différents signaux, de fournir du voltage et de servir le rôle de prise à la terre pour certaines parties d'un circuit. Le matériau de remplacement doit effectuer le transport rapide d'une forte densité de courant. Ceci nécessite une nanostructure en carbone très ordonnée qui a un comportement métallique. Les nanofibres de type parallèle ordonnées et les nanotubes multiparois entre 20-100 nm sont préférables car elles permettent un transport balistique d'électrons le long d'une dizaine de couches graphitiques en parallèle [133]. Les nanofibres de type bambou ne sont pas idéales, car les couches graphitiques ne sont pas parallèles à l'axe de la fibre ce qui diminue la probabilité d'un transport balistique d'électrons.

Spécifiquement pour la mise en forme d'interconnexions, la méthode de synthèse doit être non destructive, flexible et déterministe. La synthèse doit se faire à basse/moyenne température (environ 450-650 °C, 723-923 K) et de manière localisée tout en offrant un bon contrôle sur le diamètre et la longueur des nanofibres. Elle doit aussi permettre d'aligner les nanofibres horizontalement ou verticalement selon le type d'interconnexions. De plus, il

est nécessaire d'établir un bon contact entre la nanofibre, les interconnexions métalliques classiques et les transistors dans le microcircuit. La méthode de synthèse doit aussi être adaptée au dépôt local d'un métal, qui forme facilement un carbure, afin d'améliorer le contact électrique [132].

Présentement, le DCPV et ses variantes sont les seules méthodes qui permettent une synthèse locale de nanofibres directement sur des puces électroniques à basse/moyenne température [132].

6.2. Pertinence du DCPV-L pour la synthèse d'interconnexions

La mise en forme d'interconnexions locales illustre bien par ses exigences spécifiques les restrictions imposées par la microélectronique à la fois sur la méthode de synthèse et sur le matériau. Il est possible d'évaluer la pertinence du DCPV-L en examinant les résultats présentés dans cette thèse face aux besoins spécifiques de cette application.

Il a été démontré dans le chapitre 3 (article 1) que la synthèse de nanofibres de type parallèle ayant des diamètres entre 10-50 nm était possible par DCPV-L. Les recouvrements de fibres étaient purs sans contaminants amorphes. La caractérisation, par spectroscopie Raman et par microscopie électronique en transmission, a aussi démontré qu'elles étaient d'une qualité comparable à celle des nanofibres produites par des procédés à

haute température. La température de synthèse estimée était près de 660 °C (936 K).

L'alignement vertical de nanofibres a été démontré dans le chapitre 4 (article 2) tandis que l'alignement horizontal a été présenté dans le chapitre 5 (article 3). Ces deux articles présentent l'étude sur l'effet des paramètres expérimentaux sur le matériau. Le mode de croissance et le mécanisme de déformation sont maintenant mieux connus. Ces informations sont utiles pour contrôler le diamètre, la longueur, la forme et la structure interne des nanofibres.

Suite aux résultats présentés dans les articles, il est légitime d'affirmer que le DCPV-L est une méthode de synthèse prometteuse pour la mise en forme d'interconnexions en carbone, car elle satisfait les exigences spécifiques liées à cette application.

6.3. Comparaison entre le DCPV assisté par laser et le DCPV assisté par plasma

La plupart des techniques DCPV permettent la synthèse de nanofibres, mais certaines variantes sont plus aptes à la synthèse déterministe. Notamment, le DCPV assisté par plasma possède des avantages particuliers pour la synthèse de vias. Effectivement, le champ électrique du plasma aligne verticalement les nanofibres pendant la croissance. L'alignement est variable, car il est en fonction de la direction du

champ électrique. L'utilisation d'un plasma permet une synthèse à basse température, ce qui évite d'endommager les couches thermosensibles d'un dispositif électronique. Néanmoins, cette méthode comporte plusieurs désavantages. La basse température implique un bas niveau d'ordre cristallin et l'utilisation de précurseurs à basse pression produit un taux de croissance très faible. La qualité et l'efficacité de production du produit (kg/min) sont réduites. De plus, il est assez difficile de créer un plasma local. Le dispositif électronique en entier doit être placé dans un four à plasma, car il est difficile d'initier la croissance à des sites spécifiques. Malheureusement, le champ électrique peut induire un mouvement de charge et des moments magnétiques indésirables dans le dispositif. Les ions et les radicaux énergétiques peuvent même endommager les couches supérieures du circuit. Cette méthode ne permet pas par conséquent une synthèse très localisée.

D'un autre côté, le DCPV-L est une technique de dépôt en surface. Le laser peut être focalisé sur quelques microns ce qui permet une vraie croissance de nanofibres locales sans endommager les couches inférieures du circuit. Le dispositif électronique n'a pas besoin d'être introduit dans un four. De plus, le DCPV-L permet le dépôt de métaux pour former de bons contacts entre les interconnexions et le reste du circuit.

Ce procédé laser possède également des limitations. Premièrement, le profil gaussien du laser induit un gradient de température localisé. Ce gradient peut faire varier localement les caractéristiques du produit. Deuxièmement, il est difficile de mesurer la température de synthèse, ce qui complique l'analyse de la cinétique de réaction et limite le contrôle sur la structure cristalline. Malgré ces limitations, le DCPV-L demeure très pertinent pour la mise en forme d'interconnexions de nanofibres de carbone.

6.4. Besoin réel d'une synthèse déterministe

Le but de cette thèse était d'obtenir une synthèse déterministe de nanofibres avec un procédé de dépôt laser pour des applications en microélectronique. Pour ces applications, le contrôle des propriétés du produit est essentiel puisque les nanofibres deviennent des composantes fonctionnelles au sein du dispositif. La variation des propriétés de nanofibres individuelles peut mettre en péril le fonctionnement du dispositif entier. D'un point de vue commercial, la reproductibilité est essentielle à la mise en marché d'un produit. Les nanofibres de carbone auront un rôle limité dans cette industrie si elles ne sont pas synthétisées de manière déterministe. En effet, des exigences spécifiques s'appliquent lors de la synthèse, car les dispositifs électroniques sont des ensembles complexes sensibles aux conditions environnementales. Outre les réseaux de nanofibres et les tapis de nanofibres horizontales, divers recouvrements ont été réalisés pendant ce

projet. Ces recouvrements peuvent quand même être utiles pour d'autres applications, tel que discuté à la fin du chapitre 5. Ces recouvrements sont proposés pour des applications macroscopiques où le comportement de l'ensemble est important puisque la variation des propriétés individuelles a moins d'impact. L'utilisation de ces ensembles comme recouvrements de surface ou comme membranes poreuse ou isolante peut même bénéficier d'un désordre et d'un emmêlement mutuel de nanofibre. Les applications pour l'industrie des matériaux composites sont de bons exemples. Ici, une caractéristique particulière, soit le diamètre ou l'alignement, est plus importante comparativement aux autres comme la longueur et la structure interne.

Bien qu'une synthèse déterministe soit préférable pour la majorité des applications, elle n'est pas toujours nécessaire. Il est davantage important d'isoler les caractéristiques clés du matériau pour l'application visée afin de choisir la technique de synthèse qui offre un niveau de contrôle adéquat à faible coût et à bon rendement.

CHAPITRE 7: CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

7.1. Réalisation des objectifs

L'objectif premier de cette thèse a été atteint puisque le dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser a été utilisé pour la synthèse locale et la mise en forme de recouvrements organisés de nanofibres de carbone à la surface d'un substrat. La majorité des objectifs secondaires ont aussi été atteints. Des percées au niveau de la technique de synthèse ont amélioré beaucoup le contrôle des caractéristiques des dépôts. Les différentes stratégies pre- ou postsynthèse développées dans cette thèse ont transformé cette méthode de microfabrication en une méthode de nanofabrication par laser.

Le contrôle obtenu sur les dimensions des nanofibres, leur alignement, leur disposition à la surface et leur structure interne témoigne du potentiel de cette technique laser en tant que technique de synthèse déterministe. En particulier, la pertinence de la technique DCPV-L pour la synthèse de nanofibres pour l'industrie de la microélectronique a été démontrée. De plus, certains facteurs lors de la synthèse limitant le contrôle des autres propriétés ont été identifiés. Plusieurs recommandations sont présentées dans la section 7.3 pour pallier ces limitations.

Par ailleurs, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser les dépôts. À l'aide de ces techniques d'analyse qualitative et quantitative, les effets des paramètres de synthèse sur la forme, la structure des nanofibres et sur l'ensemble des recouvrements sont maintenant mieux connus. Notamment, la microscopie électronique a permis d'examiner en détail la structure interne de nanofibres individuelles. L'analyse de la structure interne a permis de mieux comprendre le mécanisme de croissance spécifique. Un modèle de croissance a été développé pour expliquer l'occurrence des différentes formes et textures de nanofibres observées. La caractérisation a aussi démontré que les nanofibres produites par cette technique sont ordonnées pourvu que les paramètres expérimentaux favorables à l'établissement de l'ordre cristallin soient utilisés. Les recouvrements aussi sont purs et sans contaminants amorphes.

7.2. Description de l'innovation et contributions de la thèse

Malgré les percées scientifiques récentes des cinq dernières années, la synthèse contrôlée de nanostructures spécifiques constitue encore aujourd'hui le principal défi du domaine. Notons également les problèmes reliés à la séparation, la purification et la manipulation de nanostructures en carbone. La contribution de cette thèse est directement reliée à l'amélioration des méthodes de synthèse et à la compréhension du mécanisme de croissance. En fait, cette thèse contribue à l'avancement des

connaissances du domaine parce qu'elle contient des résultats très prometteurs à propos d'une technique de synthèse de nanofibres assistée par laser. L'innovation principale rapportée dans cette thèse concerne l'amélioration du contrôle des propriétés des nanofibres pendant la synthèse et la mise en forme locale d'une multitude de recouvrements. De plus, la caractérisation détaillée des nanofibres a significativement contribué à l'avancement des connaissances portant sur leur structure et aux dépendances expérimentales.

7.3. Recommandations diverses

7.3.1. Amélioration du montage expérimental

Plusieurs améliorations au montage expérimental sont nécessaires afin de développer une véritable technique de synthèse déterministe par laser. Principalement, des appareils de surveillance sont nécessaires pour déterminer la concentration des espèces chimiques dans le gaz et pour mesurer la température de synthèse à la surface du substrat. Il est recommandé d'utiliser un spectromètre ou un chromatographe pour déterminer la concentration des espèces. L'utilisation d'un pyromètre pour la mesure de la température est fortement recommandée. Les mesures de ces appareils de surveillance seraient très utiles pour étudier la cinétique de réaction. Ces données expérimentales pourraient également être utilisées

dans des logiciels de modélisation de réaction chimique à des fins prédictives et d'optimisation. Une fois couplés à un système informatisé, ces appareils de surveillance amélioreraient grandement le contrôle du procédé de nanofabrication.

L'ajout d'un système de micropositionnement à trois axes permettrait plus de degrés de liberté pour le positionnement et le mouvement relatif du laser par rapport au substrat. Ces degrés de liberté supplémentaires permettraient l'écriture directe de ligne de nanofibres horizontale ou verticale. La construction d'architectures tridimensionnelles complexes de nanofibres sur des substrats à géométrie variable serait alors possible.

7.3.2. Stratégies pour améliorer le contrôle des propriétés des nanofibres

L'amélioration de la synthèse peut se faire également par l'entremise de stratégies de préparation du motif catalytique. Les substrats poreux sont très utiles à des fins d'expérimentation, car ils sont peu coûteux. Néanmoins, les versions commerciales de ces substrats poreux sont imparfaites. Par exemple, les pores ont des diamètres irréguliers, la porosité de surface est variable et la disposition des pores est aléatoire. Il est recommandé d'utiliser des techniques lithographiques pour la mise en forme du catalyseur. La mise en forme d'un motif plus précis permettrait de mieux contrôler le diamètre, la disposition et la densité des nanofibres à la surface des substrats.

7.3.3. Paramètres expérimentaux recommandés

Il est recommandé de favoriser la croissance de nanofibres de type parallèle et de nanotubes multiparois pour les applications en microélectronique. Bien que la structure bambou puisse être utile pour des applications de stockage de matière, elle n'est pas idéale pour le transport d'électrons. Il est recommandé de réduire la pression du précurseur et d'augmenter la température de synthèse afin de favoriser l'ordre cristallin au détriment du taux de croissance. L'ajout d'un agent réducteur diminuerait aussi les contaminants amorphes.

7.4. Direction de la recherche et travaux futurs

Par rapport aux recouvrements déjà réalisés, il serait intéressant à l'avenir de caractériser leurs propriétés mécaniques, optiques et électriques. Notamment, les propriétés électriques des nanofibres alignées verticalement sont encore inconnues. Une étude cinétique pour l'optimisation des paramètres est aussi recommandée. Éventuellement, les travaux futurs devront être orientés vers l'application des nanofibres en microélectronique. Il reste à démontrer la synthèse de nanofibres alignées directement à la surface de microélectrodes par DCPV-L. Ensuite, il sera nécessaire de démontrer la synthèse de nanofibres directement sur une puce CMOS. La

performance de ces microsystemes hybrides à composantes en nanocarbone devra être évaluée.

Mis à part les applications en microélectronique, l'application de nanofibres comme composantes fonctionnelles dans des senseurs biochimiques et dans des systèmes électromécaniques est également intéressante. La caractérisation de leurs propriétés biochimiques est donc recommandée. Autrement, il est recommandé de déterminer leurs propriétés mécaniques pour leur utilisation en tant que renforts nanométriques ou de recouvrements tribologiques.

LISTE DES RÉFÉRENCES

1. S. Iijima, "Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high-resolution electron microscopy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 50, no. 3, pp. 675-683, 1980.
2. S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, "Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns," *Chemical Physics Letters*, vol. 309, pp. 165-170, 1999.
3. F. Okuyama, T. Hayashi, M. Kawasaki, K. Ibe, "Vapor-grown atomic filaments of graphite," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 2, pp. 161-163, 2000.
4. N.A. Kiselev, J.L. Hutchison, A.P. Moravsky, E.V. Rakova, E.V. Dreval, C.J.D. Hetherington, D.N. Zakharov, J. Sloan, R.O. Loutfy, "Carbon micro- and nanotubes synthesized by PE-CVD technique: tube structure and catalytic particles crystallography," *Carbon*, vol. 42, pp. 149-161, 2004.
5. H.O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*, New Jersey: Noyes Publications, 1993.
6. V.I. Merkulov, D.K. Hensley, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M.L. Simpson, "Control mechanisms for the growth of

- isolated vertically aligned carbon nanofibers,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 10570-10577, 2002.
7. A.V. Melechko, V.I. Merkulov, T.E. McKnight, M.A. Guillorn, K.L. Klein, D.H. Lowndes, M.L. Simpson, “Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: controlled synthesis and directed assembly,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, 041301-1-041301-39, 2005.
 8. R.G. Ding, G.Q. Lu, Z.F. Yan, M.A. Wilson, “Recent Advances in the Preparation and Utilization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1, pp. 7-30, 2001.
 9. M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, “Pyrolytic carbon nanofibers and nanotubes: structure and applications,” in *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Great Britain: Kluwer Academic Publishers, 2002, pp. 83-92.
 10. B. Bhushan, *Springer handbook of nanotechnology*, Berlin: Springer, 2004.
 11. C.H. Kiang, M. Endo, P.M. Ajayan, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, “Size effects in carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 81, no. 9, pp. 1869-1872, 1998.
 12. M. Monthieux, V.L. Kuznetsov, “Who should be given credit for the discovery of carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 44, pp. 1621-1623, 2006.

13. T.V. Hughes, R.C. Chambers, *Brevet Américain*, US 405480, 18 Juin, 1889. [En ligne]. Disponible: <http://patft.uspto.gov>. [Consulté le 10 mars 2007].
14. L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, "O. strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte," *Zurn Fisic Chim*, vol. 26, pp. 88-95, 1952.
15. M. Hiller, N. Lange, "The structure of graphite filaments," *Z Kristallogr*, vol. 111, pp. 24-34, 1958.
16. S. Iijima, "Helical microtubules of graphite carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
17. S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, pp. 603-605, 1993.
18. D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, "Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall," *Nature*, vol. 363, pp. 605-607, 1993.
19. P. Avouris, J. Chen, "Nanotube electronics and optoelectronics," *Materials Today*, vol. 9, no 10, pp. 46-54, 2006.
20. B.S. Harrison, A. Atala, "Carbon nanotube applications for tissue engineering," *Biomaterials*, vol. 28, pp. 344-353, 2007.

21. J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites," *Polymer*, vol. 44, pp. 5893-5899, 2003.
22. Hyperion catalyst Inc, "Nanotube technology". [En ligne]. Disponible : <http://www.fibrils.com/technology2.htm>. [Consulté 10 mars 2007].
23. J.P. Tu, L.P. Zhu, K. Hou, S.Y. Guo, "Synthesis and frictional properties of array film of amorphous carbon nanofibers on anodic aluminum oxide," *Carbon*, vol. 41, no. 6, pp. 1257-1263, 2003.
24. R. W. Bogue, "Nanotechnology: what are the prospects for sensors?," *Sensor Review*, vol. 24, no. 3, pp. 253-260, 2004.
25. K. Balasubramanian, M. Burghard, "Biosensors based on carbon nanotubes," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 385, pp. 452-468, 2006.
26. H. Zhong et al. "Utilization of carbon fibers in thermal management of microelectronics," *Proceedings of the International Symposium and Exhibition on Advanced Packaging Materials Processes, Properties and Interfaces, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc*, pp. 259-265, 2005.

27. Z.G. Mao, A. Garg, S.B. Sinnott, "Molecular dynamics simulations of the filling and decorating of carbon nanotubules," *Nanotechnology*, vol. 10, pp. 273-277, 1999.
28. B.J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas, L.G. Bachas, "Aligned multiwalled carbon nanotube membranes," *Science*, vol. 303, pp. 62-65, 2004.
29. A.P. Graham, G.S. Duesberg, W. Hoenlein, F. Kreupl, M. Liebau, R. Martin, B. Rajasekharan, W. Pamler, R. Seidel, W. Steinhögl, E. Unger. "How do carbon nanotubes fit in the semiconductor roadmap?," *Applied Physics A*, vol. 80, pp. 1141-1151, 2005.
30. S.E. Baker, K.Y. Tse, C.S. Lee, R.J. Hamers, "Fabrication and characterization of vertically aligned carbon nanofiber electrodes for biosensing applications," *Diamond and Related Materials*, vol. 15, pp. 433-439, 2006.
31. M.A. Guillorn, A.V. Melechko, V.I. Merkulov, E.D. Ellis, C.L. Britton, M.L. Simpson, D.H. Lowndes, L.R. Baylor, "Operation of a gated field emitter using an individual carbon nanofiber cathode," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 21, pp. 3506-3508, 2001.
32. M.A. Guillorn, A.V. Melechko, V.I. Merkulov, E.D. Ellis, M.L. Simpson, L.R. Baylor, G.J. Bordonaro, "Microfabricated field emission devices using carbon nanofibers as cathode elements," *Journal of Vacuum*

- Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 19, pp. 2598-2601, 2001.
33. M.A. Guillorn, X. Yang, A.V. Melechko, D.K. Hensley, M.D. Hale, V.I. Merkulov, M.L. Simpson, L.R. Baylor, W.L. Gardner, D.H. Lowndes, "Vertically aligned carbon nanofiber-based field emission electron sources with an integrated focusing electrode," *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 22, no. 1, pp. 35-39, 2004.
34. H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi, F. Okuyama, "Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 17, pp. 2578-2580, 2001.
35. T. Matsumoto, H. Mimura, "Point x-ray source using graphite nanofibers and its application to x-ray radiography," *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 1637-1639, 2003.
36. T.E. McKnight, A.V. Melechko, D.W. Austin, T. Sims, M.A. Guillorn, M.L. Simpson, "Microarrays of vertically-aligned carbon nanofiber electrodes in an open fluidic channel," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 22, pp. 7115-7125, 2004.
37. Q. Ye, A. Cassell, H. Liu, K.-J. Chao, J. Han, M. Meyyappan, "Large-scale fabrication of carbon nanotube probe tips for atomic force

- microscopy critical dimension imaging applications,” *Nano Letters*, vol. 4, pp. 1301-1308, 2004.
38. T.E. McKnight, A.V. Melechko, D.K. Hensley, D.G.J. Mann, G.D. Griffin, M.L. Simpson, “Tracking gene expression after DNA delivery using spatially indexed nanofiber arrays,” *Nano Letters*, vol. 4, 1213-1219, 2004.
 39. J. Robertson, “Realistic applications of CNTs,” *Materials Today*, vol. 7, pp. 46-52, 2004.
 40. The University of Reading, “NanoScience and materials department,” 2006. [En ligne]. Disponible : <http://www.rdg.ac.uk/tubes.htm>. [Consulté le 12 août 2006].
 41. Cheap tubes Inc, “Cheap Tubes Inc's Carbon Nanotube (CNTs) Price List,” 2007. [En ligne]. Disponible : <http://www.cheaptubesinc.com/pricelist.htm>. [Consulté le 12 mars 2007].
 42. Carbon Nanotechnologies Incorporated, “Online Store,” 2007. [En ligne]. Disponible:http://www.cnanotech.com/pages/store/6-0_online_store.html. [Consulté le 12 mars 2007].
 43. First Nano Inc, “Achieve control & repeatability for carbon nanotube and semiconducting nanowire synthesis research,” [En ligne]. Disponible:<http://www.firstnano.com/sales.php><http://www.firstnano.com/>. [Consulté le 12 mars 2007].

44. Applied Science Inc., "Nanographite Materials (NGM)," [En ligne].
Disponible : <http://www.apsci.com/ngm-about.html>. [Consulté le 12 mars 2007].
45. S. Motojima, W. Hwang, X. Chen, "Preparation and properties of microcoils and microtubes of NbC/C/Nbc by vapor phase metallizing of regular carbon microcoils," *Material Research Bulletin*, vol. 35, pp. 1517-1524, 2000.
46. D. Tomanek, R.J. Enbody, *Science and Application of Nanotubes*, Berlin: Springer - Verlag, 2000.
47. T.E. McKnight, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, V.I. Merkulov, M.J. Doktycz, C.T. Culbertson, S.C. Jacobson, D.H. Lowndes, M.L. Simpson, "Effects of microfabrication processing on the electrochemistry of carbon nanofiber electrodes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 10722-10728, 2003.
48. D. Qian, G.J. Wagner, W.K. Liu, M.-F. Yu, R.S. Ruoff, "Mechanics of Carbon Nanotubes," *Applied Mechanics Review*, vol. 55, pp. 495-533, 2002.
49. M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, R.S. Ruoff, "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load," *Science*, vol. 287, pp. 637-640, 2000.

50. W.D.J. Callister, *Materials Science and Engineering an Introduction*, 6th edition, New York: Wiley, 2003.
51. C. Schonenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.P. Salvetat, L. Forro, "Interference and interaction in multi-wall carbon nanotubes," *Applied Physics A*, vol. 69, pp. 283-295, 1999.
52. P. Kim, L. Chi, A. Majumdar, P.L. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 21, pp. 215502/1-215502/4, 2001.
53. A.P. Graham, G.S. Duesberg, R. Seidel, M. Liebau, E. Unger, F. Kreupl, W. Hönlein, "Towards the integration of carbon nanotubes in microelectronics," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 1296-1300, 2004.
54. W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J.H. Hafner, M. Tinkham, H. Park, "Fabry - Perot interference in a nanotube electron waveguide," *Nature*, vol. 411, pp. 665-669, 2001.
55. Z. Yao, C. Dekker, P. Avouris, "Electrical transport through single-wall carbon nanotubes," in *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application*, Berlin: Springer, 2001, pp. 147.
56. "International technology roadmap for semiconductors executive summary," *International Technology Roadmap for Semiconductors*,

2005. [En ligne]. Disponible: <http://public.itrs.net>. [Consulté le 1 février 2007].
57. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes," *Science*, vol. 273, pp. 483-487, 1996.
 58. S. B. Lee, K.B.K. Teo, M. Chhowalla, D.G. Hasko, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, H. Ahmed, "Study of multi-walled carbon nanotube structures fabricated by PMMA suspended dispersion," *Microelectronic Engineering*, vol. 61-62, pp. 475-483, 2002.
 59. L. Zhang, D. Austin, V.I. Merkulov, A.V. Melechko, K.L. Klein, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M.L. Simpson, "Four-probe charge transport measurements on individual vertically aligned carbon nanofibers," *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 3972-3974, 2004.
 60. J. F. Shackelford, W. Alexander, *Materials Science and Engineering Handbook*, Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
 61. Y. Ando, "Growing carbon nanotubes," *Materials Today*, vol. 7, no. 10 pp. 22-29, 2004.
 62. M. Paradise, T. Goswami, "Carbon nanotubes - production and industrial application," *Materials and Design*, vol. 28, no. 5, pp. 1477-1489, 2007.

63. Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, S. Iijima, "Mass production of single-wall carbon nanotubes by the arc plasma jet method," *Chemical Physics Letters*, vol. 323, pp. 580-585, 2000.
64. X. Zhao, S. Inoue, M. Jinno, T. Suzuki, Y. Ando, "Macroscopic oriented web of single-wall carbon nanotubes," *Chemical physics letters*, vol. 373, pp. 266-271, 2003.
65. H. Huang, H. Kajiura, S. Tsutsui, Y. Hirano, M. Miyakoshi, A. M. Ata, "Large-scale rooted growth of aligned super bundles of single-walled carbon nanotubes using a directed arc plasma method," *Chemical physics letters*, vol. 343, pp. 7-14, 2001.
66. K.L. Choy. "Chemical vapour deposition of coatings," *Progress in Materials Science*, vol. 48, pp. 57-170, 2003.
67. H.O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition - principles, technology and applications*, 2nd, New Jersey: Andrew Publishing/Noyes, 1999.
68. T. Uchino, K.N. Bourdakos, C.H. de Groot, P. Ashburn, S. Wang, M.E. Kiziroglou, G.D. Dilliwai, D.C. Smith, "Catalyst free low temperature direct growth of carbon nanotubes," *5th IEEE Conference on Nanotechnology*, vol. 2, pp. 857-860, 2005.

69. H. Dai, "Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties," *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, pp. 1035-1044, 2002.
70. Y. Yan, M.B. Chan-Park, Q. Zhang, "Advances in carbon-nanotube assembly," *Small*, vol. 3, no. 1, pp. 24-42, 2007.
71. Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu, "The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor," *Chemical Physics Letters*, vol. 364, pp. 568-572, 2002.
72. W. Wasel, K. Kuwana, P.T.A. Reilly, K. Saito. "Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs," *Carbon*, vol.45, pp. 833-838, 2007.
73. C.N.R. Rao, R. Sen, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, "Large aligned-nanotube bundles from ferrocene pyrolysis," *Chemical Communications*, vol. 15, pp. 1525-1526, 1998.
74. C. Öncel, Y. Yürüm. "Carbon nanotube synthesis via the catalytic CVD method: a review of the effect of reaction parameters," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanostructures*, vol. 14, pp. 17-37, 2006.
75. M. Grujicic, G. Cao, B. Gersten, "Optimization of the chemical vapor deposition process for carbon nanotube fabrication," *Applied Surface Science*, vol. 199, pp. 90-106, 2002.

76. I.P Herman, "Laser-assisted deposition of thin films from gas-phase and surface-adsorbed molecules," *Chemical Review*, vol. 89, pp. 1323-1357, 1989.
77. S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, B. Kleinsorge, "Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 135-137, 2003.
78. S. Hofmann, B. Kleinsorge, C. Ducati, A.C. Ferrari, J. Robertson, "Low-temperature plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 1171-1176, 2004.
79. B.O. Boskovic, V. Stolojan, R.U.A. Khan, S. Haq, S.R.P. Silva, "Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature," *Nature Materials*, vol. 1, pp. 165-168, 2002.
80. F. Jansen, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, , New York: American Vacuum Society, 1998.
81. J. Mazumder, J. Kar, *Theory and application of laser chemical vapour deposition*, New York : Plenum Press. 1995.
82. John McMurry, *Organic Chemistry*, 4th edition, Toronto: Brooks/Cole, 1996.

83. J. Nielsen, D.L. Trim, "Mechanism of carbon formation on nickel-containing catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 48, pp. 155-165, 1997.
84. D. Jean, C. Duty, R. Johnson, S. Bondi, W.J. Lackey, "Carbon fiber growth kinetics and thermodynamics using temperature controlled LCVD," *Carbon*, vol. 40, pp. 1435-1445, 2002.
85. G. Leyendecker, H. Noll, D. Bauerle, P. Geittner, H. Lydtin, "Rapid determination of apparent activation energies in chemical vapor deposition," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 130, pp. 157-160, 1983.
86. J. Doppelbauer, "Kinetische untersuchungen an laserinduzierten pyrolytischen prozessen," Dissertation, Linz, Austria, 1987.
87. C.A. Taylor, W.K.S. Chiu, "Characterization of CVD carbon films for hermetic optical fiber coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 168, pp. 1-11, 2003.
88. C. Duty, D. Jean, J. Lackey, "Laser chemical vapour deposition: materials, modeling, and process control," *International Materials Review*, vol. 46, pp. 271-285, 2001.
89. D. Bauerle, *Laser processing and chemistry*, 2nd edition, Berlin: Springer, 1996.

90. W.G. Breiland, P. Ho, *CVD principles and applications*, San Diego: Academic Press, 1993.
91. S. Leppavuori, J. Remes, H. Moilanen. "Utilisation of Cu(hfac)tmvs precursor gas in LCVD integrated circuit repair system," *Applied Surface Science*, vol. 138-139, pp. 123-129, 1999.
92. J. Han, K. Jensen, "Combined experimental and modeling studies of laser-assisted chemical vapor deposition of copper from copper(I)-hexafluoroacetylacetonate trimethylvinylsilane," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 4, pp. 2240-2250, 1994.
93. C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman, "Microstructure and growth mechanism of laser grown carbon microrods as a function of experimental parameters," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 5, pp. 2737-2743, 2004.
94. M. Boman, H. Westberg, S. Johansson, J. Schweitz, "Helical microstructures grown by laser assisted chemical vapour deposition," *IEEE Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 162-167, 1992.
95. R. Dean, P.C. Nordine, C.G. Christodoulou, "A novel method for fabricating 3-D Helical THz antennas directly on semiconductor substrates," *SPIE Proceedings of the 1999 TeraHertz Spectroscopy and Applications*, vol. 3617, pp. 67-77, 1999.

96. K. Williams, J. Maxwell, K. Larsson, M. Boman, "Freeform fabrication of functional microsolenoids, electromagnets and helical Springs using high-pressure laser chemical vapor deposition," *Proceedings of the 12th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 232-237, 1999.
97. J. Pegna, D. Messia, W.H. Lee, "Trussed structures: freeform fabrication without the layers," *Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings*, pp. 49-58, 1997.
98. F. A. Houle, "Basic mechanism in laser etching and deposition," *Applied Physics A*, vol. 41, pp. 315-330, 1986.
99. T.H. Baum, P.B. Comita, "Laser-induced chemical vapor deposition of metals for microelectronics technology," *Thin solid Films*, vol. 218, pp. 80-94, 1992.
100. T.H. Baum, P.B. Comita, T.T. Kodas, "Laser-induced gold deposition for thin-film circuit repair," *SPIE Symposium on lasers in microelectronics manufacturing*, vol. 1598, pp. 122-131, 1991.
101. A.F. Bernhardt, B.M. McWilliams, F. Mitlitsky, J. Whitehead, "Laser microfabrication technology and its application to high speed interconnect of gate arrays," *Photon, Beam, and Plasma Stimulated Chemical Processes at Surfaces Symposium*, vol. 75, pp. 633-644, 1987.

102. J.B. Park, C.J. Kim, P.E. Shin, S.H. Park, H.S. Kang, S.H. Jeong,
“Hybrid LCVD of micro-metallic lines for TFT-LCD circuit repair,”
Applied Surface Science, vol. 253, no. 2, pp. 1029-1035, 2006.
103. T.A. Wassick, L. Economikos, “Open repair technologies for MCM-D,”
*IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing
Technology Part B: Advanced Packaging*, vol. 18, no. 1, pp. 154-162,
1995.
104. R.T.K Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite,
“Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed
decomposition of acetylene,” *Journal of Catalysis*, vol. 26, pp. 51-62,
1972.
105. J.W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles, “Filamentous carbon formation
and gasification: thermodynamics, driving force, nucleation, and
steady-State growth,” *Journal of Catalysis*, vol. 169, pp. 240-249,
1997.
106. O. Louchev, T. Laude, Y. Sato, H. Kanda, “Diffusion-controlled kinetics
of carbon nanotube forest growth by chemical vapor deposition,”
Journal of Chemical Physics, vol. 118, pp. 7622-7634, 2003.

107. R. Alexandrescu, A. Crunteanu, R.E. Morjan, F. Rohmund, L.K.L. Falk, G. Ledoux, F. Huisken, "Synthesis of carbon nanotubes by CO₂-laser-assisted chemical vapour deposition," *Infrared Physics Technology*, vol. 44, pp. 43-50, 2003.
108. F. Rohmund, R.E. Morjan, G. Ledoux, F. Huisken, R. Alexandrescu, "Carbon nanotube films grown by laser-assisted chemical vapor deposition," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 20, no. 3, pp. 802-811, 2002.
109. Y. Fujiwara, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Inoue, K. Matsumoto, "Position-controlled growth of single-walled carbon nanotubes by laser-irradiated chemical vapor deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 4A, pp. 1581-1584, 2005.
110. K.. Kwok, W.K.S Chiu, "Growth of carbon nanotubes by open-air laser-induced chemical vapor deposition," *Carbon*, vol. 43, pp. 437-446, 2005.
111. K. Kwok, W.K.S. Chiu. "Continuous deposition of carbon nanotubes on a moving substrate by open-air laser-induced chemical vapor deposition," *Carbon*, vol. 43, pp. 2571-2578, 2005.
112. K. Kwok, W.K.S Chiu, "Growth Kinetics and microstructure of carbon nanotubes using open air laser chemical vapor deposition," *Diamond Related Materials*, vol. 15, pp. 1438-1446, 2006.

113. J. Shi, Y.F. Lu, K. Tan, X.W. Wang, "Catalyst deposition and carbon nanotubes synthesis by laser-assisted chemical vapor deposition," *24th International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics Congress Proceedings*, pp 349-358, 2005.
114. S.N. Bondi, W.J. Lackey, R.W. Johnson, X. Wang, Z.L. Wang, "Laser assisted chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes and their characterization," *Carbon*, vol. 44, pp. 1393-1403, 2006.
115. J. Shi, Y.F. Lu, K.J. Yi, Y.S. Lin, S.H. Liou, J.B. Hou, X.W. Wang, "Direct synthesis of single-walled carbon nanotubes bridging metal electrodes by laser-assisted chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 083105-1-083105-3, 2006.
116. J. Shi, Y.F. Lu, H. Wang, K.J. Yi, Y.S. Lin, R. Zhang, S.H. Liou, "Synthesis of suspended carbon nanotubes on silicon inverse-opal structures by laser-assisted chemical vapour deposition," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 3822-3826, 2006.
117. M.H. Rummeli, C. Kramberger, M. Löffler, M. Kalbác, H.W. Hübers, A. Grüneis, A. Barreiro, D. Grimm, P. Ayala, T. Gemming, F. Schäffel, L. Dunsch, B. Büchner, T. Pichler, "Synthesis of single wall carbon nanotubes with invariant diameters using a modified laser assisted chemical vapour deposition route," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 5469-5473, 2006.

118. S. Amelinckx, X.B. Zhang, D. Bernaerts, X.F. Zhang, V. Ivanov, J.B. Nagy, "A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes," *Science*, vol. 265, pp. 635-639, 1994.
119. X. Sun, R. Li, B. Stansfield, J.-P. Dodelet, G. Ménard, S. Désilets, "Controlled synthesis of pointed carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 45, pp. 732-737, 2007.
120. J.D. Fowlkes, A.V. Melechko, K.L. Klein, P.D. Rack, D.A. Smith, D.K. Hensley, M.J. Doktycz, M.L. Simpson, "Control of catalyst particle crystallographic orientation in vertically aligned carbon nanofiber synthesis," *Carbon*, vol. 44, pp. 1503-1510, 2006.
121. M. Terrones, A. Jorio, M. Endo, A.M. Rao, Y.A. Kim, T. Hayashi, H. Terrones, J.-C. Charlier, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "New direction in nanotube science," *Materials Today*, vol. 7, pp. 30-45, 2004.
122. S.S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H.J. Dai, "Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties," *Science*, vol. 283, pp. 512-514, 1999.
123. D.C. Li, L.M. Dai, S.M. Huang, A.W.H. Mau, Z.L. Wang, "Structure and growth of aligned carbon nanotube films by pyrolysis," *Chemical Physics Letter*, vol. 316, pp. 349-355, 2000.

124. J. Li, C. Papadopoulos, J.M. Xu, M. Moskovits, "Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 367-369, 1999.
125. V.I. Merkulov, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M.L. Simpson, "Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 2970-2972, 2001.
126. S. M. Huang, X. Y. Cai, J. Liu, "Growth of millimeter-long and horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on flat substrates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 5636-5637, 2003.
127. C.M. Yeh, M.Y. Chen, J.S. Syu, J.-Y. Gan, J. Hwang, "Effect of gravity on the growth of vertical single-walled carbon nanotubes in a chemical vapor deposition process," *Applied Physics Letters*, vol. 89, 033117-1-033117-3, 2006.
128. T. Belin, F. Epron, "Characterization methods of carbon nanotubes: a review," *Materials Science and Engineering B*, vol. 119, pp.105-118, 2005.
129. K. Dasgupta, D. Sathiyamoorthy, "Disordered carbon - its preparation, structure, and characterization," *Materials Science and Technology*, vol. 19, no. 8, pp. 995-1002, 2003.

130. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes," *Physics Reports*, vol. 409, pp. 47-99, 2002.
131. M. S. Dresselhaus , G. Dresselhaus, A. Jorio , A. G. Souza Filho, R. Saito, "Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 40, pp. 2043-2061, 2002.
132. J. Robertson, "Growth of nanotubes for electronics," *Materials Today*, vol. 10, no.1-2, pp.36-43, 2007.
133. G. S. Duesberg, A. P. Graham, F. Kreupl, M. Liebau, R. Seidel, E. Unger, W. Hoenlein, "Ways towards the scaleable integration of carbon nanotubes into silicon based technology," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 354-361, 2004.

ANNEXE: MICROSTRUCTURE INVESTIGATION AND HEAT
TREATMENT OF NANOCRYSTALLINE LASER-DEPOSITED CARBON
FIBERS

Applied Surface Science, vol. 252, pp. 4381–4386, 2006.

C. Fauteux,^{1*} R. Longtin,¹ J. Pegna,¹ M. Boman ²

1. Freeform Fabrication Labs, 2900 boul. Édouard-Montpetit, Campus de l'Université de Montréal, 2500 chemin de Polytechnique, Pavillon J-A Bombardier, Montréal, H3T 1J4, Canada. 2. Department of Materials Chemistry, Uppsala University, Box 538, 751 21 Uppsala, Sweden.

*Corresponding author: Tel. +01 514 3404711 ext.7408; Fax. +01 514 3405282; Department of mechanical engineering, École Polytechnique de Montréal, Pavillon J-A Bombardier, Box 6079, Station A, Montréal, PQ H3C 3A7, Canada.

PACS 81.05.Uw; 78.30.Jw; 61.14.Lj

Keywords: Carbon fibers, Laser-assisted CVD, Raman spectroscopy, Transmission electron microscopy

A.1. Abstract

Carbon fibers were deposited by laser-assisted chemical vapor (LCVD) deposition from ethylene at sub-atmospheric pressure. Prior Raman spectroscopy analysis allowed the determination of the crystal size (average value of 3 nm in the edge region and from 8 to 113 nm in the center region). In this analysis, the microstructure of as-grown and heat treated fibers was examined using micro-Raman spectroscopy and transmission electron microscopy. The analysis revealed the degree of three-dimensional ordering of graphite planes and that the fibers were porous.

A.2. Introduction

Carbon fibers are usually produced from liquid or solid organic precursors such as aromatic hydrocarbons or polymers. Carbon fibers can also be produced directly from the gas phase by laser chemical vapor deposition (LCVD). This technique utilises a focused laser beam to initiate and maintain a three dimensional chemically driven deposition process.

It has been shown that LCVD produced carbon fibers have a unique microstructure [1]. The degree of crystallographic ordering varies within the fiber. Essentially, the polycrystalline carbon fibers exhibit a radial change in graphite crystallite size. The purpose of this work is to further investigate the structure of LCVD produced carbon fiber by transmission electron

microscopy and to verify the results previously obtained by micro-Raman spectroscopy. The crystalline anisotropy accounts for the materials inferior mechanical properties and a recrystallization could produce more isotropic fibers. Therefore, LCVD carbon fibers were heat treated and the induced change in the microstructure was investigated by Raman spectroscopy.

A.3. Experimental

Carbon fibers were grown on a glassy carbon substrate from ethylene at different precursor pressures and laser power. A system schematic is available in a previous publication [1]. An argon ion laser (TEM_{00}) operated at 514.5 nm with a focal diameter of 88 microns was used to initiate and maintain a pyrolytic deposition process.

A thin sample ($9 \times 15 \mu\text{m}$, thickness $\approx 100 \text{ nm}$) was extracted from a fiber grown at 0.75 W and 41.1 kPa using a Hitachi FB-200A focused ion beam system. The sample was cut out from the edge of the fiber and, taking into account losses during the thinning process, would be representative of a region between 5 and 20 μm from the surface. A Jeol JEM-2100F FEG-TEM operating at 200 kV with a Gatan Ultrascan 1000 TEM camera was used to record electron diffraction patterns. The camera lengths of the microscope were calibrated using a gold polycrystalline sample. A Gatan BF/ADF STEM 805 detector was then used to take annular dark field STEM images at

different camera lengths, thus imaging with different diffraction vectors and a varying mass-thickness contrast.

Three carbon fibers ([0.75 W, 100 kPa], [1 W, 100 kPa], [2 W, 80 kPa]) were heat treated at 1200°C for 60 minutes in a 7.6 cm diameter tubular oven with an argon atmosphere (99.998% purity). The samples were laid flat in an alumina crucible. The heating rate was 10°C/min from 20°C to 1100°C. From 1100°C to 1200°C, the temperature was steadily raised by 5°C/min and the maximum temperature was kept constant for 60 min. The cooling rate was 10°C/min. The fibers were subsequently cast in acrylic resin and polished.

A Renishaw InVia Reflex micro-Raman spectroscope, with a $\times 50$ objective lens and 514.5 nm argon ion laser, was used for the Raman analysis. The spatial resolution was 1 cm^{-1} and the spectral resolution was 2 cm^{-1} . Several spectra were taken at different positions along the fiber diameter until the whole cross-section was covered. Spectra analysis and peak fitting was done using the Renishaw WIRE 2.0 program. A mix of Gaussian and Lorentzian functions was used for peak fitting. The following peak fitting parameters was used: D ($\sim 1355\text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1581\text{ cm}^{-1}$), D' ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$), G' ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) and various combination and overtones such as $1083+D$ ($\sim 2438\text{ cm}^{-1}$), $D+G$ ($\sim 2945\text{ cm}^{-1}$), $2G$ ($\sim 3176\text{ cm}^{-1}$), $2D'$ ($\sim 3244\text{ cm}^{-1}$) when present [2].

A.4. TEM and STEM analysis

The diffraction patterns obtained from different regions of the sample were all very similar (Fig. A.1). The diffraction rings' radii were measured (Table A.I). The radius to interplanar spacing ratios indicates that the material is polycrystalline graphite [3]. The non-uniform intensity distribution along the continuous rings (arcing) reflects a preferred orientation of the crystallites in the sample [4]. The rings are diffuse but not to the extent of halos usually observed for amorphous materials. This type of pattern is characteristic of a low crystallite size, probably between 2 and 10 nm.

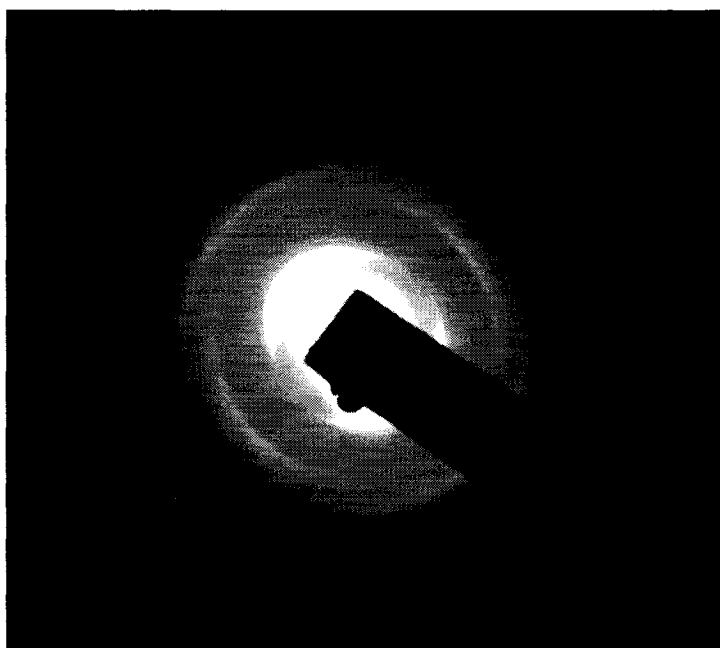


Fig. A.1. Selected area diffraction pattern of polycrystalline graphite, L 20 cm

Table A.I. R measurements and graphite crystallographic parameters

Ring	h	k	l	d	I	R
				Å	%	mm
1	0	0	2	3.35	100	2.01
2	1	0	0	2.13	50	3.34
3	1	0	1	2.04	50	4.18
4	1	0	2	1.801	30	5.72
5	0	0	4	1.675	80	6.65
6	1	0	3	1.541	60	8.79
7	1	1	0	1.23	90	9.87

Dark field STEM images were then recorded in two different regions of the sample using the annular detector. This imaging technique enhances the diffraction contrast since it allows whole diffraction rings to contribute to the image provided that the appropriate camera length is selected. The first series of images were recorded at the very edge of the sample (region 1). Fig. A.2a was recorded at camera length (L) of 12 cm and a magnification of $\times 250\,000$. In this image, the main contrast arises from changes in mass-thickness but there is also a contribution from the first 3 diffraction rings. The left portion of the image is more intense than the right, indicating an

increase in thickness as we move away from the edge of the sample. The white band at the edge of the sample is due to Z contrast: it is a layer of tungsten deposited during sample preparation. The bright spots in the image indicate the presence of crystalline clusters. As it was expected, there are more crystals as we move towards the core of the fiber.

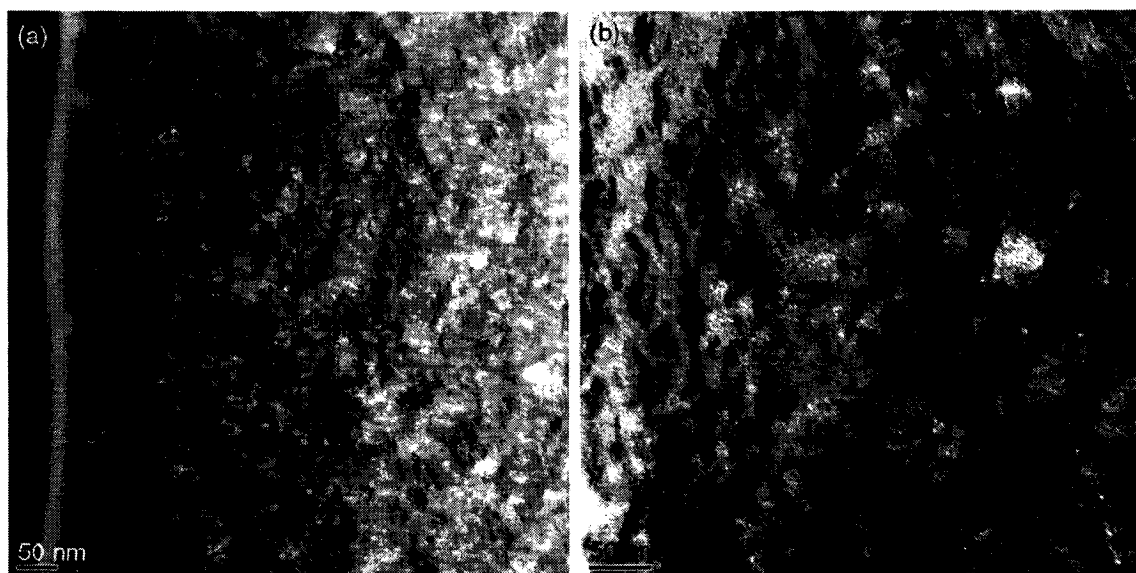


Fig. A.2. a) ADF-STEM image of region 1, L 12 cm, $\times 250\,000$ b) ADF-STEM image of region 1, L 3 cm, $\times 400\,000$

Fig. A.2b is a magnification of the preceding image but, since the camera length is shorter, the contrast is different. At a $L = 3$ cm, the detector receives the signal of diffraction rings 6 and 7. This image also has less mass-thickness contrast since the incoherent scattering from which it arises

is strongly forward peaked, mostly missing the detector at this camera length. At this magnification, it can be observed that this region is composed of amorphous carbon filaments of varying sizes in which small graphite crystallites are embedded. These filaments are roughly aligned with the fiber axis. The size of the crystallites is estimated to be 2 nm. Aggregates of crystallites form clusters of sizes between 10 and 50 nm.

More ADF-STEM images were recorded in another region of the sample, approximately 5 μm from the edge of the sample. Figs. A.3a and A.3b are images of the same area at a magnification of $\times 250\,000$ but with different diffraction and mass-thickness contrast.

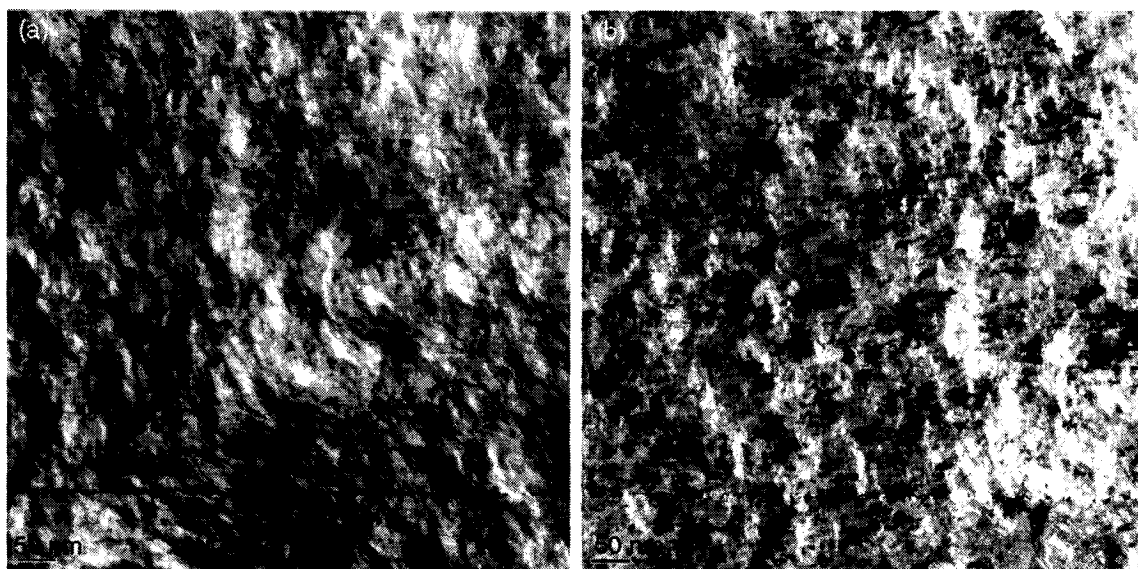


Fig. A.3. a) ADF-STEM image of region 2, $L = 4\text{ cm}$, $\times 250\,000$ b) ADF-STEM image of region 2, $L = 12\text{ cm}$, $\times 250\,000$

On Fig. A.3a ($L = 4$ cm), the diffraction contrast arises from diffraction rings 5, 6 and 7. The most striking features are the wave-like vertical lines that appear in most of the image. These waves can also be seen with a camera length of 3 cm (diffraction contrast from rings 6 and 7) but not with a camera length of 2 cm (only mass-thickness contrast). On the other hand, Fig. A.3b ($L = 12$ cm) exhibits contrast from diffraction rings 1, 2 and 3 with more mass-thickness contrast than Fig. A.3a. The same bright features, which are probably due to thickness contrast unless we are in a zone axis, can be seen but the waves have disappeared. Knowing that the waves also appear in images taken with $L = 6$ cm (diffraction contrast from rings 3, 4, 5, 6), $L = 8$ cm (diffraction contrast from rings 2, 3, 4, 5) and $L = 10$ cm (diffraction contrast from rings 2, 3, 4), by a process of elimination, it can be stated that these waves are symptomatic of the planes producing diffraction ring 1, plan (0 0 2), being perpendicular to the surface of the sample and thus parallel to the fiber axis from which it was extracted. Here, the presence of black spots is indicative of extensive material porosity since they remain visible regardless of the diffraction contrast.

A.5. Heat treatment and graphitization

The evolution of the Raman surface spectra for the 2 W fiber is shown in Fig. A.4. The as-grown fiber surface spectrum has a wide G ($\nu = 1590$ cm^{-1} , $\Delta = 82.4$ cm^{-1}) peak and D ($\nu = 1355$, $\Delta = 194.7$ cm^{-1}) peak. Both these peaks are shifted to higher frequencies and the second order features are not well defined. These spectrum features indicate the presence of amorphous carbon. On the other hand, the heat treated surface spectrum has a more defined G ($\nu = 1585$ cm^{-1} , $\Delta = 71.4$ cm^{-1}) peak and D ($\nu = 1352$ cm^{-1} , $\Delta = 102.2$ cm^{-1}) peak centered at lower frequencies. Also, the G' ($\nu = 2699$ cm^{-1} , $\Delta = 130.4$ cm^{-1}) peak and other second order features become apparent.

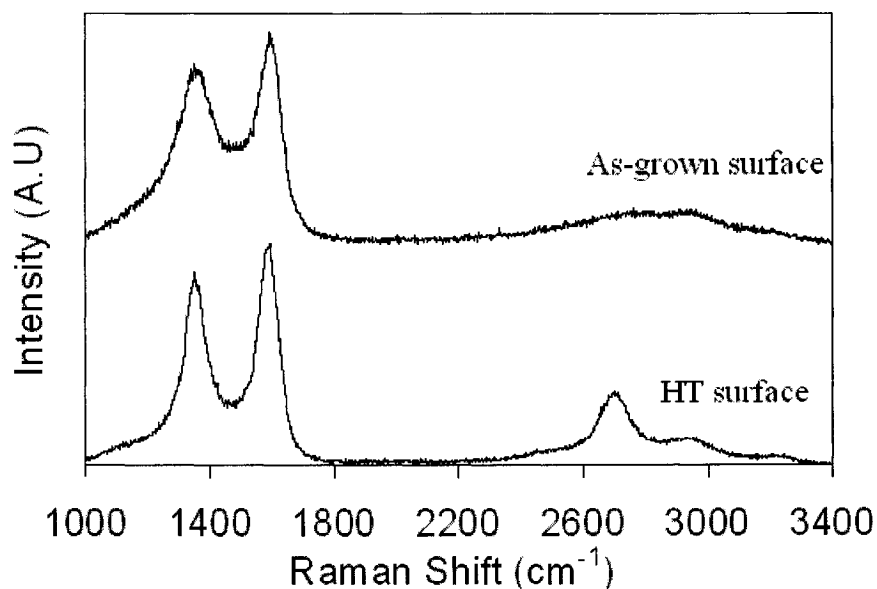


Fig. A.4. Change in the Raman surface spectra after heat treatment

These new features indicate that the material is in the first stage of the graphitization trajectory where the structure changes from amorphous carbon to nanocrystalline graphite [2,5]. In this stage, the intensity ratio of the D and G peaks (I_D/I_G) will decrease with graphitization from 2 to 0. This ratio is related to the in-plane grain size L_a according to the Tuinstra-Koenig equation (TK) [6]:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad C(\lambda = 514.5 \text{ nm}) \approx 4.4 \text{ nm}, \quad (1)$$

For grain sizes below 2 nm, the I_D/I_G ratio will instead decrease with amorphization and the TK equation is no longer valid. Ferrari and Robertson [2] propose a different relation in order to determine L_a for amorphous carbon:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C'(\lambda)L_a^2, \quad C'(\lambda = 514.5 \text{ nm}) \approx 0.55 \text{ nm}^{-2}, \quad (2)$$

The calculated I_D/I_G ratio is 0.96 for the heat treated sample which yields a grain size of 4.6 nm with the TK equation. The ratio for the as-grown fiber is 0.93 which yields a grain size of 1.3 nm according to equation 2.

The fiber center ($r = 0$) spectra evolution and the outermost edge ($r = R$) spectra evolution before and after heat treatment (HT) for each sample is shown in Figs. A.5 and A.6 respectively. From Fig. A.5, the change in the intensity of the D and G peaks is evident after HT for all samples. In general, the D peak is very weak but still present and the D' peak disappears with HT. The other disorder related features such as $1083+D$, D'' , $2D'$ are less noticeable with HT. Nevertheless, there is no evidence of extensive c-axis ordering since the G' peak doublet cannot be resolved.

In Fig. A.6, the ratio of the D and G peak intensity changes noticeably, the D' peak is less apparent and the second order features become thinner and more defined with HT for all the samples. A detailed description of the changes in the spectra is shown in Table A.II.

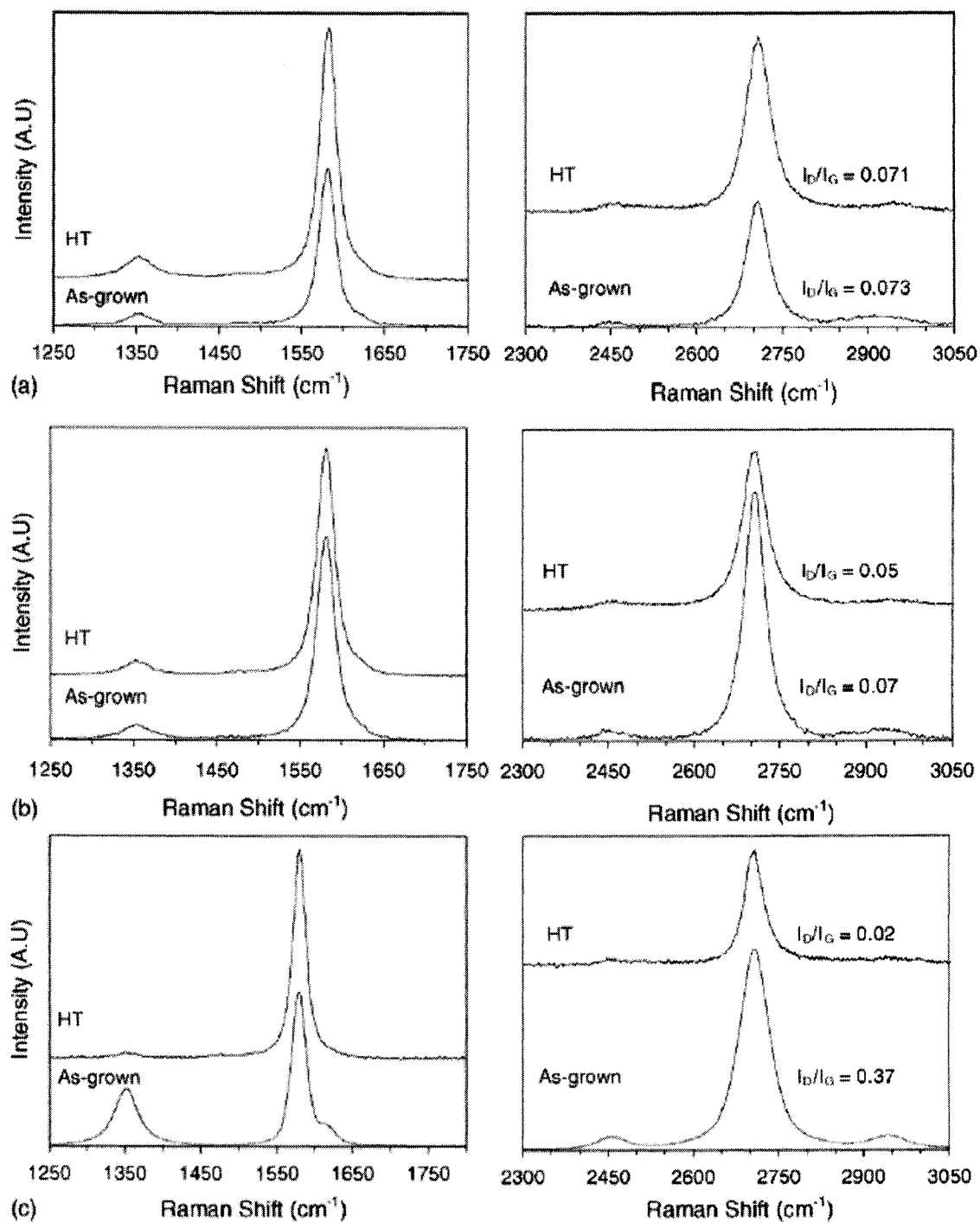


Fig. A.5. Before and after HT, fiber center, a) 0.75W, b) 1W, c) 2W

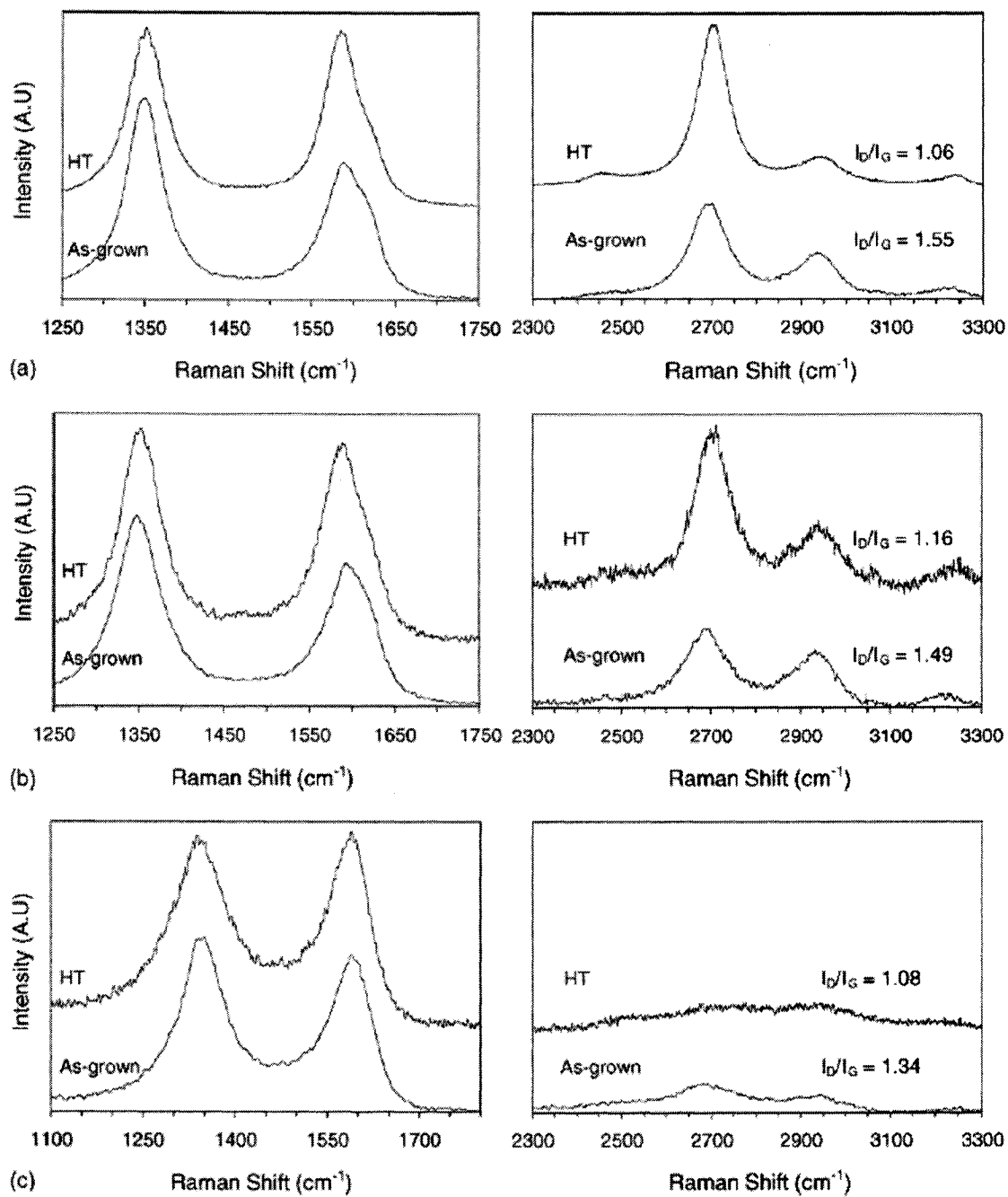


Fig. A.6. Before and after HT, fiber edge, a) 0.75 W, b) 1 W, c) 2 W

Table A.II. Detailed spectra feature changes in the center and the edge with HT

<i>Sample</i>	<i>Position</i>	<i>State</i>	I_D/I_G	G_v (cm^{-1})	G_Δ (cm^{-1})	G'_v (cm^{-1})	G'_Δ (cm^{-1})
<i>0.75 W</i>	Center	As-grown	0.073	1581	25	2707	47
		HT	0.071	1581	26	2708	52
	Edge	As-grown	1.55	1591	62	2694	103
		HT	1.06	1584	45	2703	83
<i>1W</i>	Center	As-grown	0.07	1581	26	2706	45
		HT	0.05	1581	26	2705	52
	Edge	As-grown	1.49	1591	60	2690	107
		HT	1.16	1585	62	2700	110
<i>2W</i>	Center	As-grown	0.37	1581	23	2709	63
		HT	0.02	1580	20	2707	46
	Edge	As-grown	1.34	1588	65	2694	195
		HT	1.08	1585	70	2713	186

The degree of in-plane ordering is increased when the G peak position is downshifted to 1581 cm^{-1} and when its width decreases. The increase of in-plane ordering is also seen when the G' peak position is up-shifted. The onset of c-axis ordering is observed when the G' peak width decreases to a

minimum ($\sim 45 \text{ cm}^{-1}$) before increasing with graphitization [5]. Overall, the decrease in the I_D/I_G ratio is a good indicator of improved in-plane order. Furthermore, a ratio close to zero indicates a structure close to that of single crystal graphite. There is a slight increase in ordering in the center for all the samples. The onset of c-axis ordering is observed for the 0.75 W and the 1 W sample. Finally, there is a clear increase in in-plane ordering in the edge for all the samples.

The overall change in graphitization is best seen by plotting the L_a as a function of the normalized fiber radius (r/R) where r is the position in the fiber and R is the total fiber radius. This is shown in Fig. A.7 for the 1 W sample. Modeling and numerical calculations have shown that the laser-induced temperature distribution in the substrate is Gaussian-like [7]. Since crystal size is related to the temperature profile, a Gaussian functions is used to fit the data. Only qualitative information is obtained from these curves as they are used to show the overall trend.

It can be seen that there is an increase in crystallite size throughout the fibers and this indicates an improved ordering and coalescence of the basal planes. An average crystal size increase of 0.5 nm was observed in the edge (from $r/R = 0.7$ to 1) for all the samples. The change in grain size varied in the core region as a function of laser power. The increase was more pronounced in the center for the samples produced at higher laser powers.

Initially, the 1 W and 2 W samples had a lower degree of crystalline ordering and thus graphitized more readily at the heat treatment temperature compared to the 0.75 W sample, which had already attained a high degree of in-plane ordering during its synthesis [1].

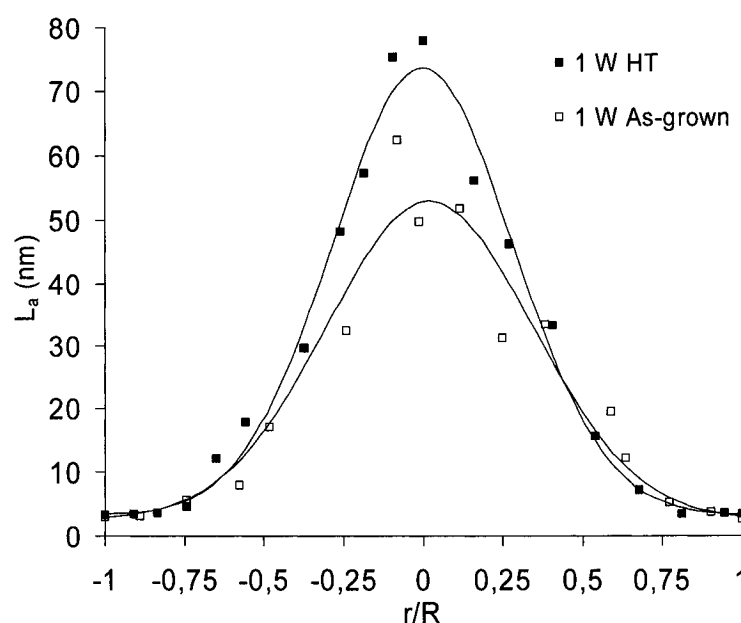


Fig. A.7. Crystallites size vs. normalized radius

A.6. Conclusion

The TEM analysis allowed the discovery of two important structural features of the LCVD produced carbon fibers: extensive porosity and alignment of crystallographic planes with the growth axis in the edge region. This could explain the poor mechanical behaviour observed earlier [8]. The

next step would be to verify the crystallite size of the more graphitized region.

As expected, heat treatment increased the level of crystallographic ordering in all samples. The amorphous surface changed into polycrystalline graphite, the crystal size increased in the edge and in the core. Extensive three-dimensional ordering was not observed in any of the samples as the heat treatment temperature was not high enough. Pyrolytic graphite is reported to graphitize readily when heat-treated at 2500°C (2773 K) for 90 min. Highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) is obtained with further heating above 2700°C (2973 K) under high pressures [3]. It is possible that LCVD carbon fibers may never attain a high degree of crystalline ordering even at high temperatures due to the inherent disorder in their structure, as it has been observed for PAN-based carbon fibers. Only further heat treatment experiments at higher temperatures would verify this hypothesis.

A.7. Acknowledgments

The authors wish to acknowledge Sylvain Turenne and Benoît Julien for the heat treatment and Jean-Philippe Masse for his help with the FIB and the TEM.

A.8. References

- [1] C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, and M. Boman, J. Appl. Phys., 95 (2004) 2737.
- [2] A.C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B, 61 (2000) 14095.
- [3] H.O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications, Noyes Publications, New Jersey, 1993, p.44-399.
- [4] J. M. Cowley, Electron diffraction techniques, vol. 1, Oxford university press, New York, vol. 1, 1992, p.48.
- [5] P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, and F. Cruege, Carbon, 22, (1984) 375.
- [6] F. Tuinstra and J.L. Koenig, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1126.
- [7] J. Han and K.F. Jensen, J. Appl. Phys., 74 (1993) 2240.
- [8] R. Longtin, C. Fauteux, J. Pegna, and M. Boman, Carbon, 42 (2004) 2905.