

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Université Ibn Khaldoun - Tiaret**  
Faculté des Sciences de la Matière  
Département de Physique

## Mémoire

Présenté par

**HAMEURLAINE Fatiha**

*2<sup>ème</sup> année master*

Spécialité: Nano-Physique

Sujet :

*Méthodes de croissance à basse température des  
nanotubes de carbone.*

Soutenue le ...../...../2021

Devant le jury :

Mr N. Hadj Zoubir

Professeur

Président

Mr L. Hallis

M.A.A

Examineur

Mr R. Baghdad

Professeur

Directeur de Mémoire

Année universitaire : 2020-2021

*El Hamdou li ALLAH qui nous a guidés par sa volonté et sa miséricorde vers  
le chemin de la lumière et le savoir.*

*A nos parents et à toute notre famille...*

## **Remerciements**

Je tiens à remercier vivement le Professeur **R. Baghdad** pour avoir accepté de diriger mon travail de Master, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de mon mémoire master.

Je remercie très sincèrement le Professeur **N. Hadj Zoubir**, pour ses enseignements et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de mon mémoire de master.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur **L. Hallis**, pour ses enseignements et pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie vivement tous mes enseignants .....

Je remercie également tous mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de mon travail.

*« Si Allah a assigné la demeure dernière comme lieu où seront récompensés Ses serviteurs croyants, c'est parce que cette demeure (terrestre) n'est pas assez vaste pour contenir ce qu'Il veut leur donner ; Il a en effet pour eux une telle considération qu'Il refuse de les récompenser dans une demeure éphémère. »*

**Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî**

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

## Sommaire

1- Introduction .....	8
2- Croissance des nanotubes de carbones (NCTs).....	10
(i) Décharge d'arc.....	10
(ii) Ablation laser .....	11
(iii) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	13
3- Croissance des nanotubes de carbones (NCTs) par Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	16
(i) Sources de carbone.....	18
(ii) Les matériaux catalyseurs.....	19
(iii) Les substrats communs.....	21
4- Croissance des nanotubes de carbone à basses températures.....	24
a- Croissance des NCTs par la CVD Thermique.....	25
b- Croissance des NCTs par CVD assisté d'un plasma augmenté (PECVD).....	44
c- Croissance des NCTs par la CVD Photo-thermique.....	54
5- Croissance des SWNCTs à basse température.....	66
6- Conclusion.....	73
Références.....	74
Annexe.....	87
A- Spectroscopie Raman.....	88
B- Microscope à force atomique.....	90

## *Préface*

*Pour alimenter une réflexion approfondie sur un sujet, il s'avère indispensable de prendre connaissance des faits et des opinions qui s'y rattachent. En d'autres termes, il s'agit d'acquérir et/ou de modifier des idées, au contact de celles des autres. La lecture est le moyen privilégié de communication de la pensée. Dans le cadre d'une recherche méthodique, se documenter équivaut donc à lire des concepts contenus dans des documents rédigés par d'autres.*

### **Très important**

*Nous tenons à signaler aux lecteurs, que le travail présenté dans ce manuscrit est une synthèse bibliographique. Nous avons procédé à une étude des différents documents scientifiques qui sont cités le long de ce manuscrit. Par ailleurs, afin de ne pas détourner certaines idées originales de leur sens exacte et pertinent, certaines tournures de phrases ou explications ont été soit reprises partiellement ou totalement des documents utilisés dans cette étude.*

*Pour ce travail de mémoire de fin d'étude de master, nous nous sommes inspiré de l'article de synthèse bibliographique du groupe de recherche : Muhammad Ahmad, S. Ravi P. Silva, Carbon, 158 (2020) 24-44.*

## Nomenclature

### Abréviations:

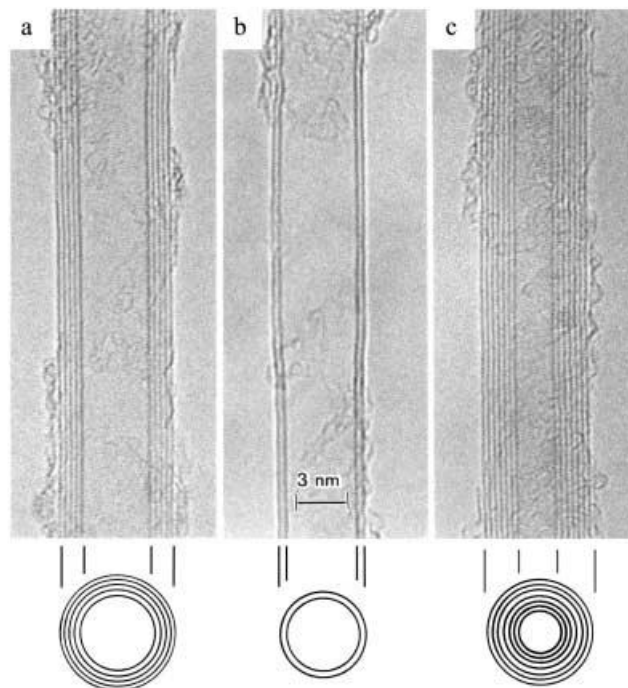
CNTs	Nanotubes de carbone	(carbon nanotubes)
SWCNTs	Simple coquille nanotubes de carbone	(single shell carbon nanotubes)
MWCNTs	Multiplés coquilles nanotubes de carbone	(multi-shells carbon nanotubes)
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur	(Chemical Vapor Deposition)
PECVD	CVD par plasma amélioré	(Plasma Enhanced CVD)
TCVD	CVD thermique	(Thermal CVD)
AACVD	(Aerosol-assisted chemical vapor deposition)	
PTCVD	CVD Photo thermique	(Photo-Thermal CVD)
PVD	dépôt physique de vapeur	(Physical Vapor Deposition)
SEM	Microscopie électronique à balayage	(Scanning Electron Microscopy)
STM	Microscope à effet tunnel	(Scanning Tunneling Microscope)
TEM	Microscopie électronique en transmission	(Transmission Electron Microscopy)
AFM	Microscope à force atomique	(Atomic Force Microscope)
XPS	Spectrométrie photoélectronique X	(X-Ray photoelectron spectrometry)
HT	Traitement thermique	(Heat treatment)
RBM	Mode radiale de battement	(radial breathing mode)
FCs	Fibres de carbones	(Carbon Fibers)
NITD	Dépôt thermique non isotherme	(Non-isothermal deposition)

-----

*Chiralité* : Un objet ou un système est appelé chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir.

## 1- Introduction :

Les nanotubes de carbone sont des nanostructures uniques qui peuvent être considérées conceptuellement comme un prototype de fil quantique unidimensionnel (1D). L'élément fondamental des nanotubes de carbone est le très long nanotube de carbone cylindrique à paroi unique (SWNT), un atome dans l'épaisseur de la paroi et des dizaines d'atomes autour de la circonférence (diamètre typique de l'ordre de 1.4 nm). Initialement, les nanotubes de carbone ont suscité un grand intérêt dans la communauté de la recherche en raison de leurs propriétés électroniques exotiques, et cet intérêt se poursuit alors que d'autres propriétés remarquables sont découvertes et des promesses pour des applications pratiques se développent.



**Figure 1** : L'observation par MET de nanotubes coaxiaux à parois multiples de différents diamètres intérieurs et extérieurs,  $d_i$  et  $d_o$ , et de nombres de coquilles cylindriques  $N$  rapportés par Iijima en 1991 : (a)  $N = 5$ ,  $d_o=67$  Å; (b)  $N = 2$ ,  $d_o=55$  Å; et (c)  $N = 7$ ,  $d_i=23$  Å,  $d_o=65$  Å [7].

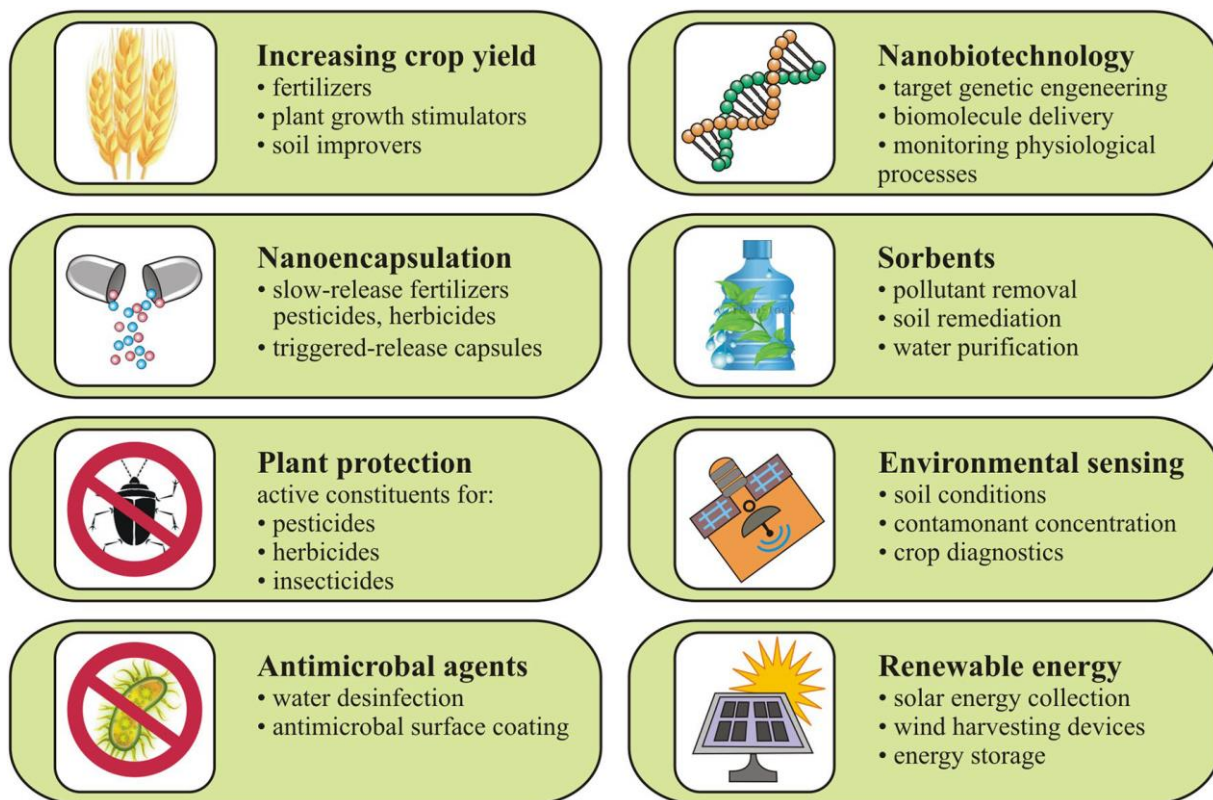
Historiquement, des filaments de carbone de très petit diamètre ( $< 10$  nm) ont été préparés durant les années 1970 et 1980 grâce à la synthèse de fibres de carbone produites par la vapeur par décomposition d'hydrocarbures à haute température en présence de particules de catalyseur métallique de transition de 10 nm de diamètre [1-6]. Cependant, ce n'est qu'en 1991 que Iijima du laboratoire NEC à Tsukuba, au Japon, a observé des nanotubes de carbone (voir **Figure 1**),



en utilisant la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) [7], que le champ de nanotubes de carbone a été lancé sérieusement. Indépendamment, et à peu près au même moment (1992), les chercheurs russes ont également signalé la découverte de nanotubes de carbone et de faisceaux de nanotubes, mais ayant généralement un rapport longueur-diamètre beaucoup plus petit [8].

Actuellement, nous pouvons considérer les nanotubes de carbone comme des feuilles enroulées de graphène formant une structure cylindrique creuse, comprenant soit une seule coquille (SWCNTs : single shell carbon nanotubes) ou des multi-coquilles (MWCNTs : multi-shell carbon nanotubes). En plus des caractéristiques héritées du graphène résultant de la liaison  $sp^2$ , les CNTs possèdent leurs propres propriétés uniques en raison de leur chiralité et de leur courbure qui dictent leur bande passante en raison des conditions limites périodiques dans la direction circonférentielle [9]. Contrairement au graphène il a été montré que les CNTs présentent une variété de propriétés dans la conduction électronique, d'un semi-conducteur typique à un bon métal, en fonction de la structure tubulaire, c'est-à-dire le diamètre du tubule et le degré de la disposition hélicoïdale ; qui devient la principale caractéristique des CNTs [2-10]. Les CNTs ont des caractéristiques électroniques [11], optiques [12], thermiques [13], chimiques et mécaniques exceptionnelles [14-15]. Cela ouvre un champ d'application plus large des CNTs, en particulier dans l'électronique où les CNTs peuvent à la fois être utilisés comme semi-conducteurs actifs et comme interconnexions pour le transport de charges, étant donné que les CNTs semi-conducteurs sont à la base des transistors à effet de champ.

Par ailleurs, les applications des CNTs pourraient aussi entraîner de nombreux avantages pour l'environnement et la santé, en raison de leurs performances supérieures et de leur non-toxicité. Dans ce contexte, les nanotechnologies, et en particulier les nanomatériaux à base de carbone, peuvent grandement contribuer, car ils possèdent un potentiel d'absorption énorme en raison de leur surface élevée. La **figure 2**, résume quelques applications potentielles des nanomatériaux à base de carbone dans les secteurs environnemental et agricole [16].



**Figure 2 :** Applications potentielles des nanomatériaux à base de carbone dans les secteurs environnemental et agricole [16].

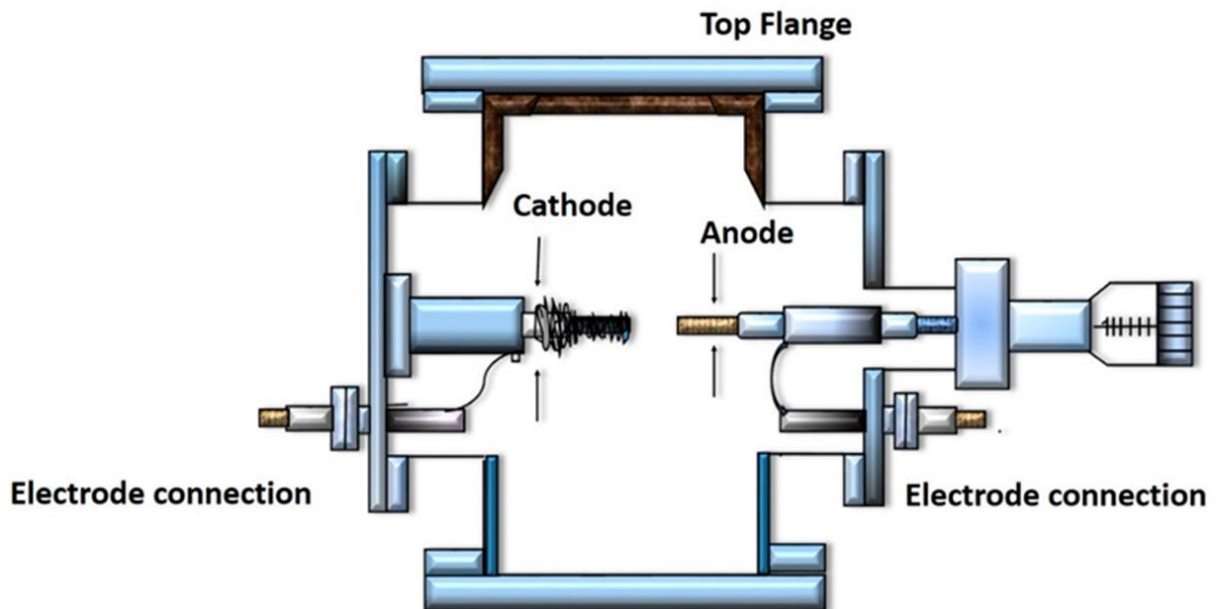
Il existe de travaux approfondi sur la croissance des CNTs et de leurs applications [ 17, 18-21], mais relativement moins donnent un compte rendu détaillé sur la croissance à basse température (0-500 °C) des nanotubes de carbone [22-25]. Dans ce travail, nous présentons d’abord un bref aperçu des techniques de croissance des nanotubes de carbone CNTs avec la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) comme *centre d’attention, puis un examen détaillé des diverses méthodes CVD adoptées pour la croissance des CNTs à basses températures.*

## 2- Croissance des nanotubes de carbones :

Depuis leur découverte formelle en 1991, des progrès remarquables ont été observés dans le développement des processus de croissance des nanotubes de carbone. Il existe principalement trois méthodes de production de CNTs : (i) décharge d’arc, (ii) ablation laser et (iii) dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

*(i) Décharge d’arc :* La méthode de décharge d’arc est une méthode bien connue pour la formation de CNTs. La **figure 3** illustre le schéma de la méthode de décharge d’arc. Dans cette méthode, un gaz tampon tel que l’hélium est introduit dans une chambre contenant une cathode,

une anode de graphite et des molécules de carbone vaporisées. La chambre contient également une petite quantité de catalyseurs métalliques tels que le nickel, le cobalt ou le fer. Sous pression appliquée, la chambre est chauffée à 4000 K, et un courant continu (DC) passe à travers l'échantillon. Dans la progression de cette technique, près de la moitié du carbone vaporisé se solidifie sur la pointe de la cathode sous la forme d'un « dépôt cylindrique dur ».



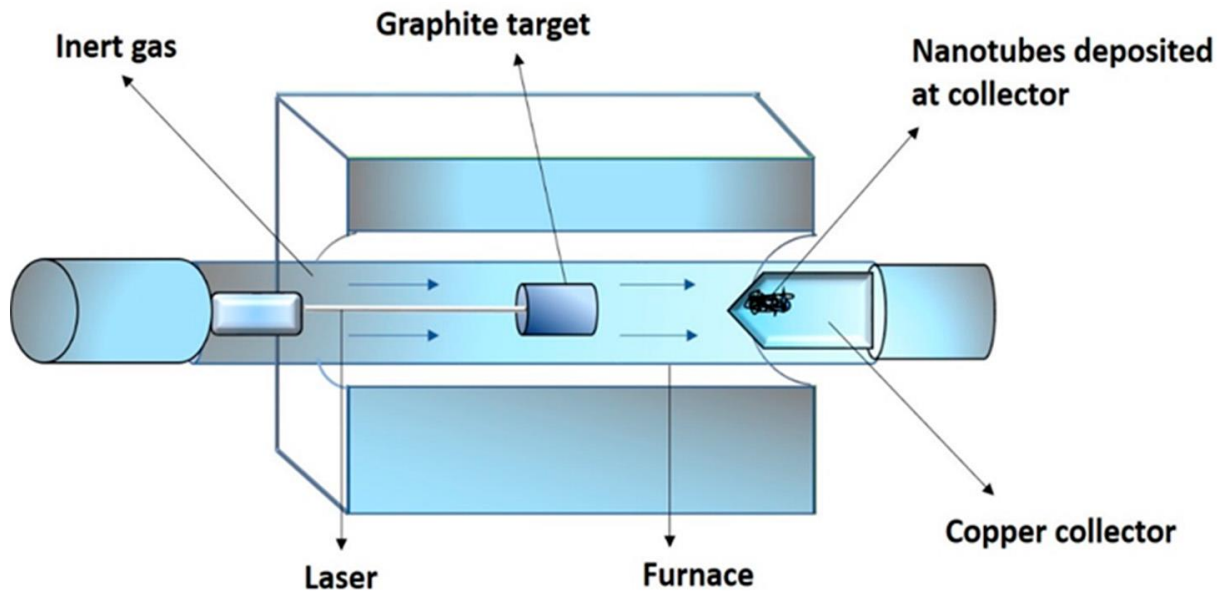
**Figure 3 :** Schéma illustrant la méthode de décharge d'arc [26].

La condensation du carbone restant se produit, formant de la « suie cathodique » sur la cathode et de la « suie de la chambre » qui est présente partout sur les parois de la chambre (figure 3). La chambre et la cathode dégagent de la suie soit des SWCNTS (Simple coquille nanotubes de carbone), soit des MWCNTS (Multiples coquilles nanotubes de carbone). La sélection du gaz inerte et du catalyseur métallique ajouté détermine si les CNTS résultants sont des SWCNTS ou des MWCNTM [26].

L'avantage de cette méthode est le rendement élevé des nanotubes. Cependant, le peu de contrôle sur l'orientation des nanotubes est le principal inconvénient qui affecte finalement leur activité. En outre, en raison de l'implication d'un catalyseur dans la production de SWCNTS, les produits doivent être purifiés ultérieurement [26]. Des méthodes comme la centrifugation, l'oxydation, la filtration et le traitement acide sont utilisées pour la purification [27].

**(ii) Ablation laser :** La technique d'ablation au laser et la méthode de décharge à l'arc sont similaires dans les principes et les mécanismes; cependant, ils sont différents par les sources

d'énergie d'entrée. Dans la méthode d'ablation laser, l'énergie requise est fournie par un laser. La **figure 4** montre le schéma de principe expérimentale.



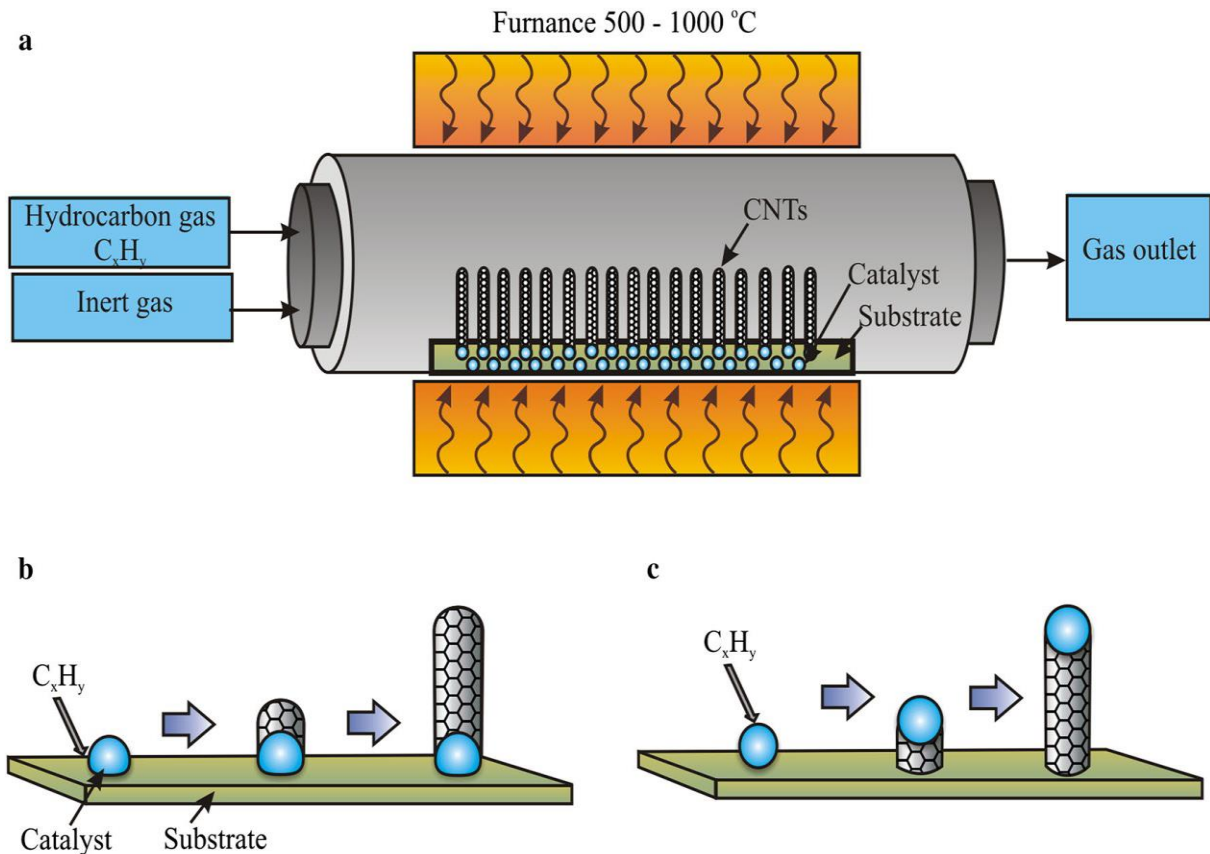
**Figure 4 :** Structure schématique montrant la méthode d'ablation laser [26].

Un tube constitué d'un bloc de graphite contenant du quartz est chauffé dans un four à 1200 °C, à l'aide d'un laser de haute puissance en présence de particules métalliques comme catalyseurs [26]. Un jet d'argon est maintenu au cours de la réaction. Le graphite dans le quartz est vaporisé par un laser. L'argon emporte le carbone vaporisé, qui se condense en aval sur les parois plus froides du quartz. Des SWCNTs et des particules métalliques sont présents dans cette condensation. Selon les études, la puissance du laser peut influencer le diamètre des CNTs. Le diamètre du tube s'amincit lorsque la puissance d'impulsion du laser augmente [28]. Les SWCNTs produits par cette méthode sont de haute pureté et qualité. La position où l'atome de carbone commence à se condenser doit être configurée comme une feuille incurvée de graphène avec un atome de catalyseur métallique à proximité pour la fabrication appropriée des nanotubes condensés [29]. Les principaux avantages de cette technique comprennent des impuretés métalliques relativement faibles et un rendement relativement élevé, en raison de la tendance de vaporisation des atomes métalliques à partir de l'extrémité du tube, une fois fermé. Le principal inconvénient de cette technique est que les nanotubes synthétisés peuvent ne pas être régulièrement droits, et ont un certain degré de ramification. En outre, cette procédure implique des tiges de graphite de haute pureté, et exige des puissances élevées des lasers, et la quantité des CNTs produits ne sont pas aussi grandes que dans la technique de décharge d'arc.

*(iii) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :* Dans les méthodes de décharge à l'arc et d'ablation au laser, des températures élevées (3000 à 4000 °C) sont utilisées pour évaporer une source de carbone solide qui produit la synthèse des CNTs lors de la condensation, tandis que la CVD est basée sur la décomposition des hydrocarbures, et la synthèse subséquente de nanostructures de carbone sur divers substrats contenant des catalyseurs sur lesquels les nanotubes poussent [18, 30-34]. Les réacteurs destinés à la synthèse de CVD consistent généralement en une chambre de réaction et des tubes remplis de gaz inerte et d'hydrocarbures (figure 5). Le méthane est fréquemment utilisé pour la production de SWCNTs, tandis que l'éthylène ou l'acétylène sont utilisés pour les MWCNTs.

Les stratégies de croissance par la CVD (figure 5) impliquent la croissance des CNTs sur les nanoparticules d'un catalyseur métallique tel que le Fe, Ni, Co, à des températures comprises entre 600 et 1100 °C dans un environnement d'hydrocarbures gazeux [18]. Un traitement thermique par catalyseur dans un environnement de gaz réducteur (p. ex., H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) est généralement requis pour la formation de nanoparticules actives. Après le traitement thermique, un gaz carboné est introduit dans la chambre de réaction pour la croissance des CNTs. Une couche de support d'oxyde telle que SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est souvent employée sous le catalyseur; la croissance des nanotubes de carbone sur les couches de support conductrices est relativement difficile. La CVD est une méthode de croissance privilégiée pour produire des CNTs à des températures relativement basses avec un meilleur contrôle des paramètres de croissance et pour sa capacité à cultiver des CNTs sur des zones prédéfinies sur un substrat.

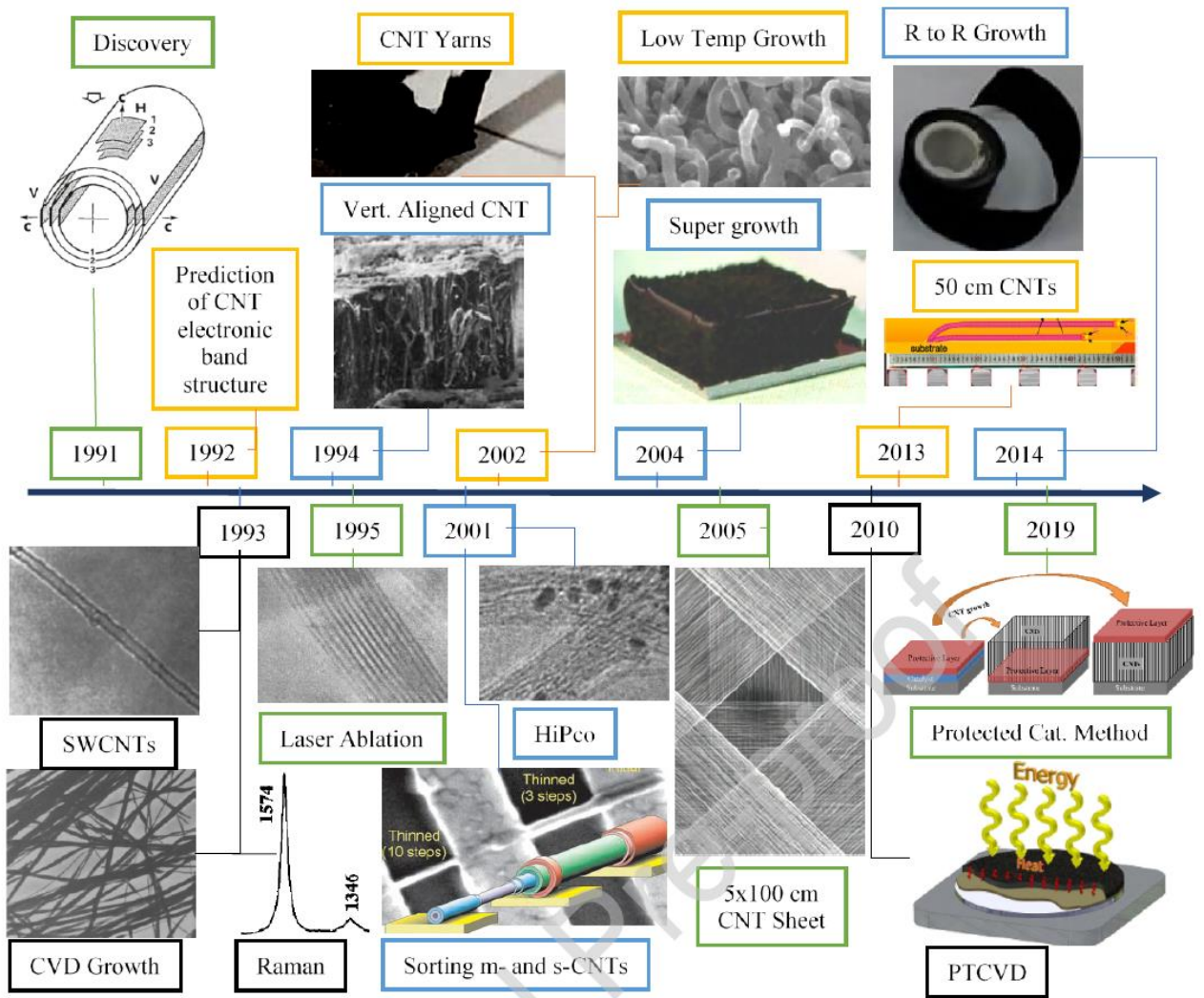
La CVD est un processus permettant la croissance sélective des CNTs sous de nombreuses formes, par exemple la poudre [35], forêt alignée de CNTs [36-37]. Les tubes qui sont produits peuvent acquérir plusieurs formes, c.-à-d., ils peuvent être faits droit, en hélice, planar-spirale, ou en courbe, souvent avec un pas constant frappant. Cette technique est avantageuse car la pureté et le rendement sont très élevés, l'alignement des CNTs est régulier et la réaction est facile à contrôler [38].



**Figure 5 :** Représentation schématique du processus de dépôt de vapeur chimique. (a) Schéma simplifié d'un réacteur CVD pour synthétiseur de CNTs; (b) modèle de croissance de base du mécanisme de croissance de CNTs; (c) modèle de croissance de pointe du mécanisme de croissance de CNTs [16].

La croissance de la CNTs à des températures plus basses (25 à 500 °C) est nécessaire pour de nombreuses applications potentielles telles que les dispositifs électroniques flexibles, les capteurs, les interconnexions de circuits intégrés et les systèmes Si vias.

La **figure 6** présente une chronologie des étapes franchies dans l'historique de croissance des nanotubes de carbone [9].



**Figure 6 :** [9] Quelques-unes des étapes franchies dans la croissance des CNTs. **1991 :** Découverte formelle des CNTs [39]. **1992 :** Prédiction théorique de la structure des bandes électroniques des CNTs [10]. **1993 :** Croissance des SWCNTs [40], croissance CVD des CNTs [41]. Etude par la spectroscopie Raman des CNTs [42]. **1994 :** Croissance par alignement vertical des CNTs [43]. **1995 :** Croissance des CNTs utilisant la méthode d’ablation au laser [33]. **2001 :** HiPco, une méthode de production des CNTs à grande échelle [44], et séparation des CNTs métalliques et semi-conducteurs [45]. **2002 :** Production de fils CNTs [46] et synthèse à basse température des CNTs [47]. **2004 :** Introduction de la méthode de supercroissance [48]. **2005 :** images de feuilles de CNTs de 5×100 cm<sup>2</sup> [49]. **2010 :** Croissance par PTCVD des CNTs [50]. **2013 :** croissance de CNTs d’un demi-mètre de long [51]. **2014 :** Production des CNTs en rouleau [52]. **2019 :** Méthode catalytique protégée pour la croissance des CNTs et du graphène [53].

### **3- Croissance des nanotubes de carbone par CVD :**

Le dépôt de vapeur chimique (CVD) est une méthode de dépôt utilisée pour produire des matériaux solides de haute qualité et à haut rendement, généralement sous vide. La CVD est le processus impliquant des réactions chimiques entre les composés organométalliques ou halogénés à déposer et les autres gaz pour produire des couches minces solides non volatiles sur les substrats. Le principal attribut distinctif de la CVD est que le dépôt de matériaux sur le substrat est un type de dépôt multidirectionnel. Les procédés de microfabrication utilisent largement la CVD pour déposer des matériaux sous diverses formes, tel que des matériaux monocristallins, la polycristallins, amorphes et par épitaxie. La CVD est utilisé aussi dans un large éventail d'applications industrielles.

Après la découverte formelle des CNTs en 1991 par la méthode de décharge d'arc [39], la méthode CVD a été facilement adoptée pour la croissance des CNTs [41] et s'est développée au fil des ans en utilisant ses différentes formes telles que la CVD thermique (TCVD), la CVD améliorée par plasma (PECVD), la CVD photothermique (PTCVD) [57-58], CVD à prise en aérosol [59], CVD à prise en aérosol [60-62], CVD à prise laser [63], CVD catalytique à prise en alcool [64] et CVD plasma à distance [55]. La TCVD et la PECVD sont les techniques les plus couramment utilisées pour la croissance des CNTs [21, 41, 65]. Pour la croissance des CNTs, un catalyseur métallique tel que le Fe, et le Ni, est utilisé et une substance carbonée est introduite dans la chambre de réaction pour la croissance des CNTs. Le catalyseur métallique peut être déposé sur un substrat (catalyseur supporté) ou introduit directement dans la chambre de réaction sous forme de vapeur (catalyseur flottant) [66-68]. La matière première en carbone et le catalyseur métallique peuvent être introduits simultanément dans la chambre de réaction.

La méthode du catalyseur supportée offre un meilleur contrôle sur les paramètres et les sites de croissance des CNTs, car le catalyseur peut être déposé sur les emplacements prédéfinis sur un substrat. Dans la méthode du catalyseur supporté, une mince pellicule d'un catalyseur métallique est déposée sur un substrat approprié, suivie du prétraitement ou de la réduction du catalyseur dans la chambre de réaction CVD pour transformer la mince pellicule de catalyseur en nanoparticules actives par recuit thermique, la gravure chimique et/ou le traitement au plasma. La température requise pour la croissance CVD des CNTs varie habituellement de 600 à 1100 °C [69]. Le choix de la source de carbone, du gaz porteur, du débit, de la pression de la chambre, de la température, du matériau du substrat, du matériau du catalyseur et de son épaisseur, de sa taille et de la distribution des nanoparticules du catalyseur, le matériau de support du catalyseur et la température sont certains des paramètres clés qui affectent le taux

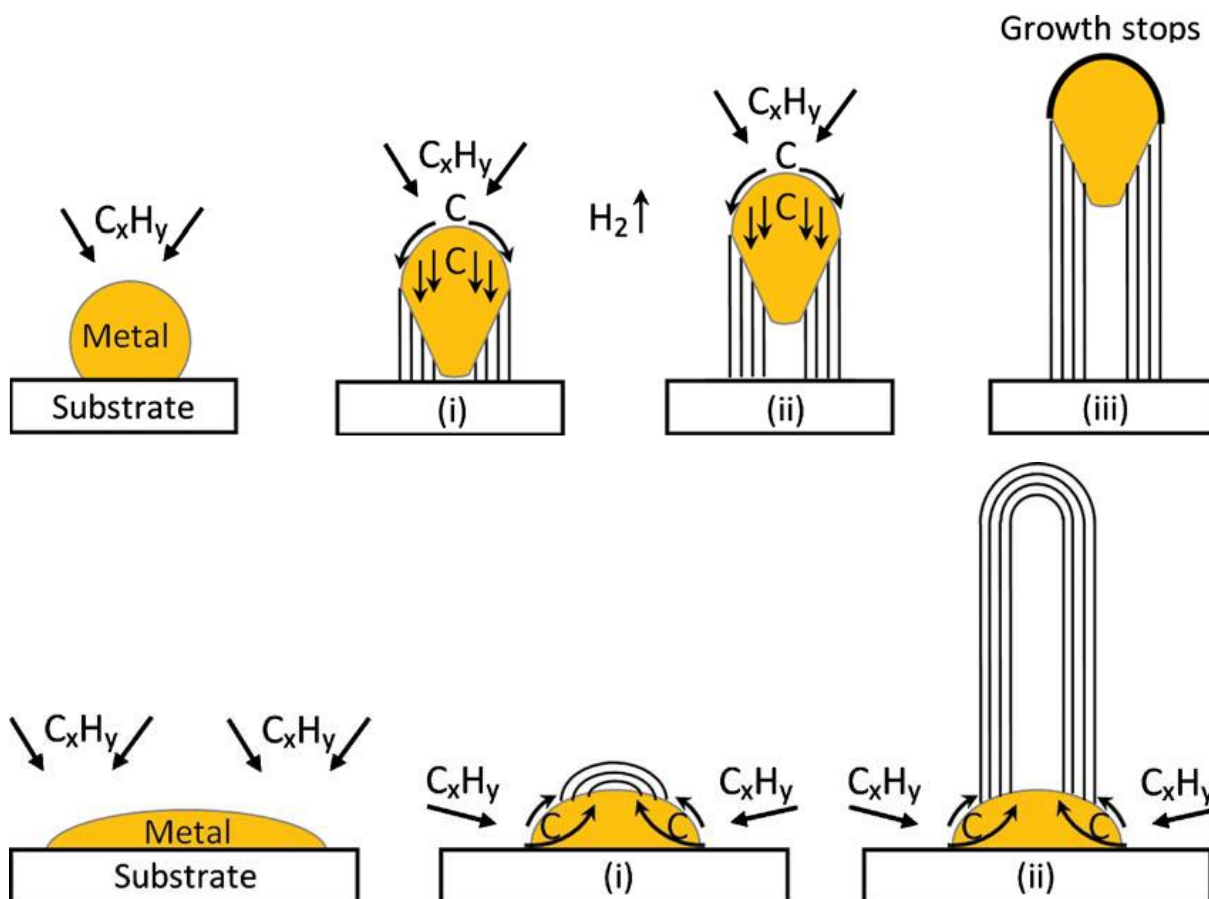


de croissance, la hauteur, la qualité, la densité, le diamètre, le nombre de parois et le type de conductivité (métallique ou semi-conducteur) des nanotubes de carbone [73-76].

Un mécanisme de croissance des CNTs généralement accepté est illustré dans la **figure 7**. Généralement, il y a deux cas prépondérants. Lorsque l'interaction catalyseur-substrat est faible (le métal a un angle de contact aigu avec le substrat), l'hydrocarbure se décompose sur la surface supérieure du métal, le carbone se diffuse à travers le métal, et le CNT précipite sur le fond métallique, pousser la particule de métal entière hors du substrat (comme illustré à l'étape (i) de la **figure 7 (a)**). Tant que le sommet du métal est ouvert à la décomposition d'hydrocarbures (le gradient de concentration existe dans le métal permettant la diffusion du carbone), le CNT continue de croître de plus en plus longtemps ((ii) **figure 7 (a)**). Une fois que le métal est entièrement recouvert d'excès de carbone, son activité catalytique cesse et la croissance du CNT est arrêtée ((iii) **figure 7 (a)**). C'est ce qu'on appelle le « modèle de croissance de pointe» [77].

Dans l'autre cas, (**figure 7 (b)**) lorsque l'interaction catalyseur-substrat est forte (le métal a un angle de contact obtus avec le substrat), la décomposition initiale des hydrocarbures et la diffusion du carbone ont lieu de la même manière que dans le cas de croissance de pointe, mais la précipitation des CNTs ne parvient pas à pousser la particule de métal vers le haut, de sorte que la précipitation est obligée de sortir du sommet ou la pointe du métal (le plus éloigné du substrat, ayant une interaction minimale avec le substrat). Dans ce cas, le carbone se cristallise sous la forme d'un dôme hémisphérique (le réseau fermé en carbone le plus favorable sur une nanoparticule sphérique) qui s'étend ensuite sous la forme d'un cylindre graphitique sans soudure. Par la suite, les hydrocarbures se déposent sur la surface périphérique inférieure du métal, et le carbone dissous se diffuse vers le haut. Ainsi, le CNT grandit avec la particule de catalyseur enracinée sur sa base; c'est donc ce qu'on appelle le « modèle de croissance de base ou de racine» [78].

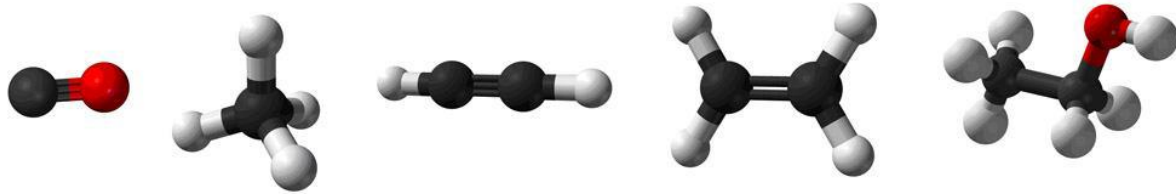
Dans des conditions de température élevée, la décomposition d'un gaz d'hydrocarbures à la surface des nanoparticules de catalyseur se produit pour former des molécules  $C_2$  métastables qui diffusent vers le bas et précipitent de l'autre côté de la nanoparticules pour la croissance des nanotubes de carbone [21, 34, 47, 65, 79, 80].



**Figure 7 :** Mécanismes de croissance largement acceptés pour les VCN : (a) modèle de croissance de pointe, (b) modèle de croissance de base [21].

(i) **Sources de carbone :** Un grand nombre de molécules contenant du carbone peuvent être utilisées comme source de carbone pour produire des CNTs dans le processus CVD : hydrocarbures gazeux [81] ou liquides [82], alcools [83], composés aromatiques ou même ressources en carbone naturelles [84]. L'éthylène, l'acétylène, le méthane, le monoxyde de carbone et l'éthanol sont actuellement les précurseurs les plus fréquents des CNTs dans le processus CVD (figure 8). Il faut noter que ces précurseurs de carbone gazeux contiennent non seulement du carbone, mais aussi d'autres éléments comme l'hydrogène et/ou l'oxygène. Ces éléments ne sont pas obligatoires puisque les CNTs peuvent être synthétiser à partir de carbone pur [85-86], comme on le fait couramment dans les synthèses de décharge à l'arc et d'ablation au laser par sublimation de graphite [87]. Cependant, la sous-production de molécules d'hydrogène et d'oxygène comme  $H_2$  et  $H_2O$  peut avoir un impact sur la formation des CNTs. Le  $H_2$  et le  $H_2O$  sont en fait des additifs courants dans le procédé CVD ayant une influence

reconnue sur la croissance du CNT. On sait que les précurseurs d'azote [88], de phosphore [89] et de bore [90] forment des CNTs dopés par substitution.



**Figure 8 :** Précurseurs communs des CNTs dans le CCVD : monoxyde de carbone, méthane, acétylène, éthylène et éthanol de gauche à droite (noir : carbone, rouge : oxygène, blanc : hydrogène) [18].

Par ailleurs, les gaz carbonés peuvent aussi être introduits directement dans la chambre de réaction [73], tandis que les liquides sont évaporés thermiquement avant d'être admis dans la chambre [41, 83, 91]. Les solides volatils comme le camphre, le naphthalène et le ferrocène se transforment directement en gaz et sont utilisés pour la croissance du CNTs [92, 93]. Les sources de carbone les plus couramment utilisées sont le  $C_2H_2$ , le  $CH_4$ , le  $CO$ , le  $C_2H_4$ , le benzène, le camphre et l'éthanol [21]. Cependant, l'influence de l'oxygène et de l'hydrogène sur les défauts des CNTs synthétisés par la CVD est encore mal connue.

Au fil des ans, des progrès remarquables ont été accomplis dans la mise au point de méthodes de croissance CNTs à haut rendement avec de meilleurs contrôles (figure 6). Dans la méthode de « super croissance », les taux de croissance supérieurs à  $200 \mu\text{m}/\text{min}$  ont été atteints [48, 94]. des CNTs avec des longueurs pouvant atteindre un demi-mètre [95, 51]. Plusieurs processus de croissance des CNTs ont été intensifiés pour la production commerciale des CNTs ayant une capacité de production pouvant atteindre  $16 \text{ kg}/\text{h}$  [21]. La synthèse des MWCNTs et des SWCNTs a été réalisée à l'aide de techniques de CVD thermique [57, 96-99]. La production de MWCNTs en rouleau sur feuille d'aluminium a été réalisée à l'aide d'une technique de catalyseur flottant à injection liquide ferrocène-xylène [52, 60].

#### ***(ii) Les matériaux catalyseurs:***

Afin de synthétiser les CNTs, des particules métalliques de la taille d'un nanomètre sont généralement nécessaires pour permettre la décomposition des hydrocarbures à une température inférieure à la température de décomposition spontanée de l'hydrocarbure. Les métaux les plus couramment utilisés sont Fe, Co, Ni, pour deux raisons principales : (i) haute solubilité du

carbone dans ces métaux à des températures élevées; et (ii) haut taux de diffusion du carbone dans ces métaux [21, 34]. En effet, ces éléments magnétiques ont une forte tendance à s'agglomérer sur le substrat à des températures élevées en raison de leurs propriétés magnétiques et de leur énergie de surface spécifique élevée [100]. En outre, le point de fusion élevé et la faible pression de vapeur d'équilibre de ces métaux offrent une large fenêtre de température pour la CVD pour une large gamme de précurseurs de carbone. Les considérations récentes sont que Fe, Co, et Ni ont une adhérence plus forte avec les CNTs en croissance (que d'autres métaux de transition font) et donc ils sont plus efficaces dans la formation de CNTs de courbure élevée (faible diamètre) tels que SWCNTs [101].

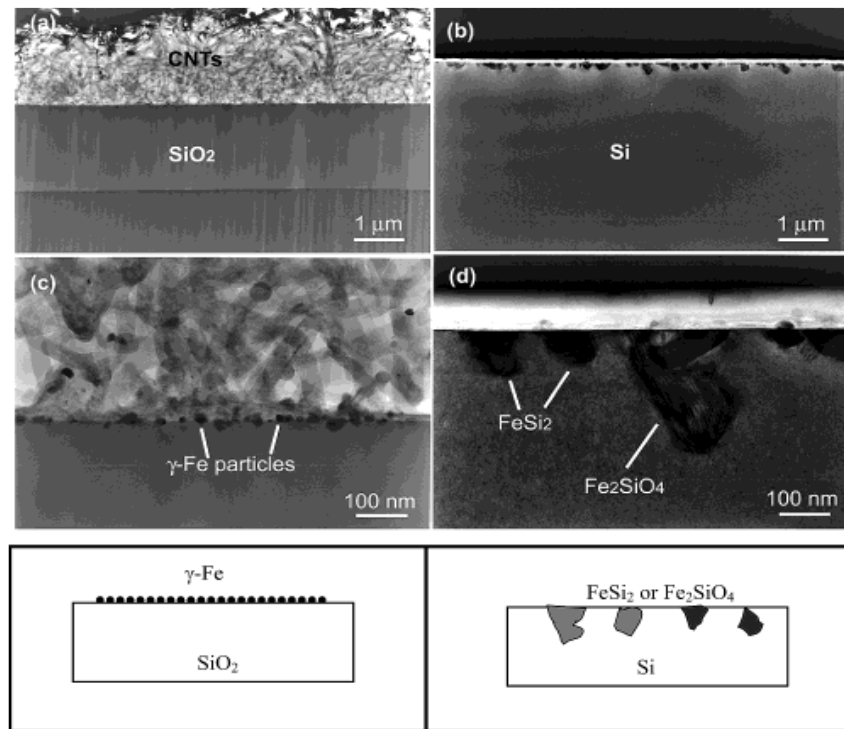
Cependant, d'autres matériaux tels que Cu, Ag, Au, Pt et Pd ont également été utilisés comme catalyseurs, ainsi que d'autres métaux rarement utilisés tels que Mn, Mo, Cr et Sn [102-105]. On croit que la capacité catalytique de ces matériaux dépend de la diffusion et de la solubilité du carbone dans le catalyseur. En outre, les nanoparticules de catalyseur sont censées offrir une forte adhérence aux atomes de carbone des CNTs croissants qui se traduit par la formation de la structure tubulaire de haute courbure des CNTs et c'est pourquoi le diamètre du CNT est généralement trouvé égal au diamètre des nanoparticules de catalyseur [21]. Une mince couche de 0.5 à 10 nm de catalyseur est déposée soit par des techniques de dépôt physique de vapeur (PVD) telles que l'évaporation, la pulvérisation ou par des méthodes à base de solution. La PVD est une méthode relativement plus courante qui consiste à vaporiser le matériau du catalyseur par l'intermédiaire de l'énergie thermique ou électrique sous basse pression et le dépôt subséquent sur un substrat. Les techniques basées sur la solution impliquent le revêtement direct du catalyseur en utilisant une des diverses techniques telles que le revêtement par essorage, le revêtement par pulvérisation, le revêtement par immersion et le coulage par goutte.

Le découplage du traitement thermique du précurseur et du catalyseur permet de mieux comprendre les mécanismes déterminant le diamètre, la qualité et la cinétique de la croissance des CNTs. Le prétraitement du catalyseur est généralement effectué pendant 10 à 60 minutes à une température de 550 à 900 °C pour la formation de nanoparticules actives, avant la croissance des CNTs [73, 107-108]. La taille et la géométrie des nanoparticules dépendent principalement de la température de recuit, de la durée [109], de l'environnement [110], et de l'épaisseur du film de catalyseur [73]. L'autre paramètre important est la réduction (désoxydation) des particules de catalyseur qui est accomplie en mettant le catalyseur dans un environnement de gaz réducteur, tel que H<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> [73, 110].

### *(iii) Les substrats communs :*

Les substrats fournissent une base solide pour la culture des CNTs. En effet, un substrat approprié est celui qui contrôle l'agglomération des particules de catalyseur, inhibe la mobilité et la diffusion des particules de catalyseur afin de prévenir l'agglomération et empêche l'alliage et résiste aux températures de croissance élevées. La correspondance de la maille élémentaire détermine également la morphologie des CNTs formés.

Les substrats communs pour la croissance des CNTs par la CVD comprennent le Si,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le quartz, le carbure de silicium et la zéolite [21, 34]. L'alumine est un bon substrat pour la croissance des CNTs en raison de sa capacité à faciliter la dispersion uniforme des nanoparticules de catalyseur sans dégrader l'activité catalytique [111]. Les wafers de silicium sont l'un des substrats les plus couramment utilisés pour synthétiser les CNTs. Cependant, le silicium n'est pas un substrat idéal, étant donné que la diffusion du catalyseur et la formation de silicides et de silicates métalliques (catalyseurs) à des températures élevées entravent la croissance, si elle n'est pas arrêtée. Pour résoudre ce problème, une couche tampon telle que le  $\text{SiO}_2$  est utilisée entre le Si et le catalyseur [34, 112]. Jung *et al.* [113] ont étudié l'interaction du Fer comme catalyseur sur les plaquettes de silicium ordinaire au cours de la croissance CVD, et ont constaté que Fe s'est incorporée au silicium pour former du silicide de fer ( $\text{FeSi}_2$ ) et du silicate de fer ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) à des températures élevées, qui sont connus pour leur activité non catalytique pour la croissance des CNTs. (Figure 9 (b) et (d)). Le même problème touche également les catalyseurs Ni et Co. Pour surmonter ce problème, une couche tampon, également connue sous le nom de sous-couche ou couche d'adhérence, qui est toujours utilisée pour isoler le silicium des catalyseurs actifs et préserver son activité. La couche tampon favorise également la dispersion des nanoparticules de catalyseur et augmente la rugosité de surface pour une meilleure adhérence des nanoparticules de catalyseur sur le substrat [114]. Les images TEM des Figure 9 (a) et (c) montrent que la couche  $\text{SiO}_2$  empêche le catalyseur d'interagir avec le silicium. Une couche de  $\text{SiO}_2$  s'est avérée être un support idéal pour la culture des CNTs en raison de sa rugosité élevée [115].



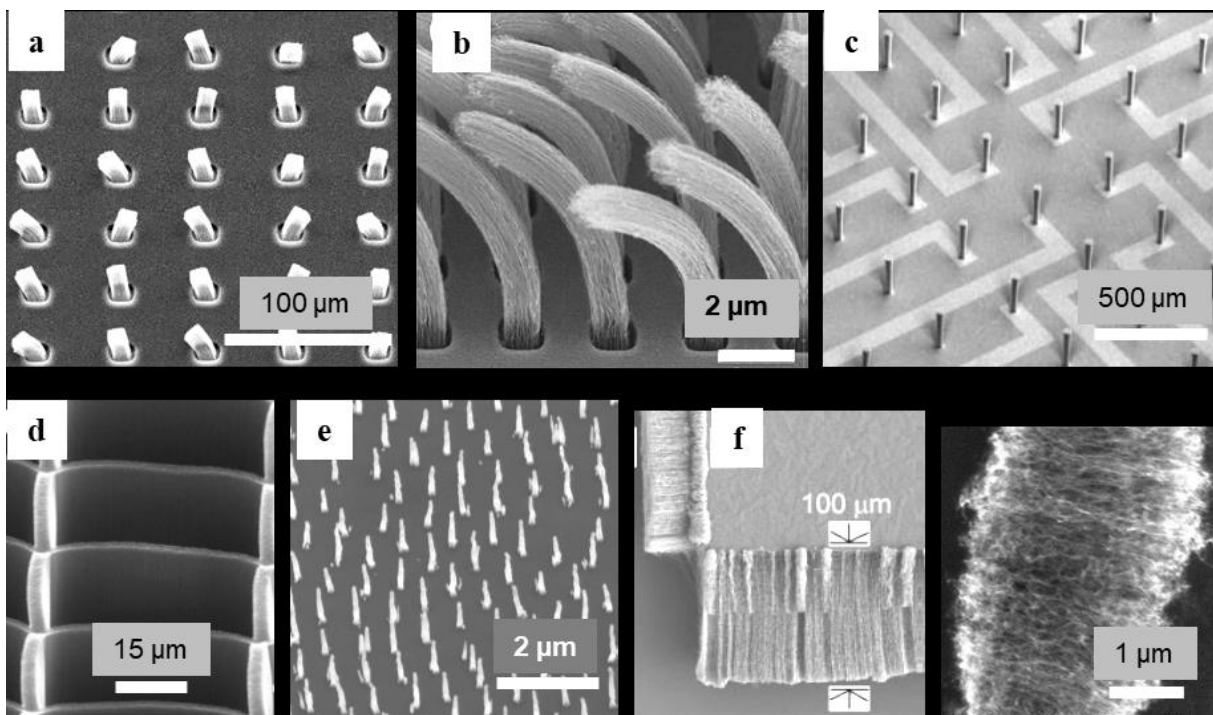
**Figure 9:** Images TEM d'une section transversale des substrats : (a) SiO<sub>2</sub>; (b) Si après CVD; (c) une image agrandie de l'interface CNT/SiO<sub>2</sub> en (a) montrant la présence de particules de gamma-fer sur la surface de l'oxyde de silicium et la croissance des CNTs à partir des particules formées; et (d) une zone agrandie à partir de (b) montrant la formation des cristaux FeSi<sub>2</sub> et Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> pendant le processus CVD [116].

La croissance des CNTs sur les couches de substrat métallique est relativement difficile et moins fréquente [57, 76, 117]. Les couches métalliques couramment utilisées pour la croissance des nanotubes de carbone sont les alliages Cu/TaN/TiN [118], Cu/Ta [119], CuAl [120], TiN [121] et Cr (ou Ta) [122].

Les CNTs produits par les méthodes de décharge d'arc et d'ablation laser présentent généralement une qualité cristalline supérieure à celle des CNTs cultivés par CVD. Cependant, la CVD est une technique polyvalente et économique qui peut être facilement mise à l'échelle en raison de ses capacités de production à haut rendement et à faible coût. Une capacité unique de la méthode CVD est que les CNTs verticales et horizontalement alignées à des emplacements de substrat prédéfinis peuvent être cultivées (Figure 10), ce qui permet leur intégration directe dans diverses applications, par exemple, les interconnexions, les réseaux de microélectrodes et les dispositifs optiques [25, 76, 102, 120, 123-129]. La croissance sélective des CNTs métalliques (m-SWCNT) ou semi-conducteurs (s-SWCNT) avec le diamètre contrôlé, les parois, la chiralité, l'alignement et densité reste difficile.

Une méthode pratique pour la caractérisation des CNTs détaillée et efficace n'est pas encore disponible. À l'heure actuelle, les CNTs sont principalement caractérisés par la spectroscopie Raman résonante, SEM, STM et TEM. La spectroscopie Raman (\*) est une technique puissante qui fournit des informations structurales sur les CNTs comme le diamètre, la chiralité, la structure (MWCNT ou SWCNT), les défauts et la qualité structurale. Toutefois, elle est limitée par la fenêtre de résonance, les effets environnementaux et l'incapacité de fournir des renseignements sur les CNTs individuels dans un faisceau. Le SEM est principalement utilisé pour observer la longueur des CNTs, leur orientation et pour estimer leur densité, mais il est incapable de fournir des informations précises sur le diamètre, les parois, la chiralité et la qualité structurale. La STM permet de déterminer le diamètre et la chiralité des tubes individuels tandis que la MET est utilisée pour trouver le nombre de parois, le diamètre et la qualité structurale des CNTs, mais ces deux outils sont inefficaces en raison de leurs conditions de fonctionnement et des exigences de préparation des échantillons [53, 130].

(\*) Voir annexe à la fin du manuscrit.



**Figure 10 :** Images SEM montrant la croissance alignée des CNTs. (a) Les CNTs alignés verticalement (VCNTs) que nous avons produits. (b) VCNTs cultivés par *Dijon et al.*, pour l'interconnexion via l'application [120]. (c) Réseaux de VCNTs à base de micro-électrodes [127]. (d) Structure des VCNTs cultivée directement sur du verre pour la collimation optique [129]. (e) Tableaux circulaires de VCNTs pour afficher des modèles de diffraction spatialement continue dans le champ lointain [126]. (f) Contrôle directionnel de la croissance des CNTs démontré par *Cao et al* [125]. (g) Croissance des CNTs alignés horizontalement par [9].

#### 4- Croissance des Nanotubes de carbone à basse température :

Bien que des progrès significatifs aient été réalisés dans la synthèse des CNTs, les connaissances sur la nucléation et/ou le mécanisme de croissance, qui pourraient conduire à une croissance sélective par type et/ou à une production à grande échelle, sont encore très limitées. Au début, on croyait qu'une température très élevée (~ 1000 à 2000 °C) était nécessaire pour la synthèse des CNTs, puisque les méthodes de décharge à l'arc et d'ablation au laser étaient principalement utilisées. Avec l'avènement des méthodes CVD, cette opinion change à mesure que la température de croissance des CNTs continue de baisser, ce qui est crucial pour intégrer les CNTs dans l'électronique hybride. La croissance à basse température des CNTs sans compromettre leurs propriétés s'est avérée difficile jusqu'à présent. De nombreuses propriétés des CNTs, comme la qualité, le taux de croissance, la chiralité, le diamètre et la longueur, sont directement touchées par la température de croissance [18]. *Maruyama et al* [83] ont synthétisé des CNTs à 550 °C, *Bae et al* [131] l'ont signalée à 400 °C en utilisant le procédé CVD améliorée au plasma, et *Cantoro et al* [132] ont encore réduite la température de croissance à 350 °C.

Étant donné que la liaison C-C est la plus forte dans la nature, la température de croissance étonnamment basse soulève des questions pertinentes. Quelle est l'origine de la basse température seuil ou bien ce qui domine la croissance des CNTs à basse température ? Peut-on synthétiser les CNTs à une température encore plus basse, peut-être même près de la température ambiante ? L'analyse théorique et les modèles, illustré à la figure 7 indiquent qu'il existe trois étapes relativement indépendantes pour la croissance d'un CNT sur un catalyseur : la décomposition catalytique des gaz d'alimentation en carbone produisant des atomes de carbone, diffusion de ces atomes à l'extrémité du tube fortement fixée à la surface du catalyseur et l'incorporation du C dans la paroi du tube en croissance [133, 134].

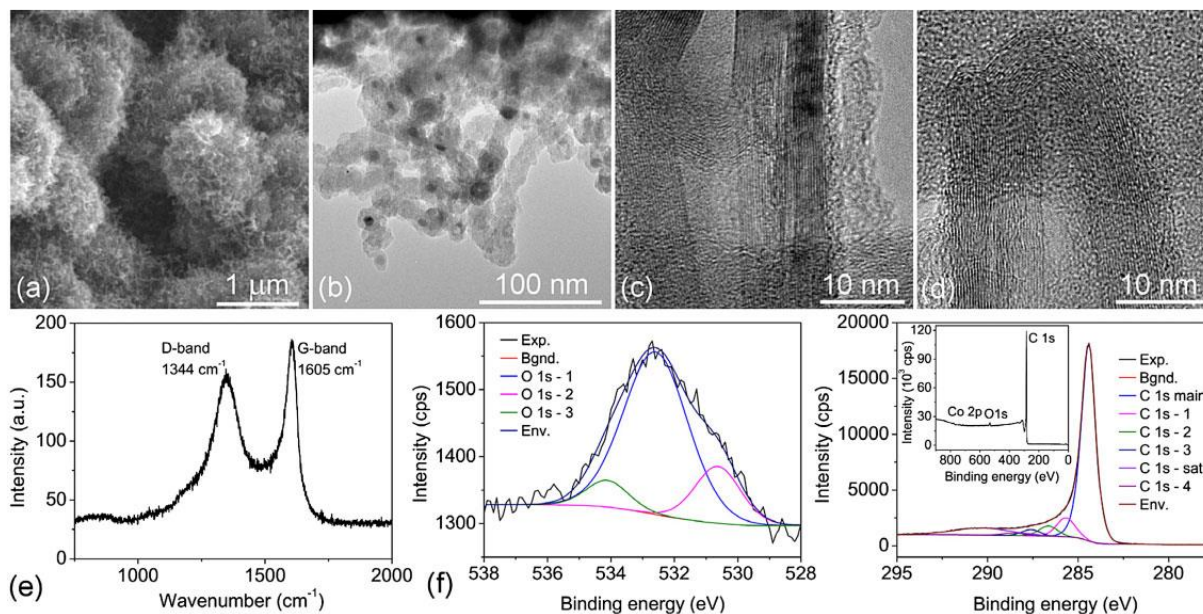
Bien que tous ces stades dépendent de la température, la décomposition de la charge d'alimentation en carbone sur la particule du catalyseur est généralement considérée comme l'étape cinétiquement limitante [135, 136]. La décomposition dépend du type de réaction chimique d'une matière première de carbone, et du type et de la taille des nanoparticules de catalyseur. En d'autres termes, la clé pour obtenir une croissance à basse température des CNTs est de faire décomposer la matière première carbonée sur des particules de catalyseur correctement calibrées formées à des températures plus basses. Ainsi, la croissance à basse température des CNTs rapportée dans la littérature est principalement basée sur la réalisation de la décomposition à basse température en sélectionnant des espèces de réaction appropriées,



une méthode appropriée de distribution d'énergie et un système de catalyseur approprié. En général, la croissance à basse température des CNTs est obtenue soit par l'utilisation d'une charge d'alimentation en carbone avec décomposition exothermique telle que  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ , etc., ou par décomposition assistée par plasma ou par conception technique du kit de croissance tel que le système CVD multi-zones de température et le système PECVD.

#### ***a- Croissance des CNTs par la TCVD thermique :***

La croissance des CNTs à basse température basée sur le TCVD est généralement obtenue en sélectionnant les espèces de réaction qui nécessitent une température de décomposition basse, un système de catalyseur approprié ou un système CVD à plusieurs zones de température. *Halonen et al.* ont étudié la synthèse des CNTs à base de TCVD à basse température à l'aide de diverses matières d'alimentation en carbone, notamment l'oxyde de cyclopentène, le tétrahydrofurane, le méthanol, le xylène et l'acétylène [137]. Ils ont également effectué une étude de l'activité catalytique de Fe, Co, Ni ainsi que de leurs combinaisons bi- et tri-couche. Des catalyseurs monométalliques de nanoparticules de Co et de Fe de taille 25 à 28 nm dispersés dans le xylène ont été coulés sur des substrats Si/SiO<sub>2</sub>. Les catalyseurs bi- et tri-métalliques ont été préparés par imprégnation humide et décomposition thermique ultérieure de leurs sels. La croissance des CNTs à 400 °C s'est produite seulement lorsque du Co-Fe bi-métallique ou du catalyseur tri-métallique Ni-Co-Fe s'est déposé sur l'alumine, et du méthanol ou de l'acétylène comme précurseurs de carbone ont été utilisés. Pour les catalyseurs monocouches, seul le Co a entraîné la croissance des CNTs à 470°C lorsque l'oxyde de cyclopentène a été utilisé comme matière première de carbone. Les CNTs produits étaient très courts (1 µm), emmêlés et contiennent des défauts structuraux élevés tels que déterminés par spectroscopie Raman, SEM et analyse TEM (**Figure 11**).

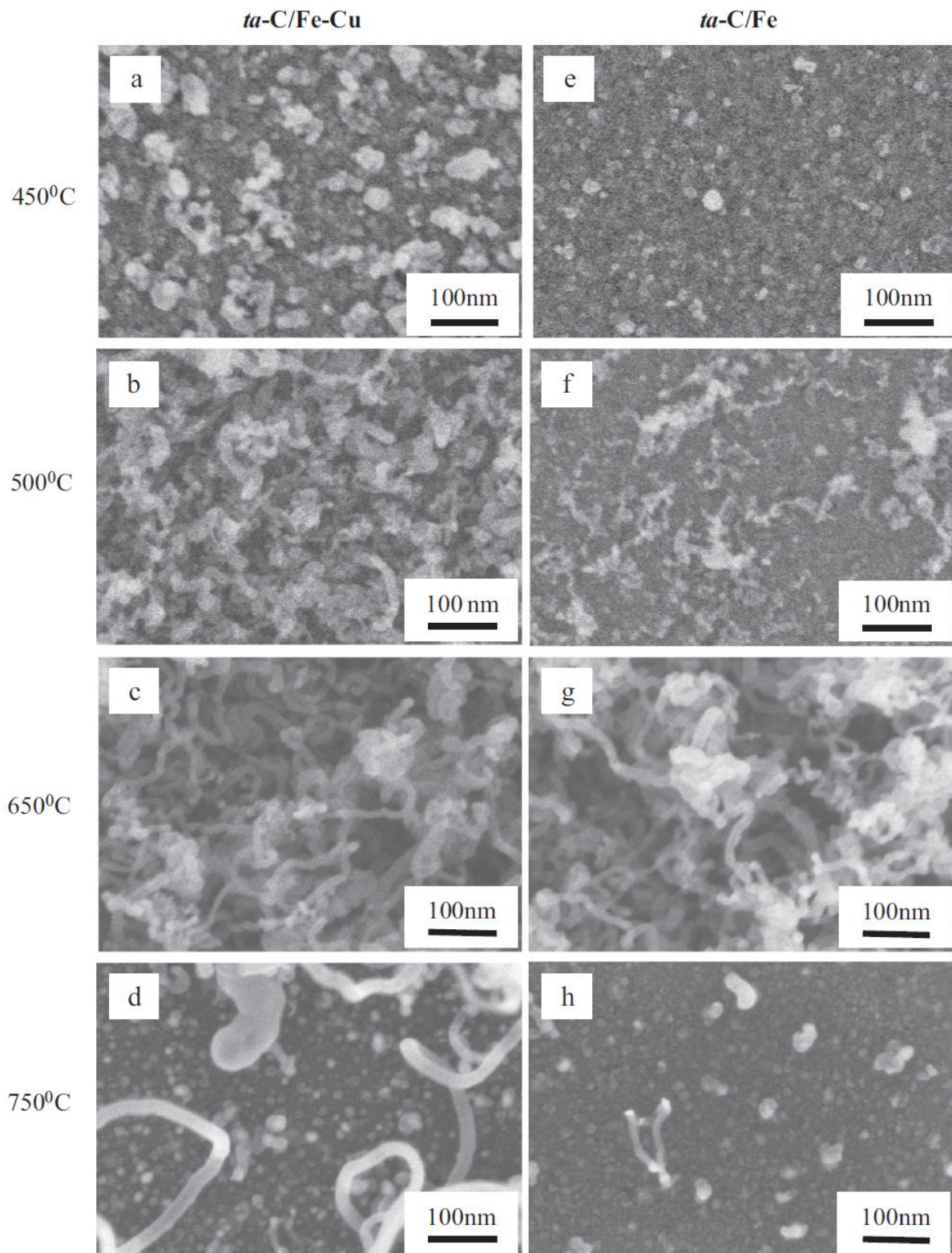


**Figure 11 :** (a) FESEM, (b)TEM et (c, d) images HR-TEM des dépôts cultivés sur le catalyseur Co à 470 8C à partir de l'oxyde de cyclopentène. (e) Raman et (f) Spectres de photoélectrons à rayons X des nanotubes [137].

L'activation de la croissance à basse température des CNTs seulement pour certains précurseurs de carbone est associée à leurs énergies de liaison relativement faibles, p. ex., la liaison C-O de faible énergie (280 kJ/mol) dans l'oxyde de cyclopentène est plus facile à craquer que celle de C-OH (385 kJ/mol) dans le méthanol. Diverses propriétés des matériaux catalyseurs tels que la taille des nanoparticules de catalyseur, la solubilité du carbone et le taux de diffusion affectent la croissance des CNT. Bien qu'il ne soit pas bien compris, on pense que le rôle des couches de catalyseurs bi-métalliques et tri-métalliques sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  facilite la déshydratation du méthanol, ce qui permet la décomposition à des températures plus basses. De plus, on considère que les liaisons de la semaine  $\pi$  dans l'acétylène sont responsables de la croissance à des températures plus basses [137].

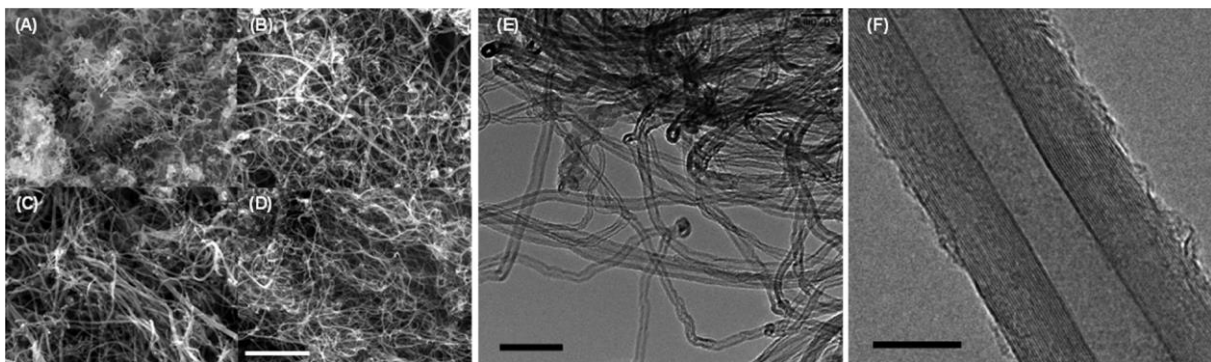
*Cartwright et al.* ont fait croître des CNTs sur le carbone tétraédrique amorphe (ta-C) inférieure à 500 °C en utilisant le système catalyseur Fe-Cu et  $\text{C}_2\text{H}_2$  comme matière première de carbone [138]. Après traitement thermique, Cu forme un alliage avec Fe qui améliore la nucléation des atomes de carbone et empêche leur diffusion dans le substrat (ta-C). Sur Si/SiO<sub>2</sub>, on a pu déposer 100 nm ta-C suivi du dépôt de 1 nm Fe et 0.1 nm Cu. La croissance du CNT a été effectuée pendant 10 minutes dans la plage de température de 400 à 750 °C à l'aide d'un précurseur de carbone  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Néanmoins, la nucléation des CNTs a été observée à 450 °C (Figure 12 (a et e)), la couverture complète et la croissance répétable sur le support ta-C se sont produites au-dessus

de 500 °C (**Figure 12** (b-d et f-h)). Les CNTs n'étaient emmêlés que jusqu'à quelques microns. La qualité structurale des CNTs n'a pas été évaluée dans cette étude.



**Figure 12** : Croissance de nanotube sur le support de ta-C [138].

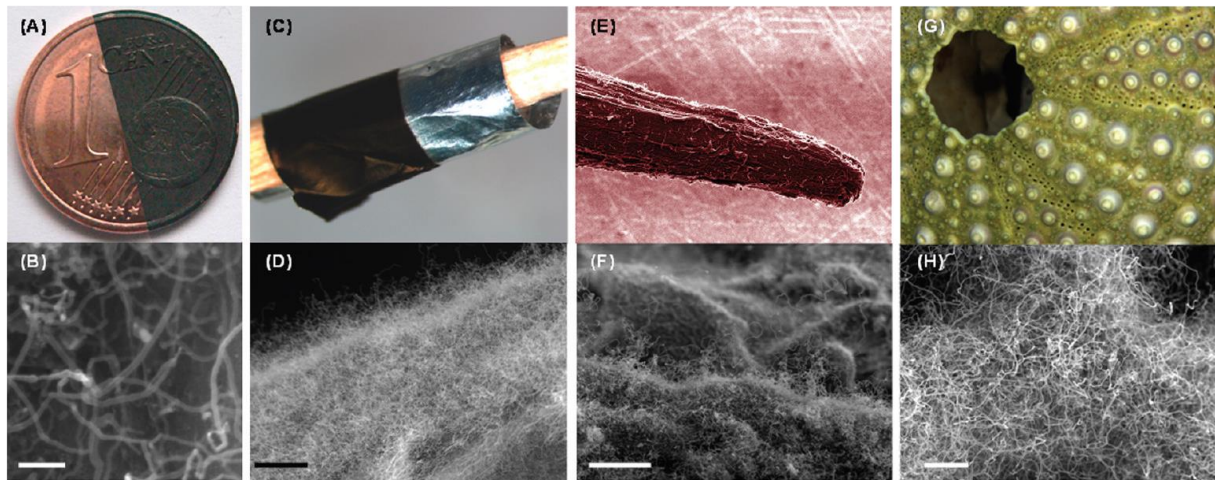
*Magrez et al. [139]*, ont démontré un processus de croissance des CNTs à basse température ( $\sim 400$  °C) qui implique une réaction de déshydrogénation oxydative entre  $C_2H_2$  et  $CO_2$ . Ils ont indiqué que ce processus améliore considérablement la croissance des CNTs en permettant la décomposition des précurseurs du carbone à des températures plus basses et en améliorant l'activité catalytique sans avoir besoin d'un prétraitement intensif du catalyseur. Ils ont démontré la croissance des CNTs sur une gamme de substrats non conventionnels tels que le Cu cristallin massif, les matériaux organiques, le carbone, le verre, le papier d'aluminium et le cure-dent. Ils ont adopté deux systèmes de catalyseurs : 1) Catalyseur en poudre par coprécipitation des sels de Fe et de Co à la surface des particules de support et 2) catalyseur Fe évaporé par faisceau électronique pour la croissance des CNTs. Toutefois, la croissance en dessous de 400 °C n'est pas clairement mentionnée pour le film catalyseur Fe évaporé par faisceau électronique où un prétraitement du catalyseur prolongé à une température relativement plus élevée est généralement nécessaire pour la formation de nanoparticules de catalyseur de bonne taille. La croissance des CNTs a été réalisée dans un four à tubes de quartz dont la température se situait entre 400 et 650 °C à la pression ambiante, où un mélange de  $C_2H_2/CO_2$  (avec une stoechiométrie 1:1) a été utilisé comme précurseur de carbone.



**Figure 13 :** Micrographies électroniques à balayage de CNTs produites en alliage de  $Fe_2Co$  supportées par des matériaux borure (A), nitrure (B), carbure (C) et oxyde (D) (la barre d'échelle est de 1  $\mu m$ ). (E) Image TEM représentative à faible grossissement des CNTs. La barre d'échelle est de 50 nm. (F) Image TEM haute résolution d'un nanotube. La barre d'échelle est de 10 nm [139].

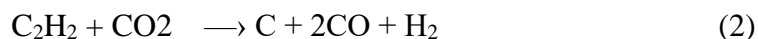
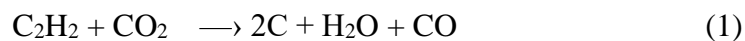
La **figure 13** montre des images SEM et TEM représentative des CNTs produits par la réaction oxydative de déshydrogénation de  $C_2H_2$  avec du  $CO_2$  sur un support en carbure et la **figure 13** (f) montre une image TEM à haute résolution où des parois bien structurées d'une MWCNT

peuvent être observées. La **figure 14** démontre la capacité de ce processus de croissance à basse température en permettant la croissance des CNTs sur plusieurs supports sans les faire fondre.

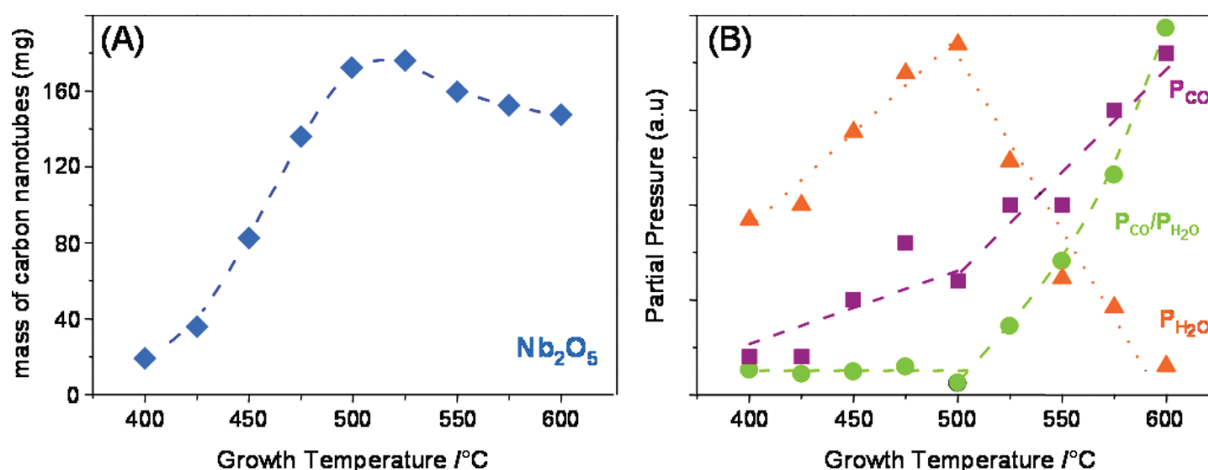


**Figure 14** : Les nanotubes de carbone ont été synthétisés par réaction oxydative de déshydrogénation de  $C_2H_2$  avec du  $CO_2$  sur des alliages de métaux de bronze composant des pièces d'un cent d'euro (A et B), sur une feuille d'aluminium (C et D), sur un cure-dent en bois (E et F) et sur une coquille d'oursin calcite (G et H). Tous ces supports ont été décorés avec un film Fe de 5 nm avant la croissance de CNT par la réaction de déshydrogénation oxydative. Les barres d'échelle sont (B) 200 nm, (D) 5  $\mu m$  et (F et H) 2  $\mu m$  [139].

La croissance des CNTs catalysés par le système  $Fe_2Co$  soutenu par  $Nb_2O_5$  a été étudiée dans la plage de température de 400 à 600 °C où le rendement maximal de production a été obtenu à 500 °C (**figure 15**) [139]. Ils ont proposé deux mécanismes de réaction entre le  $C_2H_2$  et le  $CO_2$  :



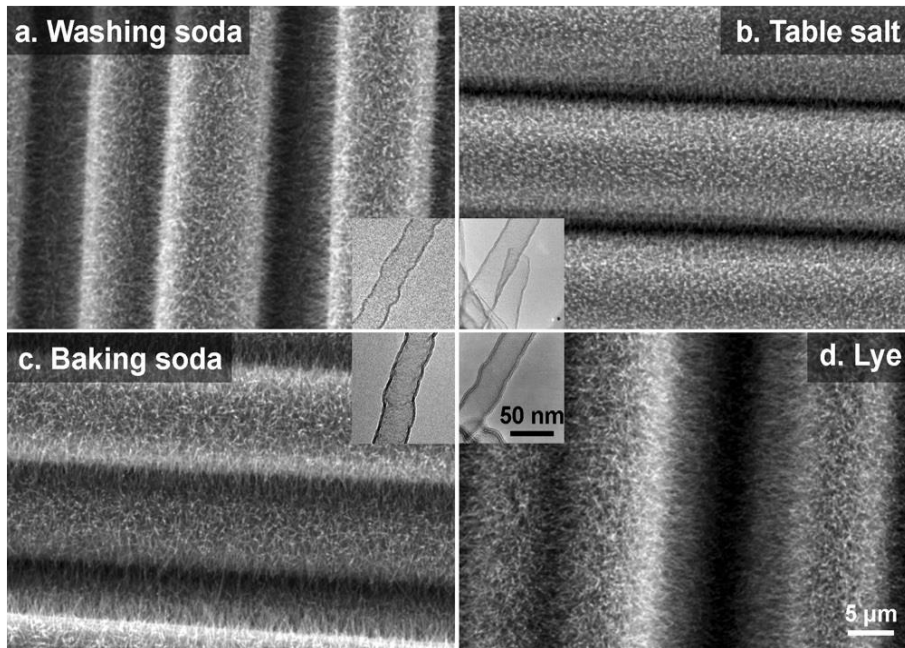
La première réaction est associée à la réaction oxydative de déshydrogénation de  $C_2H_2$  avec du  $CO_2$  qui se produit en dessous de 500 °C comme en témoigne la quantité d'eau produite dans l'analyse de la composition résiduelle des gaz (**figure 15**), alors que la seconde réaction est préférée au-dessus de 500 °C. Dans la première réaction, le double de la quantité de radicaux carbonés est produit avec l'eau qui est associée à la production accrue des CNTs à des températures plus basses.



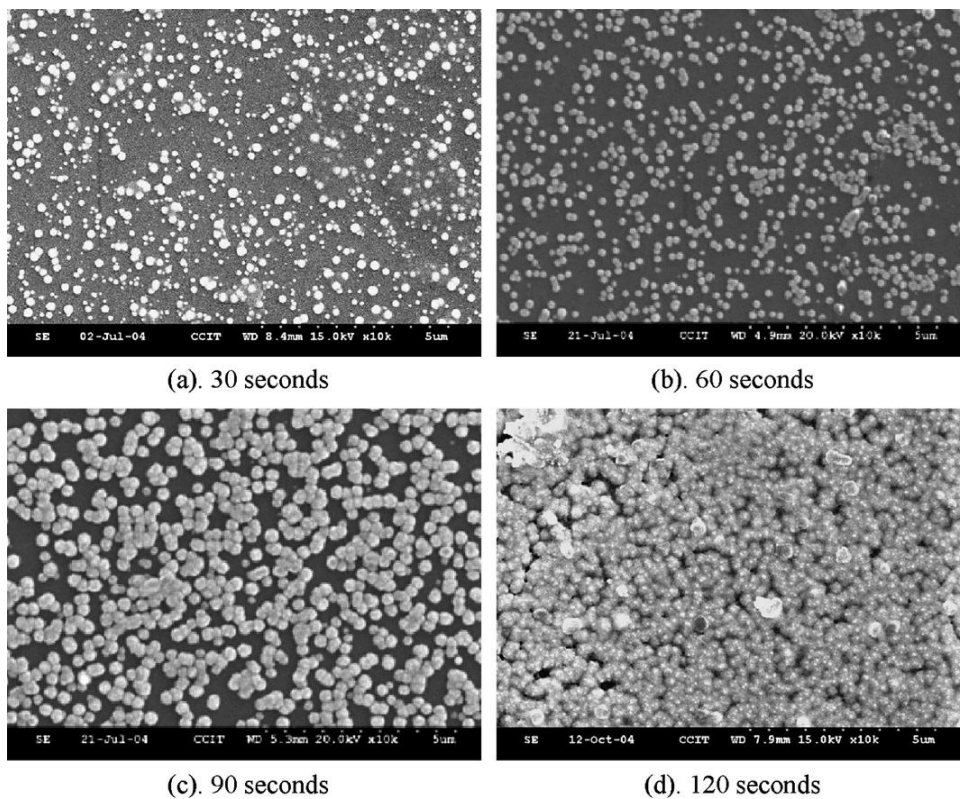
**Figure 15 :** Masse de CNTs produite (de 400 à 600 °C) plus de 500 mg de Fe<sub>2</sub>Co supportée par Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la température de croissance (A). Pression partielle maximale d'eau et de CO produite et rapport entre la pression partielle maximale de CO et d'eau en fonction de la température de croissance (B) [139].

Récemment, *Li et al* [140], ont introduit l'utilisation de composés à base de sodium courants tels que le sel de table (NaCl), le bicarbonate de soude (NaHCO<sub>3</sub>), la soude de lavage (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et la soude (NaOH), où le Na agit comme catalyseur dans la croissance des CNTs thermiques atmosphériques. Ils ont utilisé la réaction de déshydrogénation oxydative entre le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et le CO<sub>2</sub> pour démontrer la croissance des CNTs en dessous de 400 °C sur une gamme de substrats, y compris les fibres de carbone, les fibres d'alumine, les plaquettes Si et les feuilles Ti. La **figure 16**, représente les micrographies électroniques à balayage (MEB) des CNTs cultivés sur des fibres de carbone (FCs) montrent un revêtement du CNT conforme uniforme et à haut rendement autour des fibres pour tous les précurseurs Na testés.

*Liu et al.* [141], ont utilisé le système de catalyseur Ni-P-Pd pour atteindre une croissance des CNTs d'au moins 400 °C. Ils ont utilisé une technique de dépôt thermique non isotherme (NITD) [142, 143] pour déposer des particules de Ni-P sur un substrat Si (**figure 17**) en utilisant la solution de placage de NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Na (100 ml) puis la solution PdCl<sub>2</sub> pour préparer le Ni-P-Pd co-système de catalyseur.



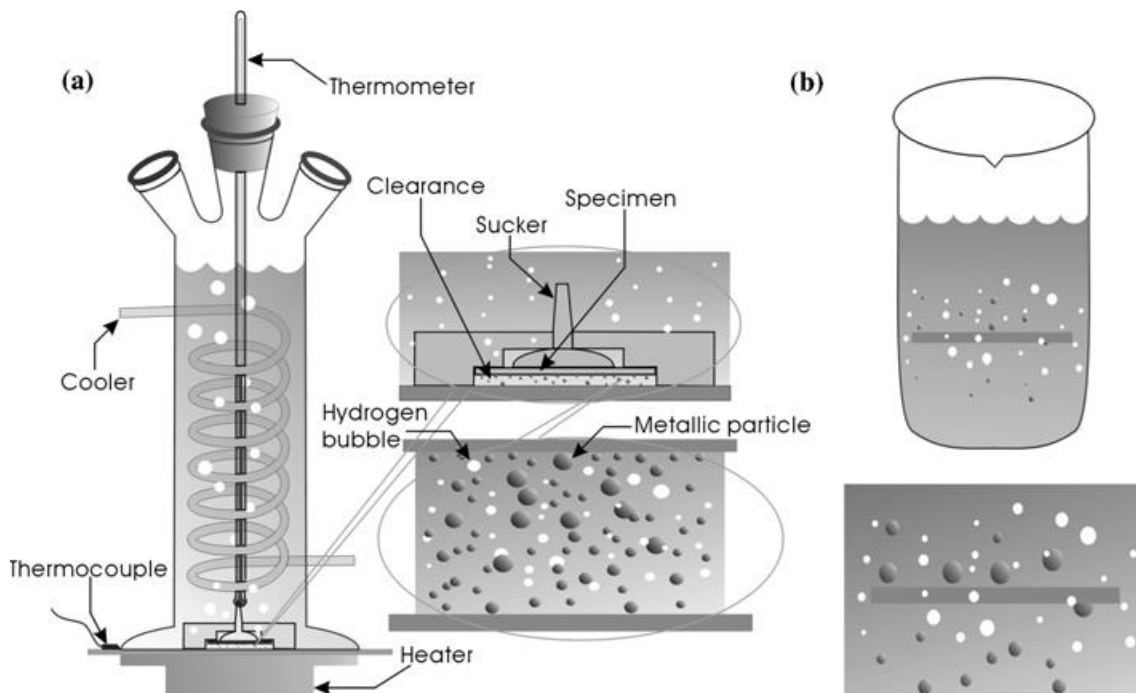
**Figure 16 :** Rendement élevé des CNTs synthétisés sur des fibres de carbones (FCs) trempés dans des solutions contenant du Na. Images SEM montrant des CNTs cultivés sur des FCs de 7  $\mu\text{m}$  de diamètre trempés dans des solutions de a) soude de lavage ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), b) sel de table ( $\text{NaCl}$ ), c) bicarbonate de soude ( $\text{NaHCO}_3$ ), et d) soude ( $\text{NaOH}$ ). Les insets montrent des images TEM de CNT individuels, tous ayant une structure similaire [140].



**Figure 17 :** Les morphologies SEM des catalyseurs Ni-P déposés par la technique NITD pour 30, 60, 90 et 120 s [141].

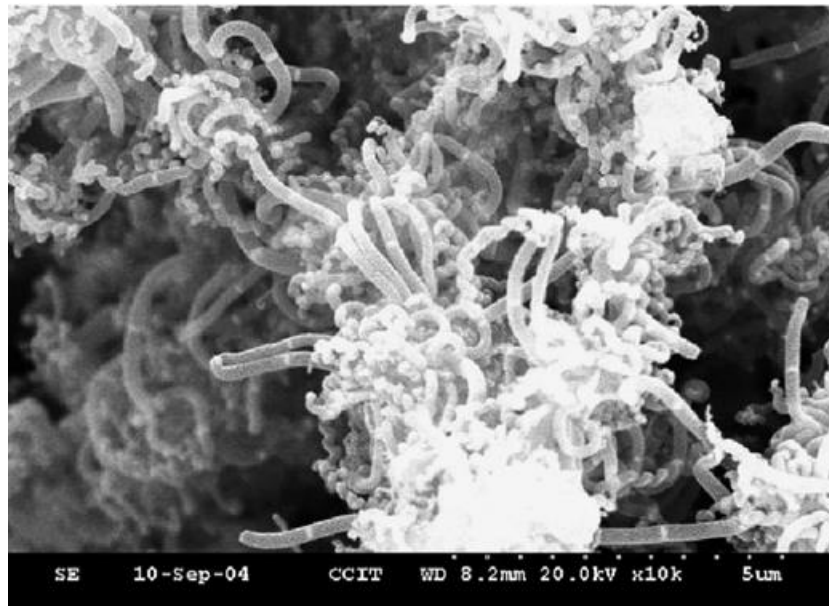
Par cette méthode (NITD), sa caractéristique la plus importante est que la température du substrat des substrats plaqués peut être prise aussi haut que 140 °C afin d'accélérer la réaction sans détruire spontanément l'électrolyte. En attendant, la stabilité de la solution électrolytique en l'absence de stabilisateurs peut rester inchangée à une température de solution inférieure à 60 °C attribuée principalement à la construction d'un système de refroidissement dans le bain de placage [142]. Le schéma de principe de ce procédé est représenté sur la **figure 18**.

Les CNTs ont été cultivés par TCVD dans la plage de température de 400 à 600 °C en utilisant du gaz  $C_2H_2$  comme matière première de carbone. Une image SEM des CNTs cultivés à 400 °C est présentée à la **figure 19**, où des CNTs emmêlés de faible densité avec d'autres produits carbonés peuvent être observés.



**Figure 18 :** Diagrammes schématiques de différentes méthodes pour le dépôt sans électrode. (a) La méthode NITD. Les points blancs et gris représentent les bulles d'hydrogène et les nanoparticules métalliques, respectivement. (b) Méthode conventionnelle [142].

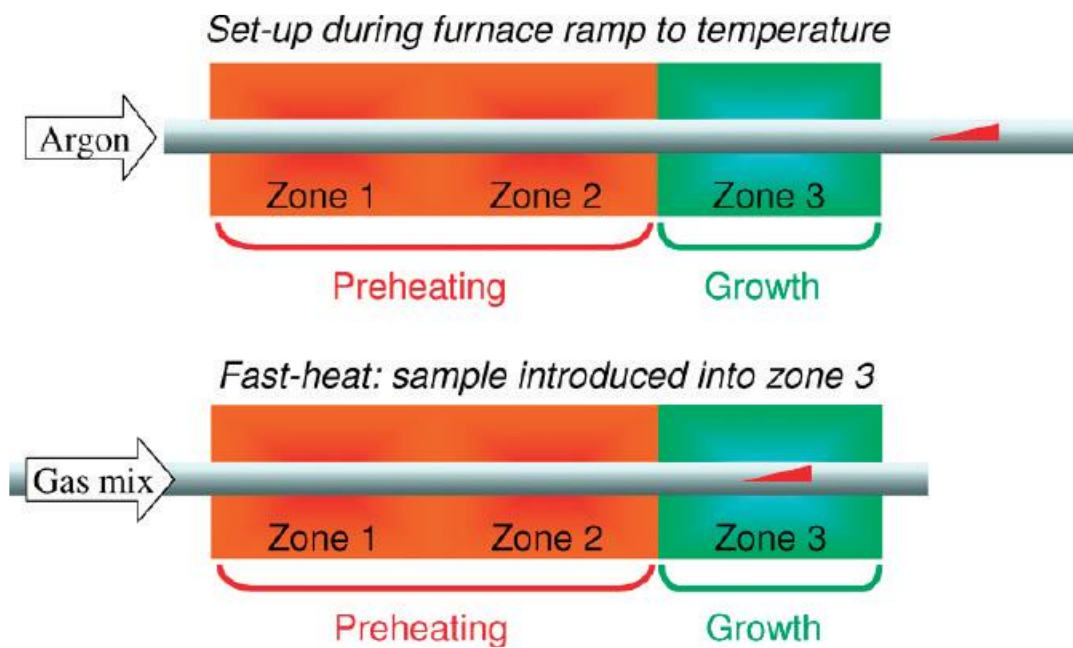




**Figure 19** : Micrographie SEM des CNTs cultivés sur le catalyseur Ni-Pd-P à 400 °C [141].

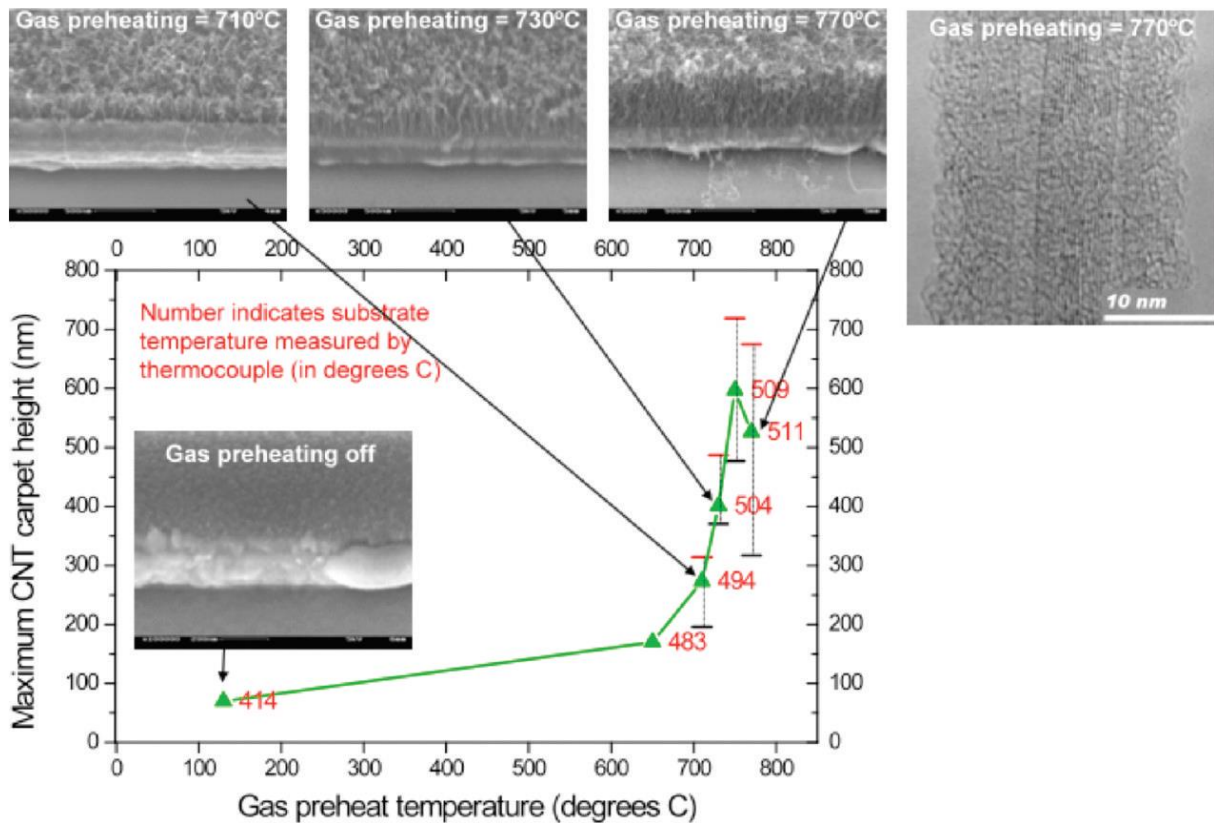
La longueur des CNTs est d'environ 5 µm sans alignement vertical et de mauvaise qualité structurale, même lorsqu'ils sont cultivés à 500 °C comme on peut le voir sur l'image TEM montrée dans ce travail. La croissance à basse température des CNTs à 400 °C n'a été observée que pour le système Ni-P-Pd, alors que la croissance des CNTs sur le catalyseur Ni-P ne dépasse que 500 °C. Le changement de la morphologie des particules de catalyseur après le dépôt de Pd et la capacité de Pd à améliorer l'activité catalytique en favorisant la décomposition de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sont considérés comme le promoteur du processus [141].

*Nessim et al.* ont présenté une solution d'ingénierie pour atteindre une croissance à basse température des nanotubes de carbone en permettant la décomposition thermique de l'éthylène à une température plus élevée que la température du substrat [136]. Ils ont évaporé 2 nm de Fe comme catalyseur sur une pile de couches métalliques de Ta/Cu/Ta déposées sur un substrat de S/SiO<sub>2</sub> et ont mené une croissance des CNTs dans un four à trois zones utilisant le C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> comme précurseur de carbone à la pression atmosphérique. Ils ont utilisé une technique de « chauffage rapide » où l'échantillon est demeuré à la température ambiante à l'extérieur de la zone de croissance (zone 3) jusqu'à ce que le four atteigne la température désirée, après quoi l'hydrogène et l'éthylène ont été introduits et l'échantillon a été déplacé vers la zone 3. La température de la zone 3 était constante à 470 °C, tandis que la température des deux premières zones (préchauffage au gaz) variait de 650 à 770 °C, ce qui a également fait augmenter la température de la zone 3 jusqu'à 500 °C. Le schéma de principe de cette approche est représenté sur la **figure 20**.



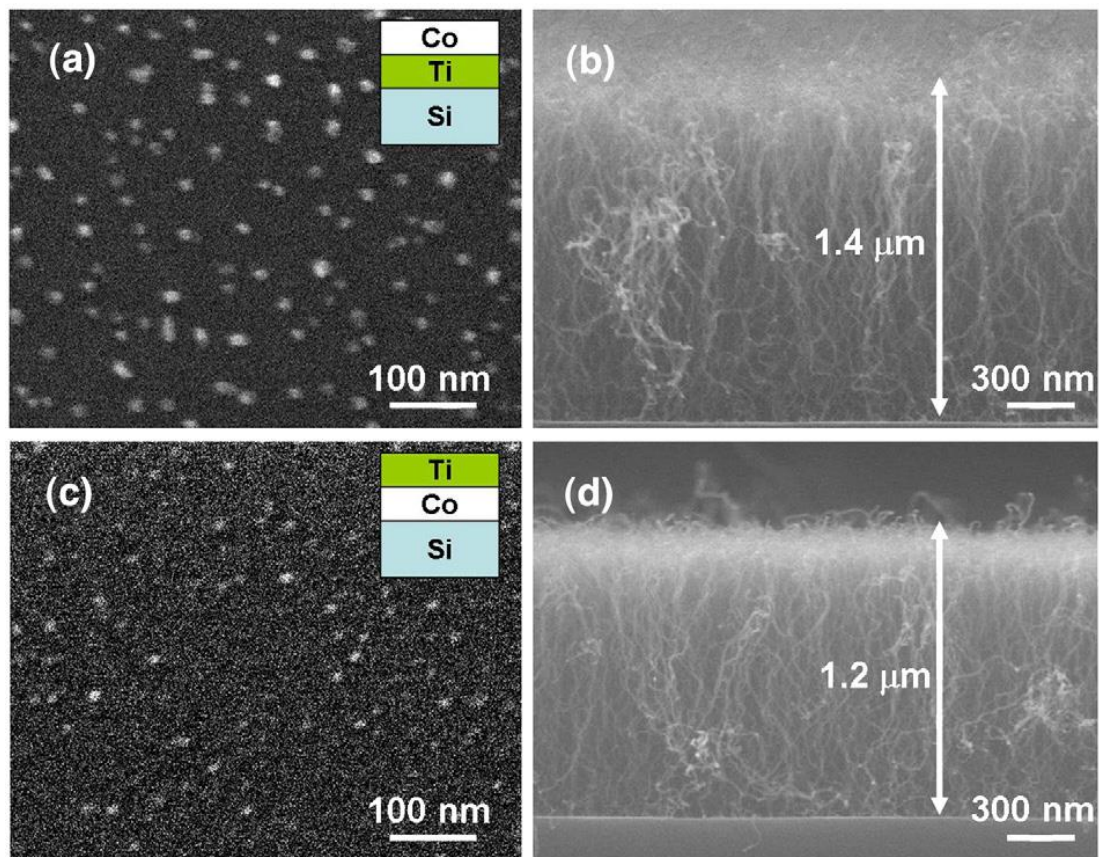
**Figure 20** : Schématique de l'approche à chaleur rapide où l'échantillon reste à l'extérieur du four à trois zones pendant la montée en température, puis se déplace vers l'intérieur après avoir atteint la température de croissance désirée [136].

La forêt de CNTs alignée verticalement a été atteinte dans la large gamme de températures de préchauffage du gaz. La **figure 21** montre une image MEB des CNTs cultivés pendant 45 minutes à une température du substrat de 500 °C et à une température de préchauffage du gaz de 770 °C. L'analyse de la TEM a montré des MWCNTs cristallins avec un peu de carbone amorphe déposé sur les parois extérieures [136].



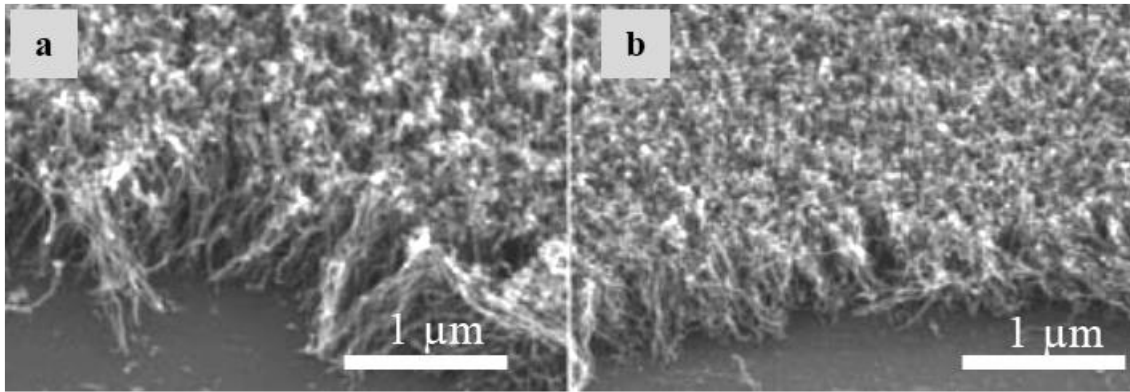
**Figure 21 :** Graphique montrant l'évolution de la hauteur du tapis de CNTs en fonction de la température de préchauffage des gaz et des images SEM sélectionnées de ce tapis de CNTs synthétisé avec la zone de substrat fixée à 475 °C pour différentes températures de préchauffage des gaz. Image HRTEM montrant la structure cristalline obtenue lorsque le préchauffage du gaz a été réglé à 770 °C [136].

*Tsai et al.* ont étudié la croissance des CNTs sur le catalyseur Ti-Co et ont pu démontrer la croissance sur un substrat de verre dans la plage de température de 450 à 550 °C [144]. Ils ont pulvérisé Ti and Co en couches (0.1 à 10 nm) et sous forme hybride où les deux matériaux ont été pulvérisés simultanément. La composition de la forme hybride a été contrôlée en ajustant l'alimentation en courant continu fournie aux électrodes cibles. La croissance des CNTs a été réalisée dans une chambre de chauffage et de refroidissement rapide à paroi froide utilisant du gaz  $C_2H_2$ . On a constaté que les composites Ti/Co (0.5/0.5 nm et 0.6/1.0 nm) correspondant aux fractions atomiques Ti de 38 % et 48 % produisaient des CNTs alignés verticalement de longueurs allant de 0.5 à 5  $\mu m$  dans toute la plage de températures, alors qu'aucune croissance n'a été observée pour le troisième composite correspondant à la fraction Ti de 78 %. De même, aucune croissance des CNTs n'a été observée lorsque seul Co a été utilisé, ce qui montre que Ti joue un rôle important dans la croissance des CNTs (voir **figure 22**).



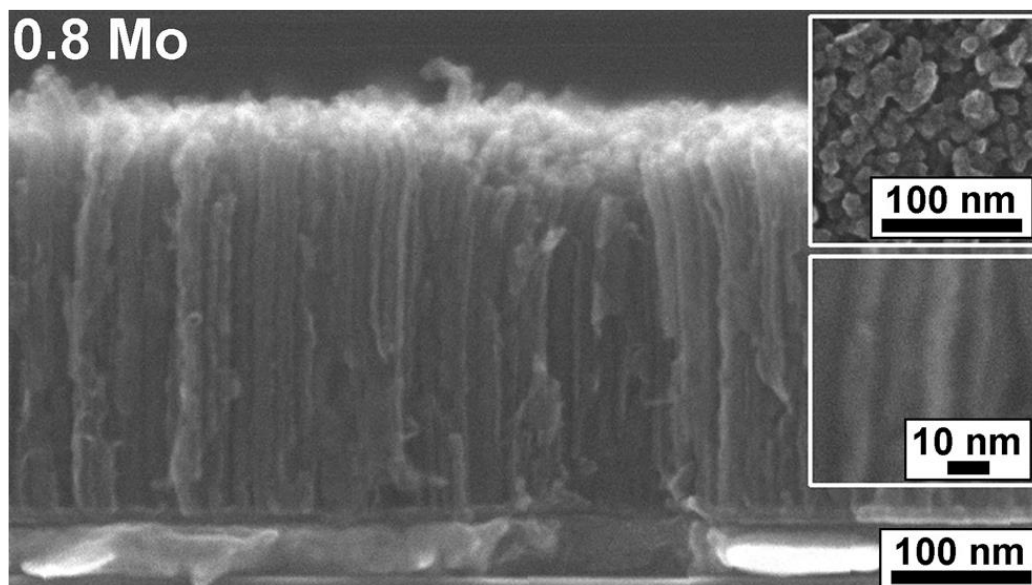
**Figure 22 :** Images FESEM des catalyseurs Co/Ti et Ti/Co après recuit. Les images indiquées en (a) et (c) ont été obtenues du catalyseur Co/Ti et du catalyseur Ti/Co, respectivement. Images de (b) et d) montre les images des CNTs à l'aide des échantillons présentés en a) et c), respectivement [144].

*Goichi et al.* ont optimisé l'épaisseur Ti(0.5 nm)/Co(0.5 nm) et étudié l'effet du préchauffage du  $C_2H_2$  à 700 °C dans un four à deux zones. La croissance des CNTs a été effectuée avec et sans préchauffage de gaz dans la plage de température de 450-550 °C [145]. Des CNTs alignés verticalement ont été obtenus dans les deux cas avec des longueurs légèrement plus grandes pour les échantillons préchauffés au gaz (**figure 23**). De même, la qualité des CNTs cultivés avec préchauffage au gaz a été jugée légèrement meilleure ( $I_D/I_G$  : 0.79-0.85) que celles cultivées sans préchauffage du gaz ( $I_D/I_G$  : 0.93-1.04) selon l'analyse spectrale de Raman [145].



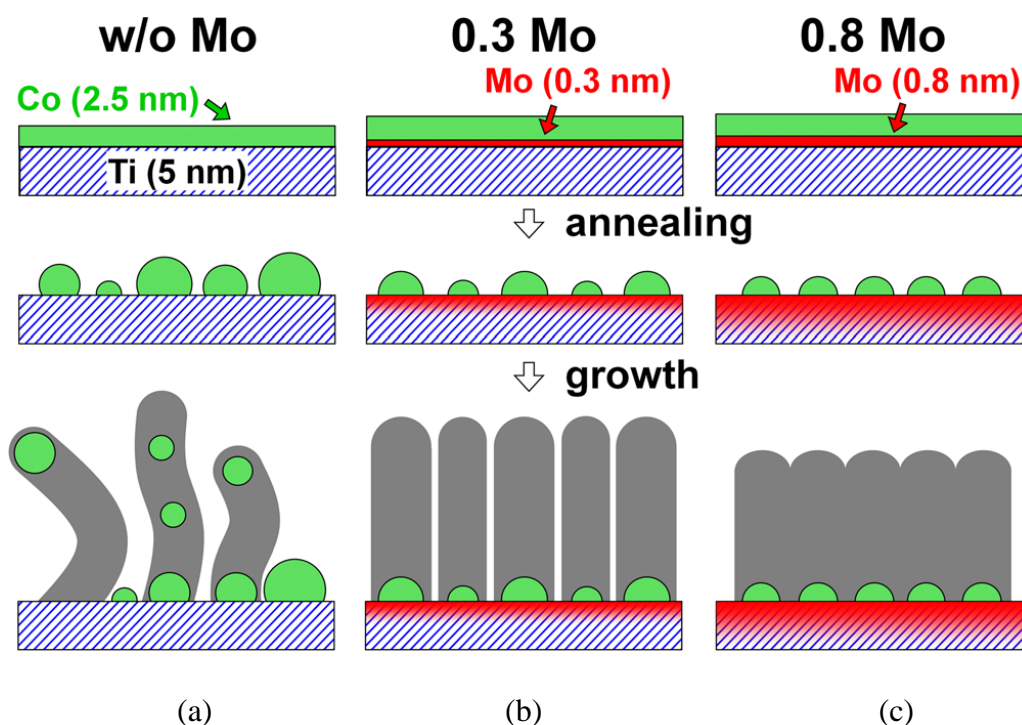
**Figure 23** : Images MEB des CNTs cultivés à 450 °C : (a) avec du gaz préchauffé à 700 °C. (b) sans préchauffage au gaz. (a, b) [145].

*Sugime et al.* ont signalé une croissance des CNTs à haute densité à 450 °C sur le système de co-catalyseur Mo(0.8 nm)/Co(2.5 nm) pulvérisé déposé sur les couches métalliques Ti/Cu recouvertes d'un substrat de Si [146]. La croissance des CNTs a été réalisée dans une chambre de CVD à paroi froide en utilisant du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pendant 3 minutes dans la plage de température de 400 à 550 °C. A titre de comparaison, la croissance des CNTs a également été réalisée en utilisant uniquement le catalyseur Co, c'est-à-dire sans Mo. La hauteur des des CNTs avec le Mo était de 0.38 μm (**figure 24**), alors que sans Mo était de 0.83 μm. La densité de masse des des CNTs cultivés a été significativement augmentée, passant de 0.38 gcm<sup>-3</sup> (sans Mo) à 1.6 gcm<sup>-3</sup> avec Mo, ce qui indique que Mo joue un rôle important dans l'atteinte de la densité élevée des CNTs, ce qui est important pour permettre une conductivité élevée dans les grappes des CNTs. La densité surfacique des CNTs cultivés avec Mo était de 5.5×10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> avec un diamètre moyen de 13 ±1.3 nm et la densité de paroi correspondante était de 7.8×10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> avec un nombre moyen de 14 parois par tube. Sur la base de leur analyse TEM, AFM et XPS, ils ont conclu que Mo provoque la croissance des CNTs en s'alliant avec Ti, ce qui empêche la diffusion de Co et produit une distribution de taille uniforme des particules de Co stabilisées.



**Figure 24** : Image SEM de CNTs à haute densité obtenus à l'aide de Mo (0.8 nm)/Co [146].

Les nanoparticules de Co de taille uniforme et stabilisées donnent un rendement considérablement plus élevé de la croissance des CNTs, comme l'illustre la **figure 25**. Dans un rapport ultérieur, le même groupe a utilisé un film Al de 0.5 nm comme couche barrière partielle entre Co et Mo pour produire des CNTs à haute densité ( $1.2 \text{ g.cm}^{-3}$ ) alignés verticalement sur le support Cu à  $450 \text{ °C}$  [147]. La principale différence causée par l'utilisation du film Al est la diminution des diamètres intérieurs des MWCNTs, résultant en un nombre élevé de parois moyennes par tube (31) et une densité de paroi de  $4.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . La couche Al sert à réduire l'interaction entre Co et Mo, empêche l'interdiffusion et améliore la réduction de Co à l'état métallique.

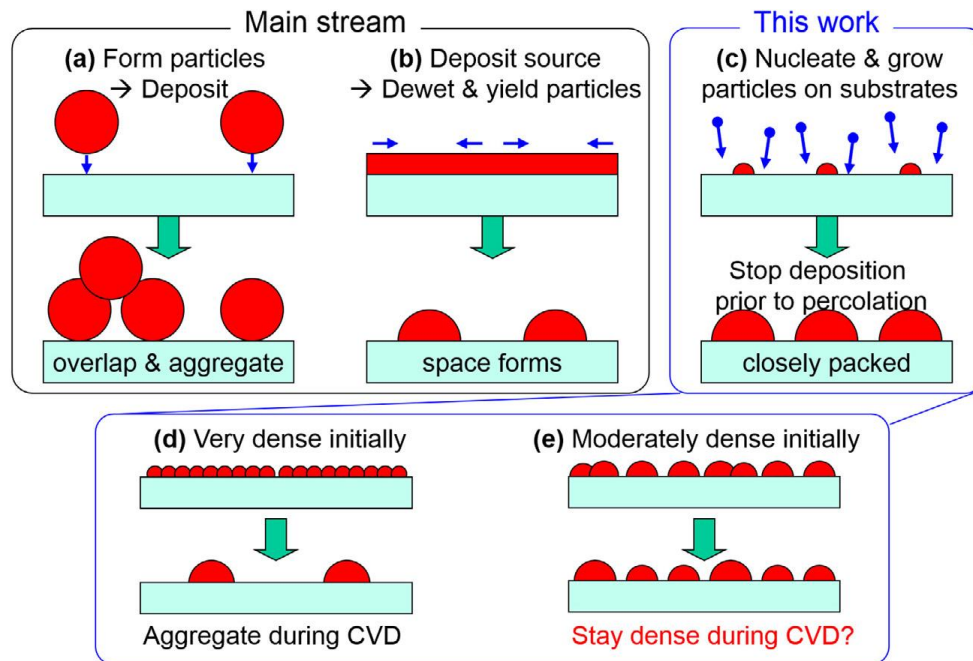


**Figure 25** : Illustration de la formation de particules de catalyseur et de la croissance subséquente des CNTs sans (a) et avec Mo (b) et (c) [147].

Il existe deux approches principales pour la préparation des catalyseurs **Figure 26** (a) et (b). L'une consiste à pré-former les particules de catalyseur puis à les déposer sur le substrat, par exemple par la méthode de dépôt en grappes [16] et par revêtement humide des particules de catalyseur colloïdal [22]. Lorsqu'on tente de déposer le catalyseur de façon dense, les particules de catalyseur se déposent intrinsèquement sur les particules de catalyseur et/ou sur l'agrégat (**Figure 26** (a)), à moins qu'une contre-mesure, comme l'utilisation de particules d'oxyde, ne soit appliquée [22]. La deuxième approche consiste à pré-former la couche de catalyseur sur des substrats, puis à transformer la couche en particules. Bien que des efforts considérables aient été déployés pour former des catalyseurs à haute densité au moyen d'un traitement au plasma [18-20], des espaces se forment intrinsèquement entre les particules de catalyseur (**Figure 26** (b)). Par conséquent, *Na et al.* se sont concentrés sur les conditions de dépôt de catalyseur afin de produire des nanotubes de carbone verticalement alignés à haute densité sur un support conducteur à 400 °C [148]. Ils ont proposé une approche alternative, à savoir la nucléation directe et la croissance des particules de catalyseur sur les substrats (**Figure 26** (c)).

Même à température ambiante, les particules métalliques se nucléarisent et se développent pendant la pulvérisation sur des substrats [149, 150], mais leur densité est trop élevée pour

retenir la haute densité lors du chauffage (**Figure 26** (d)). La préparation des particules de catalyseur à une densité élevée, mais pas trop élevée, doit être essentielle (**Figure 26** (e)).

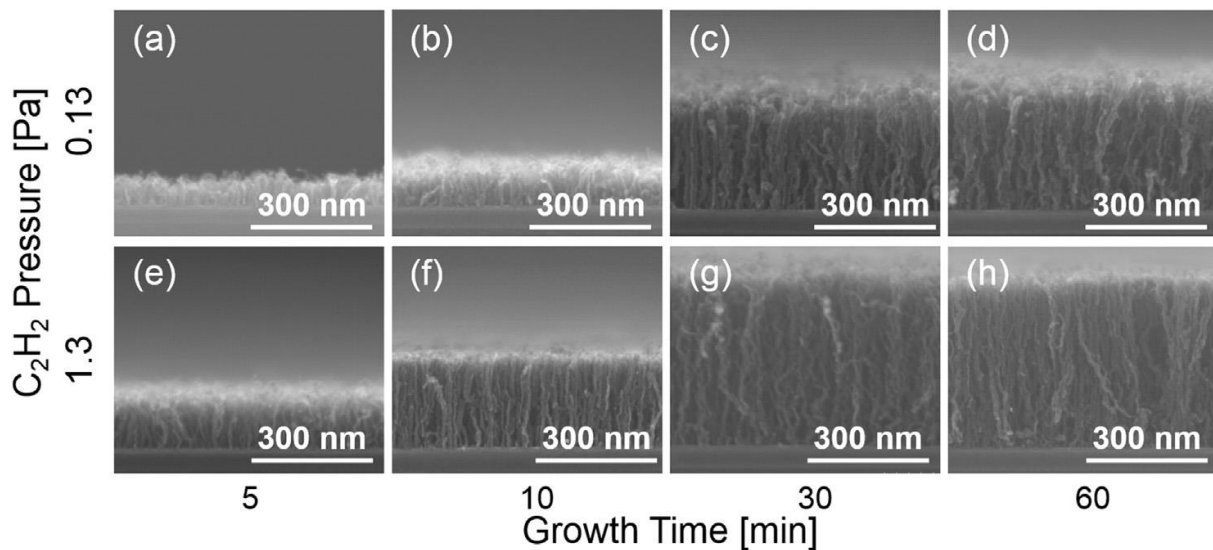


**Figure 26 :** Différentes approches pour la préparation de réseaux de particules de catalyseurs sur des substrats. (a) Pré-formation de particules de catalyseur, puis dépôt des particules sur le substrat. (b) Pré-formation de la couche de catalyseur sur les substrats, puis transformation de la couche en particules. (c) Nucléation directe et croissance des particules de catalyseur sur les substrats. (d, e) la stratégie est de maintenir les particules de catalyseur à des densités élevées pendant le processus CVD [148].

Pour obtenir la densité élevée optimale ( $2.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) des nanoparticules de catalyseur, elles ont déposé 0.6 nm Ni sur un film TiN de 5 nm à 400 °C en utilisant un taux de dépôt de 8.1 pms<sup>-1</sup> (particules par seconde) et un biais de substrat de - 20 V. Sur un substrat chauffé, Les adatoms catalyseurs diffusent sur la surface et se fixent les uns aux autres pour former des nanoparticules. Après avoir effectué un prétraitement du catalyseur à 400 °C dans un environnement H<sub>2</sub> pendant 8 min dans un réacteur CVD à tubes de quartz, la croissance des CNTs a été réalisée en utilisant 180 sccm de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> à 0.27 kPa (~2 Torr). Ils ont signalé une croissance alignée verticalement des MWCNTs (**figure 27**) avec une densité de masse aussi élevée que 1.1 gcm<sup>-3</sup> et une densité de paroi aréale aussi élevée que  $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  en considérant 8 parois par tube. Ils ont également noté qu'une faible pression partielle de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0.13 à 1.3 Pa) est nécessaire pour maintenir le catalyseur activé pour une croissance prolongée



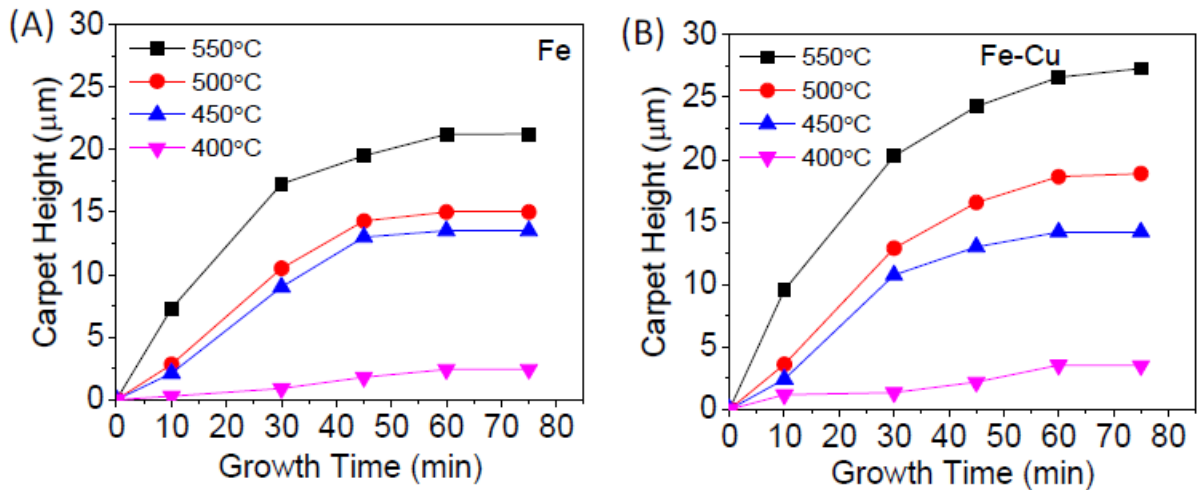
des CNTs lorsque des températures basses sont utilisées. Aucune analyse Raman n'est présentée dans ce rapport pour estimer la qualité structurale des CNTs, mais les images TEM montrent des parois concentriques distinctes des MWCNTs individuels.



**Figure 27 :** Images SEM transversales de VCN produites par Ni catalyst sur TiN à 400 °C à 0.13 et 1.3 Pa et à différents temps de croissance des CNTs [148].

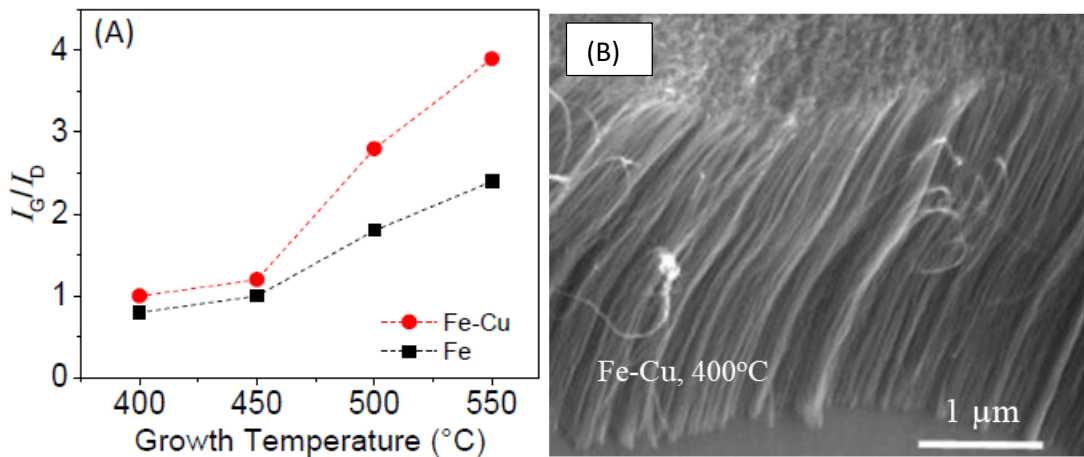
*Haider et al.* ont démontré une croissance à basse température des CNTs sur l'alumine, grâce à la pulvérisation de catalyseur Fe et Fe-Cu sur substrat Si à l'aide du mélange de gaz résiduaire obtenu dans le procédé *Fischer-Tropsch* [151]. Dans le procédé *Fischer-Tropsch*, le CO et le H<sub>2</sub> sont convertis par catalyse en hydrocarbures liquides à des températures comprises entre 150 et 300 °C. La composition déclarée du mélange de gaz résiduaire est CH<sub>4</sub> (30 %), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (8 %), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (6 %), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (5 %), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (2 %), H<sub>2</sub> (40 %), CO (5 %) et N<sub>2</sub> (4 %).

La croissance des CNTs, a été réalisée dans un système CVD thermique à pression atmosphérique où le catalyseur a été chauffé dans un environnement H<sub>2</sub> pendant 10 minutes avant d'amorcer la croissance en introduisant le mélange gazeux carboné dans la chambre de réaction pendant diverses durées (10 à 60 minutes). On a observé une croissance alignée verticalement des CNTs à haute densité dans toute la plage de température (400 à 550 °C) avec un taux de croissance accru à des températures plus élevées (figure 28 (a, b)).



**Figure 28 :** Hauteur moyenne des tapis CNT en fonction du temps de croissance effectué à 400, 450, 500 et 550 °C sur les catalyseurs  $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Fe}$  (A) et  $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Fe-Cu}$  (B) [151].

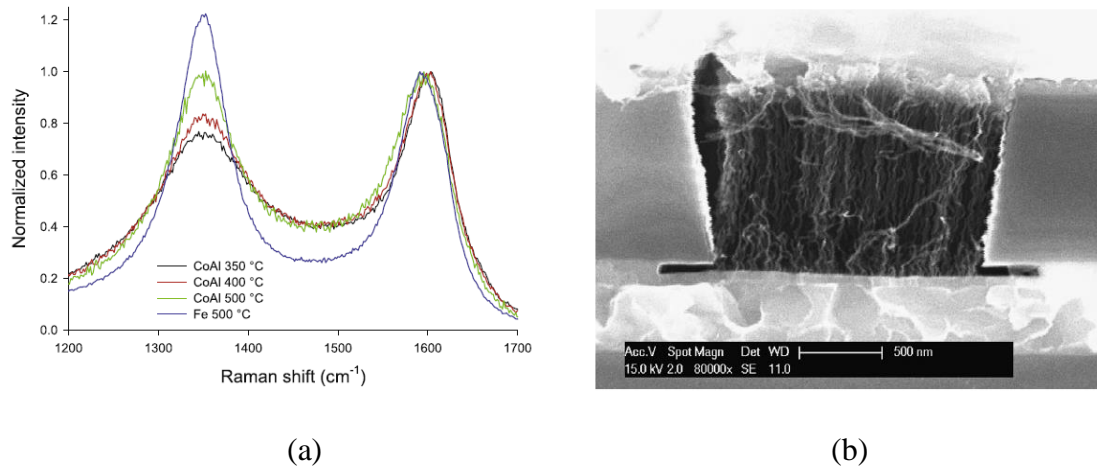
Le rapport  $I_D/I_G$  Raman indiqué sur la **figure 28** (A) montre une meilleure qualité structurale à des températures plus élevées et une augmentation des défauts à des températures plus basses [131 151]. La **figure 28** (B) présente une micrographie MEB d'une forêt de CNTs.



**Figure 29 :** (A) Qualité de tapis de CNTs ( $I_G/I_D$ ) en fonction de la température de croissance. (B) Image SEM des CNTs cultivés sur alumine/Fe-Cu pendant 1 heure à 400 °C en utilisant le mélange de gaz résiduaire obtenu dans le procédé *Fischer-Tropsch*. [151].

*Vollebregt et al.* ont signalé une croissance des CNTs sur le support conducteur Ti/TiN déposé sur un substrat Si pour les trous d'interconnexion dans la plage de température de 350 à 500 °C, en utilisant 5 nm Co ou 3 nm de Co-Al comme catalyseur [152, 153]. La croissance a été réalisée

dans un réacteur CVD utilisant un mélange de  $C_2H_2/H_2$  (50/700 sccm) à une pression de 80 mbar. On signale une croissance alignée verticalement des CNTs de 1.5  $\mu m$  de longueur et de  $5 \times 10^{10} cm^{-2}$  de densité à 350 °C. Les valeurs  $I_D/I_G$  Raman des CNTs cultivés dans la plage de températures ci-dessus sont respectivement de 1.09 – 1.26 et 1.22 – 1.49 pour les systèmes de catalyseur Co et Co-Al [153].



**Figure 30 :** (a) Spectres Raman des CNTs synthétisés en utilisant Co-Al à différentes températures, et Fe à 500 °C. Les données sont normalisées à l’intensité de la combinaison des pics G et D’. (b) Images SEM d’une section préparée à partir d’un CNT via avec une largeur de 1.5  $\mu m$  et une longueur de 1  $\mu m$  fabriqué à 350 °C [153].

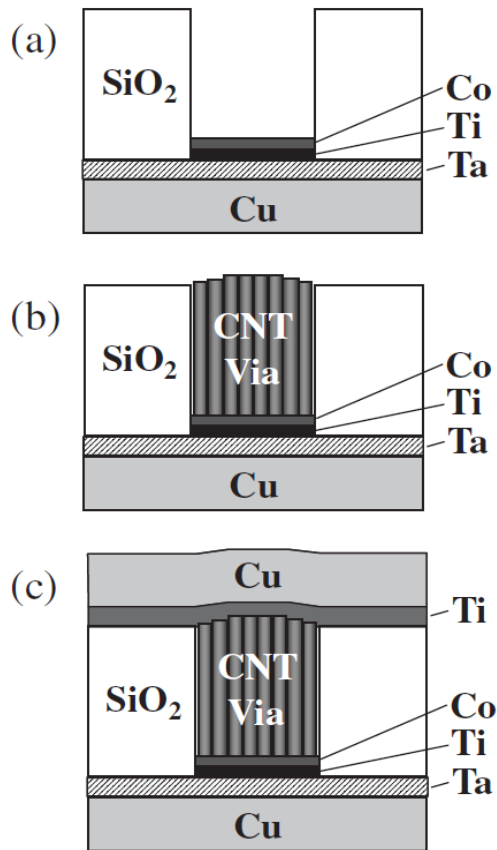
*Chuang et al.* ont utilisé une méthode de dépôt par bain chimique pour faire croître le film  $Ni(OH)_2$  sur un substrat d’oxyde d’étain fluoré (FTO), qui a été réduit en catalyseur Ni pendant le processus de croissance des CNTs mené pendant 2 s à 400 °C dans un four à tubes à l’aide d’un mélange de  $C_2H_2$  et d’Ar à une pression de 20 torr [154]. Les CNTs cultivés sont difficiles à détecter par XRD, mais la spectroscopie Raman, le SEM et le TEM confirment la formation des CNTs autour des particules Ni. Les CNTs cultivés ont été utilisés comme contre-électrodes pour les cellules solaires sensibilisées aux colorants.

*Jin et al.* ont présenté une nouvelle façon d’obtenir une synthèse à basse température des nanocomposites fonctionnels d’oxyde métallique de transition CNT à de basses températures de 400 à 500 °C à l’aide d’un mélange de  $C_2H_2/Ar$  dans un four à tubes [155]. Ils ont employé une gamme d’oxydes de manganèse avec des morphologies et des structures différentes et ont constaté que seules les nanofeuilles 2D de  $MnO_2$  stratifié agissent comme catalyseur efficace pour la croissance des CNTs, qu’ils attribuent à la plus grande surface des feuilles permettant un dépôt de carbone accru. L’étude a démontré l’utilisation de matériaux synthétisés (CNT-composés d’oxyde de métal) comme électrode de batterie lithium-ion.

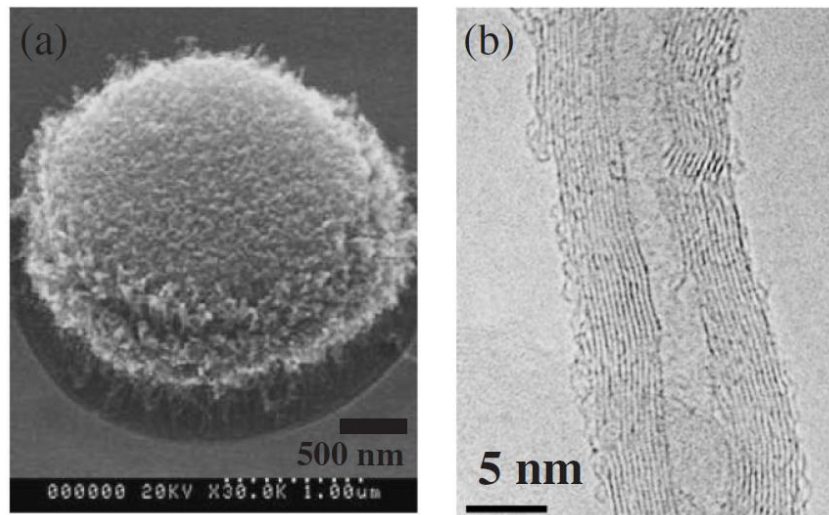
*Zhang et al.* ont utilisé la CVD assistée par micro-ondes pour faire pousser des CNTs sur la coquille de filet à épingles (PNS) comme substrat renouvelable [156]. Le PNS a été concassé pour obtenir une taille de particules de 60 à 200  $\mu\text{m}$  et traité avec une solution de nitrate de nickel pour imprégner le catalyseur Ni avec les particules PNS, ce qui implique un recuit thermique à 600 °C, ce qui rend ce processus non réparable pour les substrats sensibles à la température. La croissance des CNTs a été réalisée en utilisant le gaz  $\text{CH}_4$  comme charge d'alimentation en carbone dans la plage de température de 400 à 700 °C pendant 60 minutes dans un réacteur à quartz relié à un four à micro-ondes de 2 kW de puissance de sortie. La croissance des CNTs à 400 °C est difficile à observer dans les images SEM montrées dans le rapport, mais elle s'améliore pour les températures plus élevées avec 600 °C comme valeur optimale.

#### **b- Croissance des CNTs par CVD assisté d'un plasma augmenté (PECVD):**

La PECVD est principalement utilisé pour faciliter la décomposition de la matière première en carbone à des températures plus basses. *Awano et al.* ont publié une série d'articles afin d'obtenir une croissance des CNTs à basse température pour l'interconnexion par application en utilisant initialement la TCVD, puis la PECVD [118, 157-165]. Dans un travail (figures 31 et 32), ils ont utilisé un film Co de 2.5 nm comme catalyseur pour faire croître ~ 500 nm des MWCNTs alignés verticalement en 40 minutes en lithographiant par des trous de 2  $\mu\text{m}$  de diamètre à 450 °C en utilisant  $\text{C}_2\text{H}_2$  sur un support métallique à base de Cu/Ta/Ti [157].



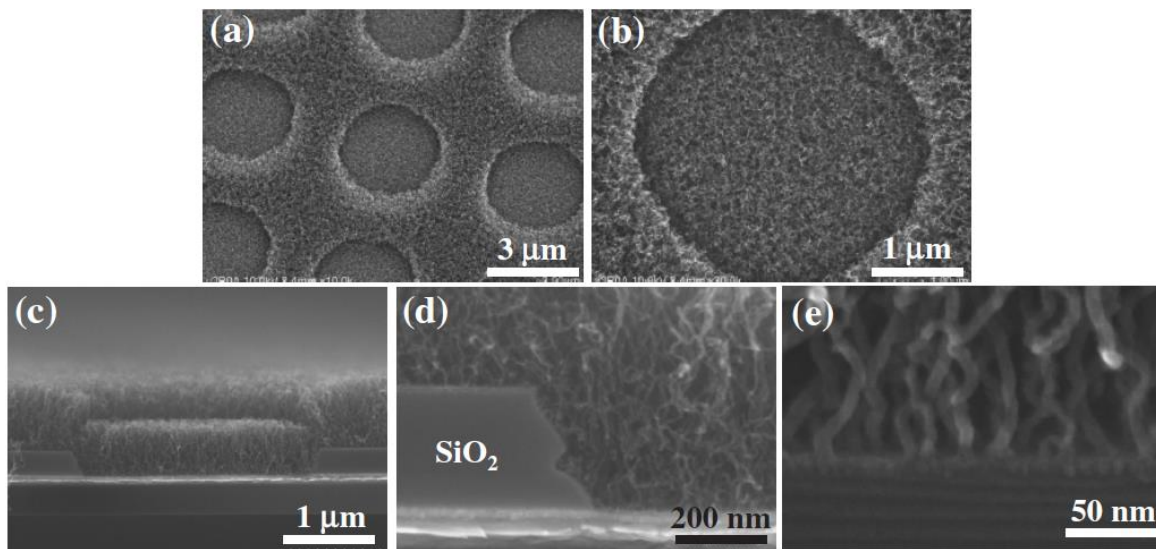
**Figure 31** : Schéma de CNT par processus. (a) Modélisation des trous, (b) formation simultanée de NTC et de leurs contacts ohmiques avec la couche inférieure à l'aide de CVD thermique, et (c) contacts de la couche supérieure [157].



**Figure 32** : (a) Images SEM de la partie supérieure d'un faisceau MWNT aligné verticalement dans via un trou sur une couche Cu de 100 nm d'épaisseur. (b) Images TEM d'un MWNT dans un trou [157].

Par la suite, ils ont signalé une approche de particules de catalyseur pré-formées classifiées de taille pour produire des réseaux des CNTs à 420 °C en utilisant C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dans leur système CVD

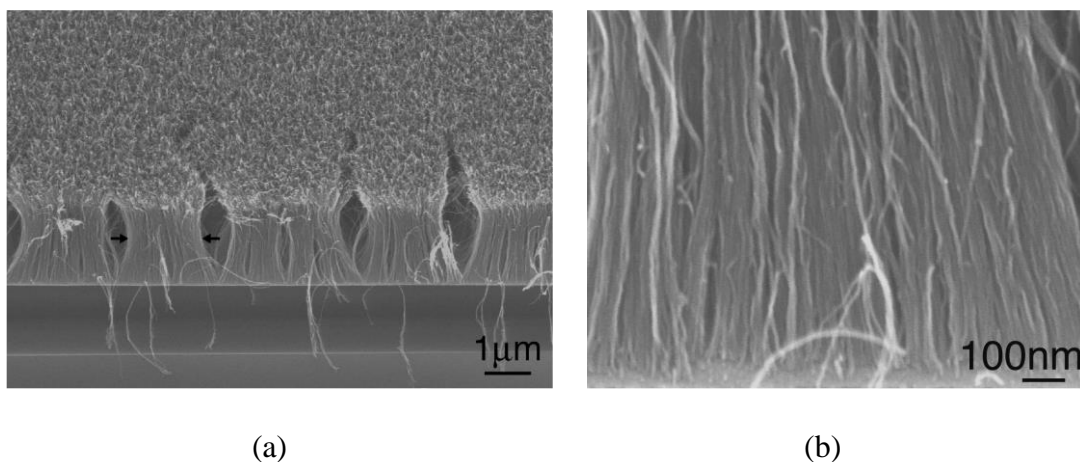
à filaments chauds [158]. Pour la classification de taille, ils ont généré des particules de Co par ablation laser et les ont accélérées avec un gaz porteur à travers une buse à une plaque d'impact. Les particules à inertie plus élevée ont été collectées par la plaque tandis que les particules restantes ont été amenées en aval avec le gaz porteur et déposées sur un substrat de Si [144]. Ils ont également signalé la croissance des CNTs à 390 °C sur le support Cu/Ta/Ti en utilisant les particules de Co classées par taille dans une méthode de CVD à micro-ondes à distance (voir **figure 33**), [118, 159]. Dans cette méthode, un plasma sphérique de 10 à 20 mm de diamètre a été généré en appliquant une puissance micro-ondes de 60 W (2.4 GHz) au bord d'une antenne dans la chambre CVD où un mélange de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> a été introduit pour la croissance des CNTs.



**Figure 33:** (a) et (b) : images SEM des CNTs synthétisés sur le substrat à 390 °C avant le CPM. (c) et (d) : images transversales des CNTs. (e) Image à fort grossissement des racines des CNTs [159].

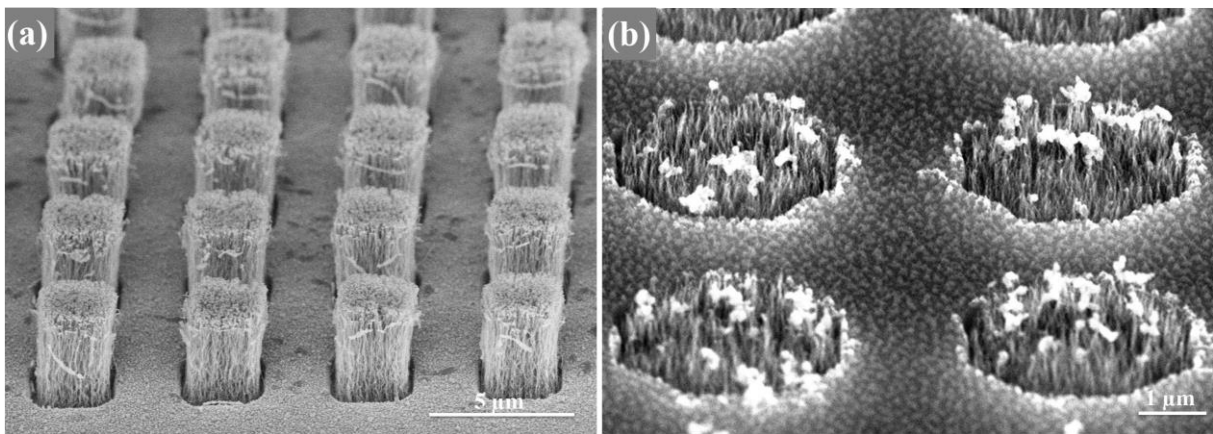
On l'appelle « plasma à distance » parce que le substrat a été maintenu à 50 mm de la sphère du plasma pour éviter d'endommager les CNTs à base de plasma. Afin de minimiser davantage ces dommages, un piège à ions quartz et une plaque métallique à mailles électriquement mises à la terre ont été introduits au-dessus de l'étape d'échantillonnage [163]. Plus tard, afin d'améliorer la qualité des CNTs, ils ont utilisé « une CVD à plasma à excitation pulsée à distance » et une électrode à plaques biaisées près de l'étage de l'échantillon [161]. Un mélange gazeux de CH<sub>4</sub> et de H<sub>2</sub> a été utilisé pour la croissance des CNTs et le plasma a été généré à 70 mm de l'étage de l'échantillon, entre une électrode supérieure de type douche de 110 mm de

diamètre avec entrée de gaz et une électrode inférieure avec une ouverture de 10 mm dans sa région centrale, utilisant 700 V, une fréquence d'impulsions de 8 kHz et une largeur d'impulsions de 0.8  $\mu$ s. Pour réduire le nombre de particules chargées et de radicaux, ils ont ajouté une résistance de charge (1 – 10 k $\Omega$ ) en série qui a réduit la puissance du plasma de dizaines de watts à 1-10 W. Une électrode d'écrantage biaisée sous forme de plaque a été introduite à 10 mm au-dessus de l'étage de l'échantillon pour bloquer et repousser les particules chargées. Les CNTs cultivés avec cette méthode à 400 °C sur des nanoparticules de Co déposées sur Si/SiO<sub>2</sub>/TiN en utilisant la méthode de l'impacteur, ont été rapportés pour montrer des taux de croissance plus élevés (0.98  $\mu$ m/min) et une meilleure qualité structurale comme jugé par l'analyse de TEM. Afin d'obtenir une plus grande densité des CNTs à basse température (450 °C), ils ont signalé un processus en trois étapes dans lequel ils ont déposé un film de catalyseur de 1.7 nm sur un substrat Si avec des vias de 70 à 200 nm de diamètre modelés sur une structure de ligne TaN/Cu/TaN/TiN [165]. Pour obtenir une haute densité des nanoparticules de catalyseur, ils ont utilisé la formation de nanoparticules induite par plasma à des températures relativement plus basses (25-260 °C) afin d'empêcher l'agrégation des particules de catalyseur. Ils ont utilisé un système CVD à excitation pulsée équipé d'une électrode de criblage à plaques biaisées et d'une électrode supérieure de type douche capable de commuter le plasma entre les modes à distance et d'exposition. Dans la deuxième étape, ils ont immobilisé les nanoparticules en les encapsulant avec du carbone graphitique à l'aide d'un mélange de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> dans la plage de température de 170-350 °C. Enfin, la croissance des CNTs a été réalisée en utilisant un mélange de gaz CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> et un plasma distant de faible puissance dans la plage de température de 450 à 600 °C. On a signalé une densité surfacique de  $1 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> et une occupation de 30 à 40 % (voir **figure 34**).



**Figure 34:** Image SEM de la forêt CP-MWCNT cultivée à 450 °C. Les flèches indiquent la région la plus dense. (c) Image SEM agrandie de (b) [165].

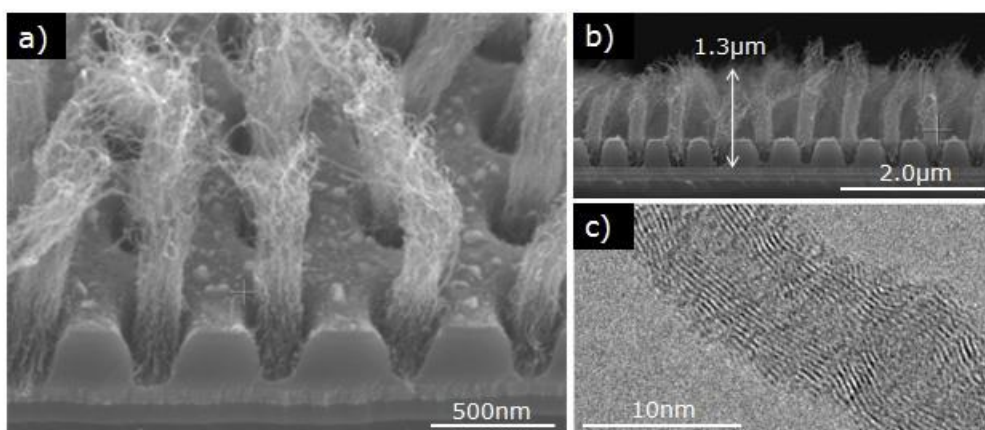
*Li et al.* ont utilisé le système de catalyseur Ni/Al/Ni pour permettre la croissance de PECVD à basse température (350 °C) des CNTs denses et alignés verticalement sur un substrat de silicure de titane conducteur (**figure 35**) [166-168]. La couche d'Al intercalée entre deux couches de Ni inhibe la diffusion de Ni dans le silicide et immobilise le catalyseur Ni sur le substrat pendant la formation de nanoparticules en raison de l'interaction avec les couches de Ni adjacentes. La croissance des CNTs a été réalisée dans un système PECVD (*Seki Technotron Corp. AX5200M*) où les échantillons ont été recuits d'abord pendant 10 minutes dans un mélange H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> (3:1) à 2.8 Torr, puis la croissance a été réalisée en utilisant 35 sccm de CH<sub>4</sub> et 200 W de puissance plasma [168]. Le taux de croissance des CNTs cultivés à 350 °C était de 120 nm·min<sup>-1</sup> et les CNTs synthétisés étaient alignés verticalement avec un diamètre moyen de 20 nm.



**Figure 35:** Images SEM de (a) 3µm CNT via un réseau développé sélectivement avec Ni/Al/Ni catalyseur multicouche formé à 420 °C et (b) CNTs après traitement au plasma O<sub>2</sub> [166].

*Chiodarelli et al.* ont également réalisé une croissance des CNTs à basse température des CNTs pour les vias interconnectés (**figure 36**), comme l'indiquent certaines de leurs publications [121, 169-172]. Ils ont déposé une couche Ni de 1.5 nm comme catalyseur dans un réseau de trous de 150 à 300 nm de diamètre gravés dans un empilement de SiC de 80 nm, de SiO<sub>2</sub> de 300 nm dopé au phosphore et de SiC de 30 nm déposés sur une couche de TiN (c.-à-d. TiN/SiC/SiO<sub>2</sub>/SiC) [169, 170]. La croissance des CNTs a été réalisée dans un réacteur à plasma à micro-ondes à des températures de 470 °C et 400 °C, à l'aide d'un mélange gazeux de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> et Ar. Les CNTs cultivés à 470 °C présentaient une longueur de 1.3 µm, un diamètre de 8.3 nm et une densité de 2×10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>, alors que les mêmes paramètres pour les CNTs cultivés à 400 °C étaient de 0.52 µm, 12.1 nm et 2×10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>, respectivement.

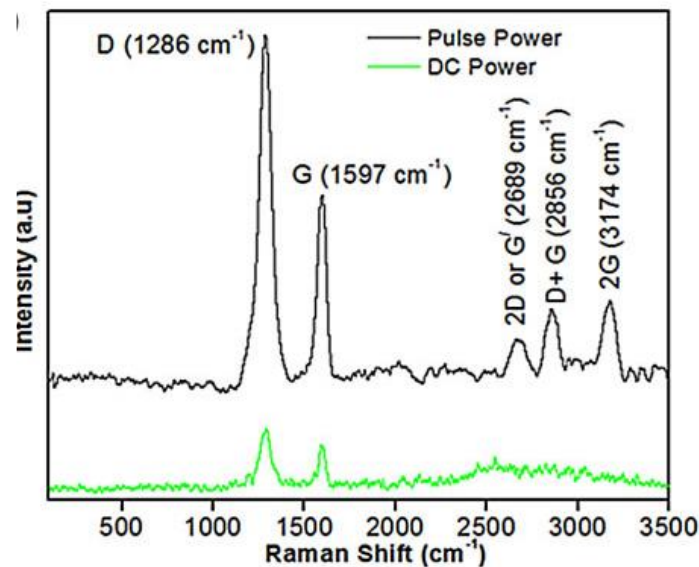
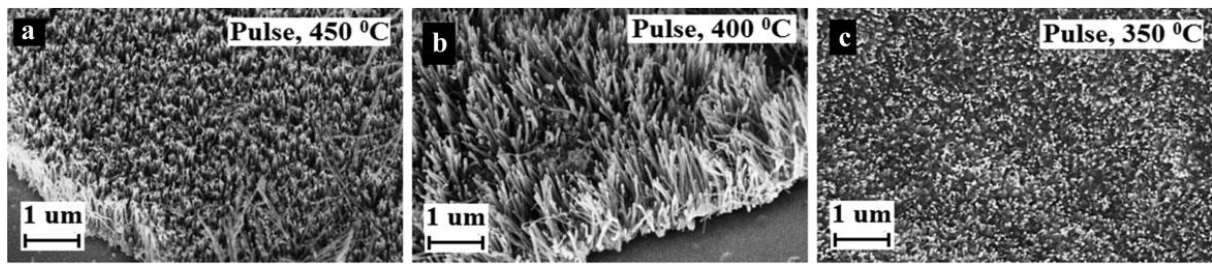




**Figure 36:** (a) 45 images SEM inclinées de faisceaux CNT denses dans un réseau de trous à 300 nm; (b) coupe transversale SEM montrant le rendement et l'uniformité en hauteur; (c) image TEM d'un seul CNT à 9 nm [169].

*Baro et al.* ont utilisé le PECVD pulsé pour produire des CNTs alignés verticalement dans la plage de température de 350 à 450 °C en utilisant une puissance d'impulsion de 50 W et un mélange de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (80/100) à une pression de 10 Torr [173]. Pour atteindre la croissance à basse température, ils ont optimisé l'épaisseur de film du catalyseur Ni à 30 nm, pulvérisé à une pression de 0.5 Torr sur le substrat Si avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme couche de base et Mo comme couche supérieure (Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Mo). Les CNTs cultivés ont une longueur inférieure à un micron avec un diamètre d'environ 43 nm et une mauvaise qualité structurale, comme l'indiquent l'analyse TEM (figure 37 (a-c)) et la spectroscopie Raman (figure 37 (d)).

*Chen et al.* ont signalé une croissance de MWCNTs alignés verticalement inférieure à 330°C sur un substrat n-Si avec un film Fe pulvérisé de 10 nm comme catalyseur, à l'aide d'un mélange de gaz CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> dans un système CVD à plasma à micro-ondes [174]. Ils ont étudié l'effet du rapport CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> dans la plage de température de 300 à 350 °C (surveillé par un pyromètre) en utilisant une puissance micro-ondes de 250 à 300 W avec une polarisation DC de -150 à -200 V et une pression de 1.3 à 2.0 kPa. Le rapport CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> optimal était de 29.5/30 sccm alors qu'aucune croissance des CNTs n'a été observée pour les teneurs en CH<sub>4</sub> inférieures à 25 sccm.



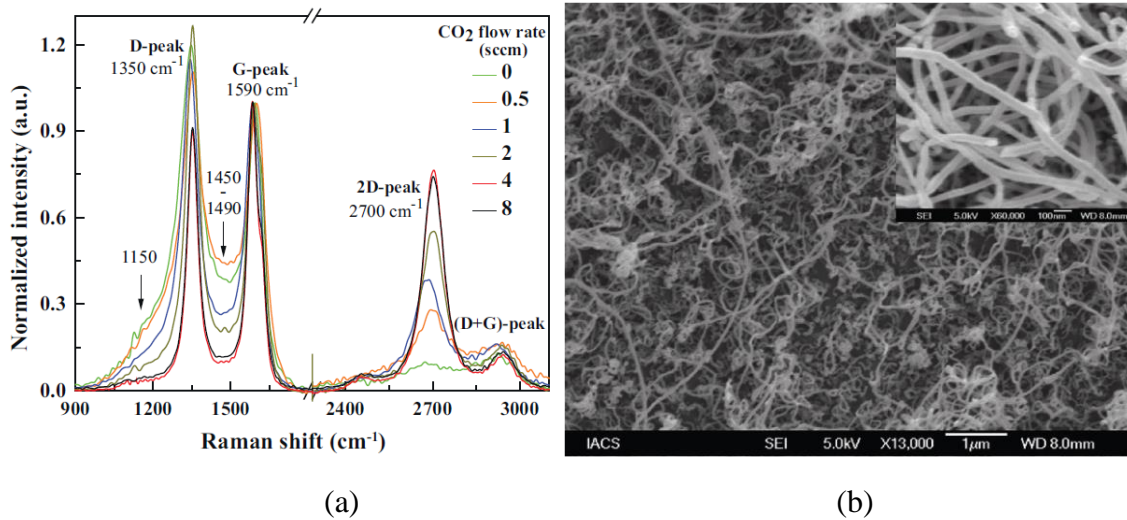
(d)

**Figure 37:** (a-c) croissance de la CNT à des températures de 450, 400 et 350 °C, respectivement, en utilisant la puissance d'impulsion (50 W, 500 V, 0,1 A). Ni film d'épaisseur 30 nm est utilisé pour faire croître les CNTs. Comme la température est abaissée, le taux de croissance CNT diminue. (d) Spectres Raman montrant les bandes D et G pour les NTC cultivés sous impulsion et puissance continue [173].

De même, la diminution du CO<sub>2</sub> à 25 à 20 cm<sup>3</sup> tout en maintenant le CH<sub>4</sub> à 30 cm<sup>3</sup> a également entraîné une croissance nulle des CNTs. Les CNTs cultivés pendant 20 minutes dans des conditions optimisées présentent un alignement vertical avec des longueurs allant jusqu'à 5 μm, comme observé dans les images SEM. L'analyse par TEM montre des parois graphitisées de MWCNTs avec des compartiments périodiques dans leur structure et leur diamètre allant de 15 à 20 nm. Le spectre Raman pris à l'aide d'une longueur d'onde laser de 514 nm montre un pic D plus élevé que le pic G, ce qui indique des défauts structuraux élevés dans les tubes.

*Roy et al.* ont également utilisé du CO<sub>2</sub> avec du CH<sub>4</sub> pour la croissance à 300 °C des CNTs dans un système à plasma hyperfréquence CVD, mais ils ont utilisé une température de recuit à haut

catalyseur (Fe) (650-800 °C), ce qui rend leur processus inapproprié pour la croissance des CNTs sur des substrats sensibles à la température [175, 176].



**Figure 38:** Spectres Raman de films CNT préparés en faisant varier le débit de CO<sub>2</sub> dans le plasma à micro-ondes (CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>). (a) L'image FESEM du film CNT cultivé avec du CO<sub>2</sub>=4 sccm, sur le catalyseur Fe recuit à T<sub>A</sub>=700 °C, (b) l'image FESEM haute résolution montrant des vues plus claires des CNTs individuels [176].

*Li et al.* ont synthétisé des CNTs sur un substrat de silicide Ti conducteur à une température aussi basse que 350 °C dans un système PECVD à l'aide d'une pile de catalyseur de Ni/Al/Ni (1/0.5/1 nm) [168]. La conception du catalyseur multicouche à 0.5 nm d'Al intercalé entre les deux couches de Ni d'une épaisseur de 1 nm s'est avérée efficace pour prévenir la diffusion et le frittage du catalyseur, et donc promouvoir la croissance des CNTs. Le procédé a été réalisé en utilisant un mélange de gaz CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/N à une pression de 2.8 Torr avec une puissance plasmatique de 200 W, ce qui a entraîné la croissance des CNTs alignés verticalement à un taux de 120 nm/min.

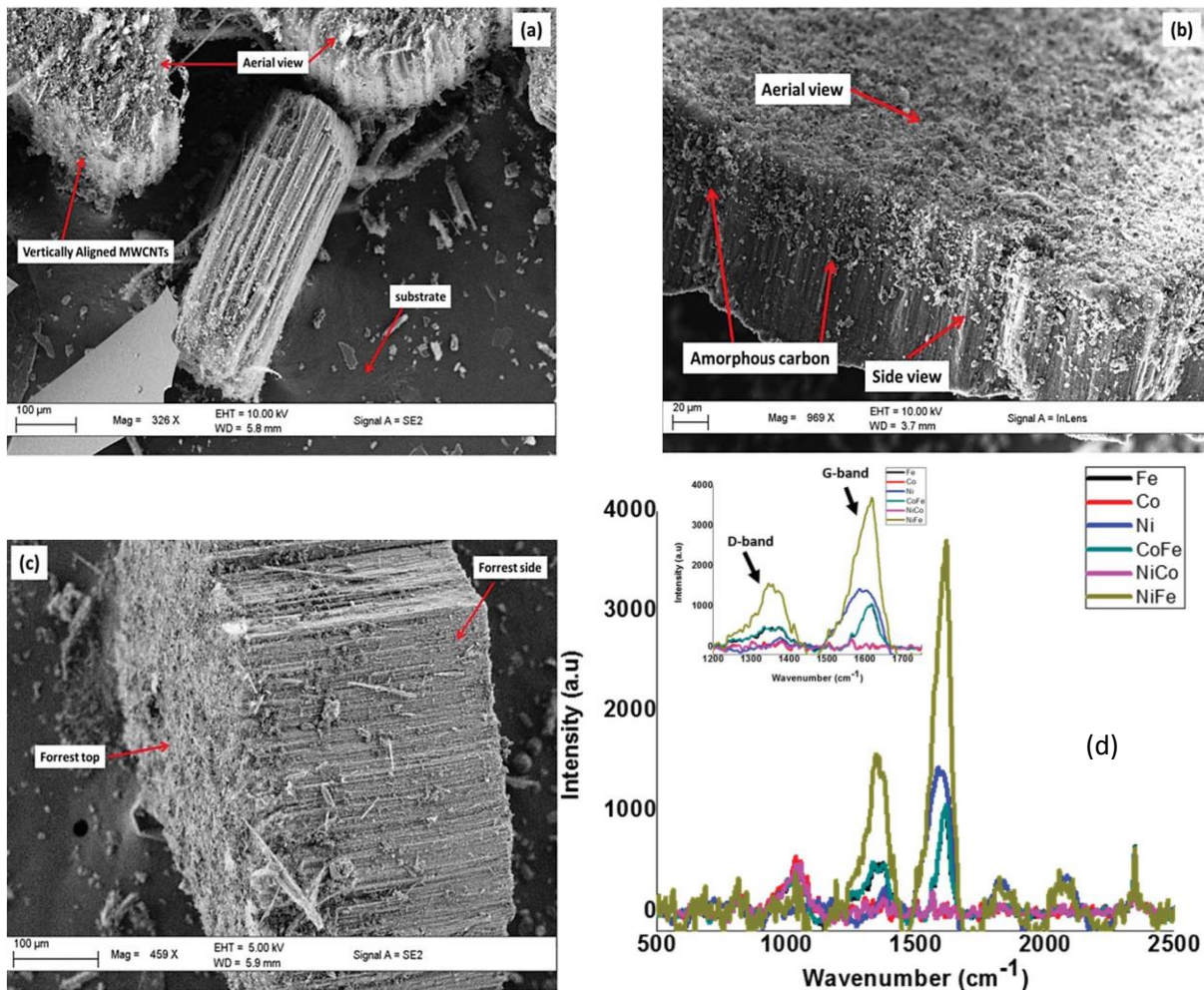
Récemment, *Xiao et al.* du même groupe ont signalé une croissance verticalement alignée à haute densité des MWCNTs sur une surface isolante (ZrO<sub>2</sub>) à des températures aussi basses que 340 °C, en utilisant le même système de catalyseur et les mêmes conditions de croissance [177]. La couche isolante ZrO<sub>2</sub> de 10 nm a été déposée entre le catalyseur et le substrat Si par dépôt de couche atomique, ce qui empêche le frittage du catalyseur en raison de son énergie de surface élevée (1.08 J/m<sup>2</sup>).

*Ji et al.* ont mis au point une méthode pour déposer le catalyseur par plasma à écran actif et la croissance des CNTs par PECVD dans la même chambre [178]. Ils ont installé un couvercle Ni et un couvercle en acier inoxydable 316 au-dessus de l'échantillon (plaquette Si) et ont relié ces

couvercles à l'électrode de fond. Dans un premier temps, ils ont déposé un film catalyseur de 30 nm comprenant du Fe, Ni et Cr à 300 °C en appliquant le plasma pendant 10 minutes en utilisant une puissance de 500 W rf et un mélange Ar/H<sub>2</sub>, puis ils ont procédé à une croissance des CNTs pendant 100 minutes dans la plage de température de 400 à 500 °C. utilisant C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> comme charge d'alimentation en carbone et puissance RF de 30 W. Cette étude fait état de la croissance des CNTs alignés verticalement de 0.9 à 6.0 µm.

*Mugadza et al.* ont signalé une croissance des CNTs sur substrat de verre enduit d'oxyde d'étain indium (ITO) à 200 °C et leur incorporation dans des cellules solaires [179]. Ils ont préparé des nanoparticules de catalyseur monométalliques et bimétalliques à partir des chlorures métalliques respectifs par procédé de solution comportant plusieurs étapes. Les nanoparticules métalliques ont été coulées en goutte sur le substrat de verre enduit ITO et la croissance des CNTs a été faite en utilisant du gaz de pétrole liquide dans un appareil PECVD non équilibré construit en assemblant des composants disponibles dans le commerce. Étant donné que la croissance a été effectuée à 200 °C, de bonnes caractéristiques des MWCNTs ont été observées avec des longueurs de 10s de micron, un alignement vertical et un rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> Raman de 0.83.

*Hofmann et al.* ont affirmé que la PECVD avait produit des nanofibres de carbone alignées verticalement sur un catalyseur de Ni de 6 nm à 120 °C [167]. Les échantillons ont été préchauffés pendant 15 min à une pression de 1.2 mbar de NH<sub>3</sub> pour atteindre la température de croissance désirée, puis la croissance a été effectuée pendant 30 min en utilisant du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (50/200 sccm) à 1.5 mbar dans la plage de température de 120 à 500 °C. Le plasma a été produit en appliquant une tension fixe de 600 V entre l'étage d'échantillonnage et la tête de douche à gaz, et un courant de décharge stable de 30 mA a été maintenu pendant la croissance. L'analyse par HREM a montré qu'il y avait un degré de graphitisation dans les CNTs qui diminue avec la diminution de la température de croissance. Les CNTs cultivés étaient alignés verticalement avec une structure semblable à celle du bambou. Le mécanisme de croissance de la croissance à basse température des CNTs a été proposé lorsque le plasma ionise le gaz et provoque un chauffage de surface local qui permet l'adsorption et la diffusion des atomes de carbone sur les particules de catalyseur.



**Figure 39:** Images représentatives indiquant les différentes vues des VCNTM observées à l'aide du MEB pour le catalyseur CoFe; (a) vue aérienne sur le substrat, (b) vue aérienne mise au rebut (c) vue latérale mise au rebut. Spectres Raman pour les MWCNTs synthétisés, l'insert indique la position des bandes D et G respectivement [179].

Il est intéressant de noter que seule la qualité structurale élevée des CNTs n'est pas toujours ce qui est souhaité pour chaque application, il y a plutôt certaines applications où les CNTs défectueux fonctionnent mieux, comme les anodes de batterie pour stocker les ions de Li, le stockage de H<sub>2</sub> et le stockage de CO<sub>2</sub>, car les défauts fournissent non seulement plus de points d'entrée mais augmentent également la surface des CNTs et réduisent la longueur de diffusion [180, 181]. La croissance des CNTs à basse température est une voie naturelle pour obtenir des défauts de structure. *Raymundo et coll.* ont cultivé des CNTs à une température de 450 à 600 °C par décomposition catalytique de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> basée sur le Co, ce qui a produit une faible qualité structurale des CNTs cultivés à une température de 450 °C et plus à une température de 600 °C [180].

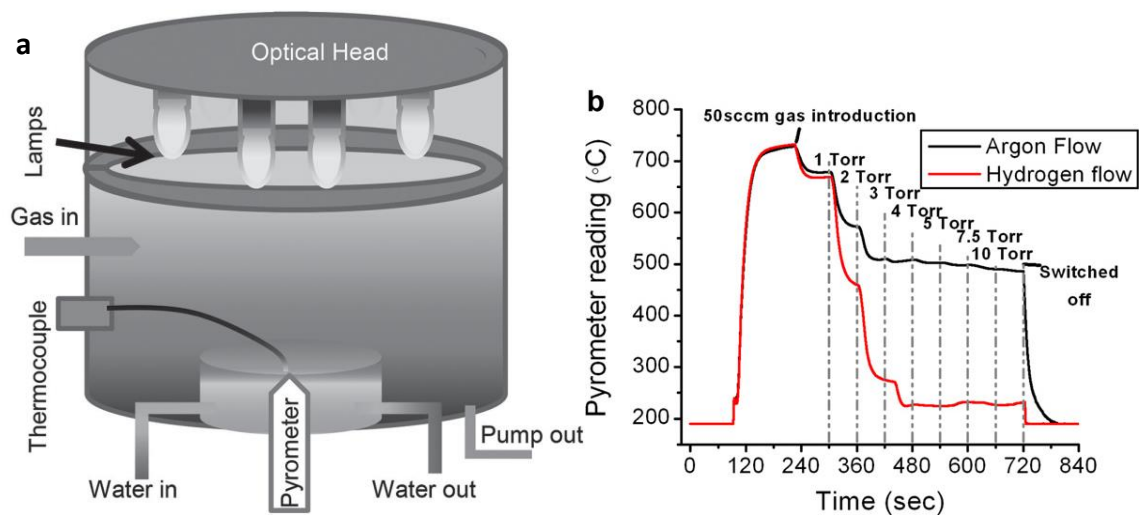
En bref, les diverses approches adoptées pour la croissance à basse température des CNTs comprennent principalement (i) le choix d'une matière première au carbone facile à craquer comme le  $C_2H_2$ , l'oxyde de cyclopentène, le mélange de gaz résiduaux du procédé *Fischer-Tropsch* comprenant des hydrocarbures non saturés; (ii) l'abaissement de la température de décomposition de la matière première carbonée par réaction oxydative déshydrogénée; (iii) l'utilisation de plasma et de ses diverses formes; (iv) l'utilisation d'une solution d'ingénierie telle que multi-température de la zone CVD où la décomposition de la matière première carbonée est effectuée dans une zone à haute température alors que la croissance se produit dans une zone à basse température; (v) le conditionnement de catalyseur pour former des nanoparticules actives à basse température, p.ex. en utilisant un système de catalyseur bi-ou tri-couches tel que Ni-Co, Ni-Co-Fe, des systèmes de co-catalyseur tels que l'utilisation de Mo, Cu, Ti and Al avec un catalyseur et un catalyseur traité par solution. Malgré les résultats encourageants de certains rapports, la qualité structurale et le taux de croissance des CNTs sont directement touchés lorsque la croissance est effectuée à basse température. La croissance des CNTs à l'aide du système PTCVD (section suivante) offre une solution d'ingénierie pour conduire la croissance à des températures élevées pour atteindre des CNTs de haute qualité pendant que le substrat reste à basse température.

### **c- Croissance des CNTs par la CVD photo-thermique :**

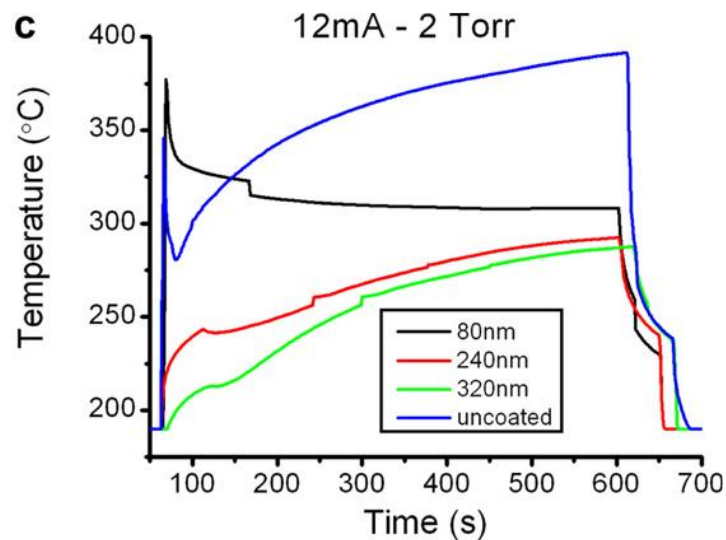
À la lumière des rapports ci-dessus, il est évident que la qualité structurale et le taux de croissance des CNTs sont affectés lorsque la croissance est effectuée à basse température. Les CNTs produits à décharge d'arc et à ablation laser présentent la plus haute qualité structurale, tandis que les CNTs cultivés par CVD présentent des défauts structuraux qui sont augmentés avec la diminution de la température de croissance [75, 107, 151]. De nombreuses applications des CNTs, comme les dispositifs électroniques flexibles et les interconnexions, nécessitent des CNTs de haute qualité cultivés à des températures inférieures à 450 °C qui sont compatibles avec l'arrière-ligne (*BEOL*), car des températures plus élevées peuvent endommager le substrat, peut provoquer des réactions indésirables ou des dislocations internes d'impuretés ajoutées avec précision, ce qui peut par la suite dégrader le fonctionnement du système ou dispositif. Le groupe *NEC de l'Université de Surrey et Surrey Nanosystems Ltd.* ont construit un système unique à la fine pointe de la technologie appelé PTCVD (CVD photo-thermique) (figure 40 (a)). où la température du substrat peut être contrôlée en dessous de 400 °C et la croissance des

CNTs peut être menée à des températures plus élevées pour obtenir une meilleure qualité et une croissance plus rapide [55, 76].

La température dans le système CVD photo-thermique (PTCVD) est principalement contrôlée par l'alimentation électrique fournie aux lampes, mais le choix d'un gaz porteur et la pression de la chambre affectent également la température, comme le montre la **figure 40** (b), où l'on peut observer que le H<sub>2</sub> est plus efficace pour éliminer l'excès de chaleur de la chambre que l'Ar, et que des pressions plus élevées de la chambre sont plus efficaces pour maintenir la température basse. Le revêtement d'un matériau approprié comme couche de barrière thermique sur un substrat aide également à maintenir la température du substrat à un bas niveau en réfléchissant l'énergie optique vers le catalyseur, comme le montre la **figure 41**. où les différentes épaisseurs de Ti comme couche de barrière thermique recouverte sur un substrat Si montrent leur efficacité relative [55].



**Figure 40 :** (a) Schéma du système photothermique CVD (PTCVD). L'énergie optique est fournie par le haut tandis que l'échantillon est placé sur un mandrin refroidi à l'eau [76]. (b) Profils de température enregistrés par le pyromètre en fonction de la pression de la chambre à l'aide d'un débit de gaz H<sub>2</sub> et Ar de 50 sccm [55].



**Figure 41 :** Profils de température enregistrés par le pyromètre pour différentes épaisseurs de Ti enrobés sur substrat Si pour agir comme couche barrière thermique [55].

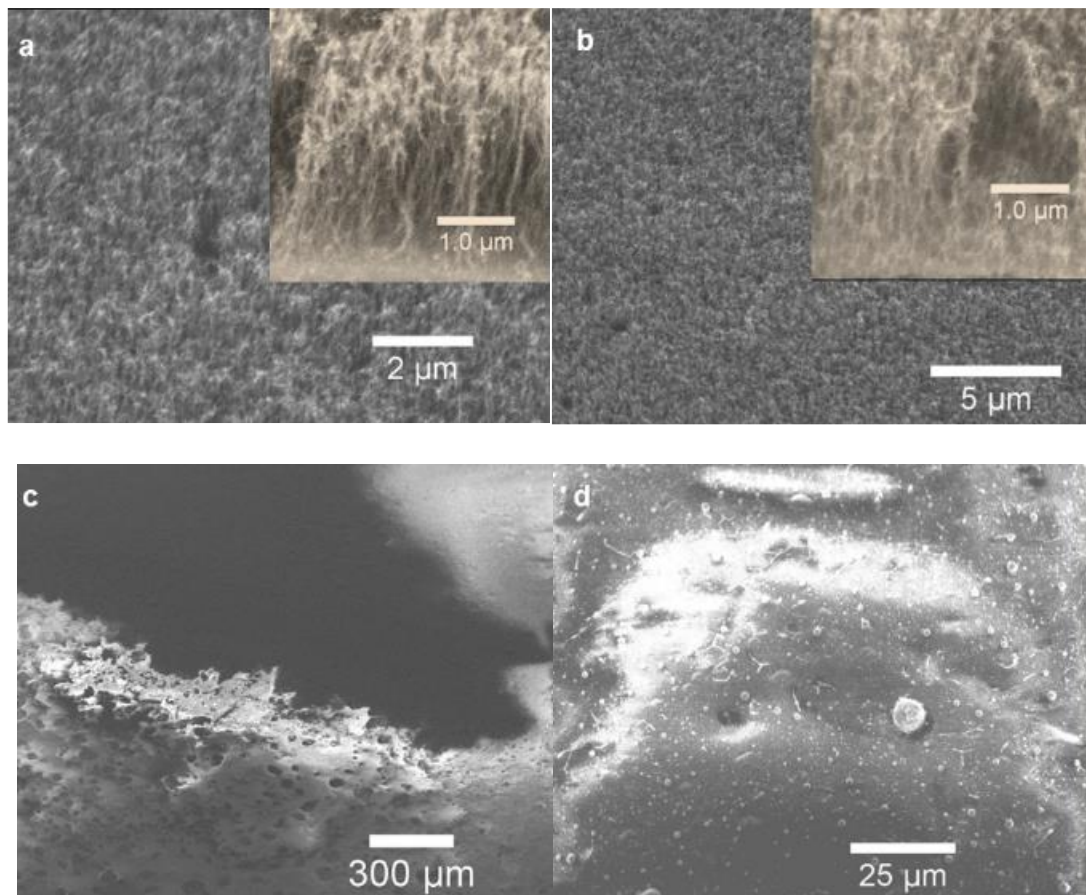
Dans la PTCVD, un support de substrat refroidi à l'eau est utilisé pour maintenir la température globale du substrat faible, tandis qu'un ensemble de 8 lampes de 1 kW chacune dans la tête optique fournit de l'énergie directement sur le catalyseur par le haut [ 55-58]. Dans cette disposition, un gradient de température est créé entre la température globale d'un substrat et la couche de catalyseur au sommet, où la température globale d'une plaquette de Si est enregistrée par un pyromètre à l'arrière et la température de la surface supérieure est enregistrée par un thermocouple [182].

Comme il y a un gradient de température entre la surface supérieure et la majeure partie du substrat, il est difficile de compter la lecture du pyromètre avec le point exact dans le corps du substrat. Toutefois, lorsque le pyromètre lit les radiations enregistrables émises à partir du point le plus chaud du substrat et prend également en compte le rôle de la pression des gaz et de la couche de barrière thermique, il est raisonnable de supposer que la température enregistrée par le pyromètre est proche de la surface supérieure de l'échantillon et que, par conséquent, la majeure partie du substrat n'est pas affectée par les températures élevées. Les images SEM des CNTs synthétisés sur une lame de verre et sur un verre enduit ITO sont illustrées à la **figure 13 (a, b)**, où une bonne croissance des CNTs alignés verticalement avec une longueur supérieure à deux microns peut être observée sans aucun dommage apparent sur les substrats. Les mêmes échantillons ont été lourdement endommagés lorsque la croissance a été effectuée dans un système CVD classique (*5002 SNS Nanocat*) à 600 °C (**figure 13(c, d)**) [182]. Ainsi, la



croissance réussie des CNTs sur les ITO et les lames de verre met en évidence le potentiel du système PTCVD pour la croissance des CNTs sur les substrats sensibles à la température.

La démonstration de la croissance des CNTs dans les trous profonds est particulièrement pertinente pour l'interconnexion via Si. Une couche de TiN/Al/Fe a été pulvérisée sur le substrat Si, suivie d'un traitement par essorage et du durcissement du film polyimide. Après la lithographie, des trous ont été gravés dans la couche de polyimide à l'aide de plasma d'oxygène, comme le montre la **figure 42** (a).

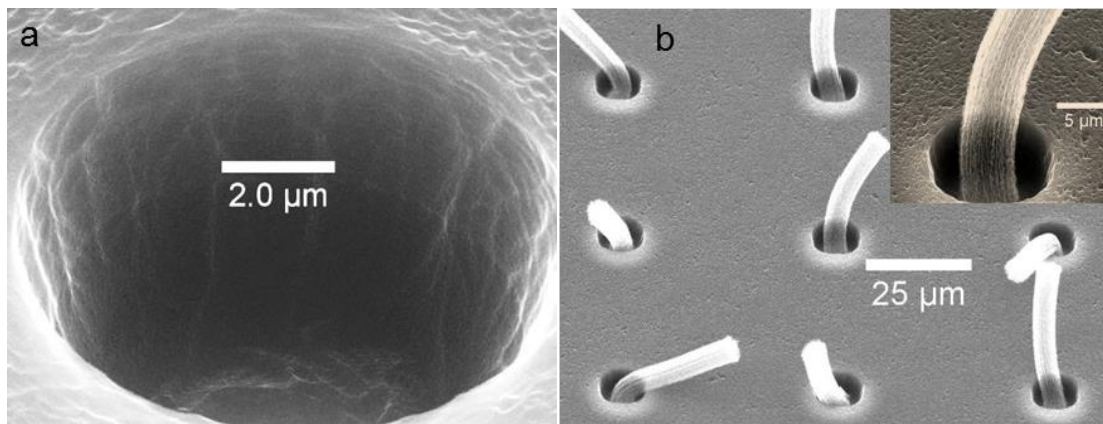


**Figure 42** : (a, b) Images SEM des CNTs cultivées sur une lame de verre microscopique et sur un échantillon de verre enduit ITO utilisant le système PTCVD à une température globale du substrat de 375 °C. Les insets montrent des images SEM de la section transversale des échantillons où l'on peut observer de bons CNTs alignés verticalement avec des longueurs supérieures à 2 μm. (c, d) Images SEM de la lame de verre et des échantillons ITO après un processus de croissance des CNTs effectué dans un système CVD classique de chauffage par le fond à 600 °C, où les échantillons peuvent être fortement endommagés [182].

La croissance des CNTs a été effectuée pendant 10 minutes dans le système PTCVD à une température globale du substrat de 400 °C en utilisant H<sub>2</sub> (100 sccm) et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (10 sccm) à une

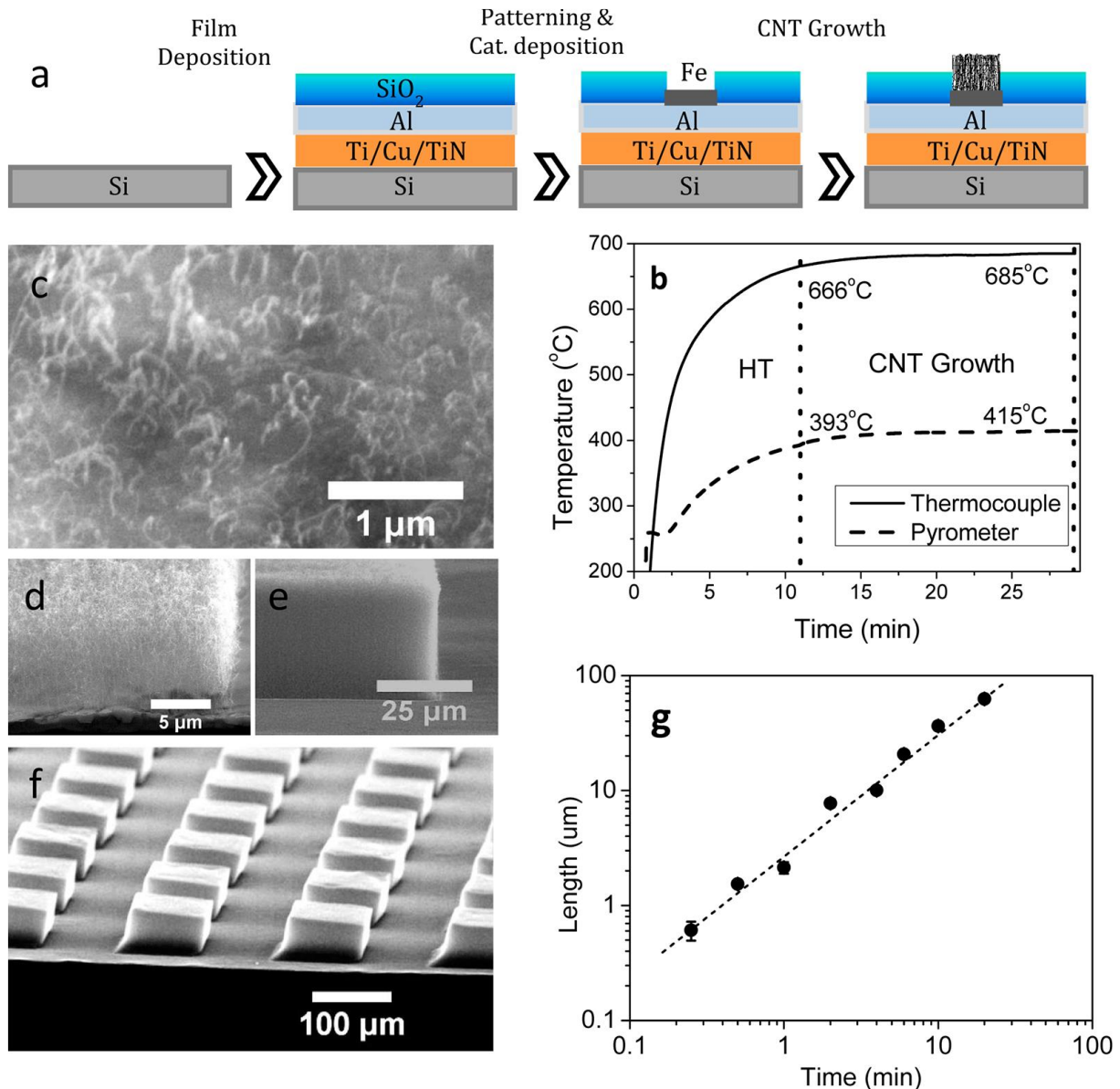
pression de 2 Torr. La croissance des CNTs de haute qualité avec une longueur de  $\sim 50 \mu\text{m}$  dans tous les trous sans aucun dommage apparent à la couche de polyimide a été réalisée, comme on peut le voir à la **figure 43**.

Au fil des ans, des progrès remarquables ont été réalisés dans la croissance des CNTs utilisant le système PTCVD [57, 74, 76, 182]. Nous avons démontré la croissance des CNTs sur une gamme de matériaux de substrat, y compris Si, Acier, feuille de Cu, lames de verre et de Si polyimide enduit. Nous avons décrit comment un couplage efficace de l'énergie optique au front de croissance des CNTs peut produire des Acier, feuille Cu de haute qualité avec des taux de croissance élevés, supérieurs à  $3 \mu\text{m}/\text{min}$ , et à de basses températures de substrat [57].



**Figure 43 :** (a) Image SEM d'un trou de  $14 \mu\text{m}$  de profondeur gravé dans le film polyimide. (b) Image SEM de la croissance des CNTs dans les vias profonds gravés dans le film de polyimide; l'encart montre l'image agrandie [182].

La croissance des CNTs aligné verticalement s'est produite sur une structure en couches Ti/Cu/Ti/Al/Fe à motifs photolithographiques (20/150/50/10/3 nm) pulvérisée sur des substrats n-Si (**figure 44** (a)), utilisant 10 sccm de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et 100 sccm de  $\text{H}_2$  à une pression de 2 Torr pour diverses durées à une température globale du substrat inférieure à  $415 \text{ }^\circ\text{C}$  (**figure 44** (c-f)). La croissance des CNTs a été observée pour la durée de croissance aussi faible que 15 secondes et la longueur des CNTs a augmenté de façon linéaire avec l'augmentation de la durée de croissance, comme le montre la **figure 44** (g). La hauteur maximale des CNTs obtenue dans le cadre de cette étude était d'environ  $63 \mu\text{m}$  pour une durée de croissance de 20 min [57].

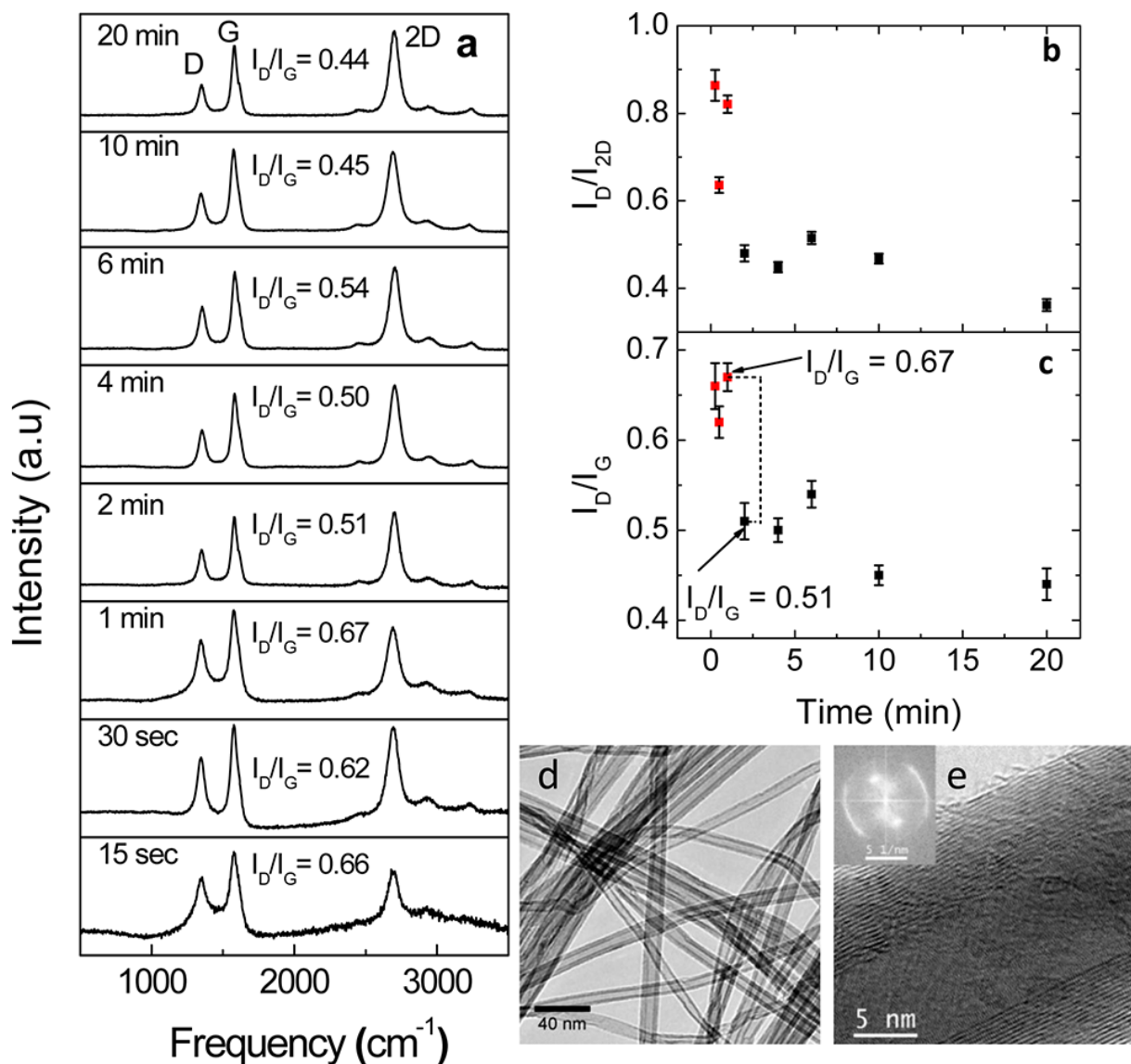


**Figure 44 :** (a) Schéma du processus de croissance des CNT dans via contacts. (b) Profils de température pour 20 min de croissance des CNTs après 10 min de traitement thermique, enregistrés par le pyromètre au fond et le thermocouple à la surface supérieure de l'échantillon. (c-f) Les images SEM (c) inclinées à 45°, (d-f) inclinées à 75°. (g) Le graphique montre que la croissance est linéaire à un taux de 3.2 μm/min [57].

Les spectres Raman (utilisant une longueur d'onde de 514 nm) de tous les échantillons de CNTs montrent des caractéristiques de premier et de deuxième ordre bien définies, comme le montre la **figure 45**. Faibles valeurs de  $I_D/I_G$  (0.67-0.44) et des pics 2D entièrement développés dans les spectres Raman ont été observés qui indiquent une haute qualité des CNTs. Nous avons noté une diminution graduelle des valeurs  $I_D/I_G$  de 0.67 à des valeurs inférieures de l'ordre (0.51 à 0.44) à mesure que la durée de croissance de l' CNTs augmentait au-delà de 1 min. L'analyse des données de la **figure 45** (c) révèle que les valeurs d' $I_D/I_G$  pour les CNTs cultivés pendant

de courtes périodes (jusqu'à 1 min) sont semblables les unes aux autres (0.62-0.67) mais il y a ensuite une diminution graduelle à 0.51 lorsque le temps de croissance a été porté à 2 min.

Nous associons cette diminution d'étape avec les propriétés d'absorption de la forêt de CNTs en croissance. Comme la forêt de CNTs grandit pour des durées de croissance plus longues, elle absorbe elle-même l'énergie optique, qui est couplée directement au front de croissance et résulte en une haute qualité structurale des CNTs qui se traduit par la diminution progressive des valeurs  $I_D/I_G$  [57].

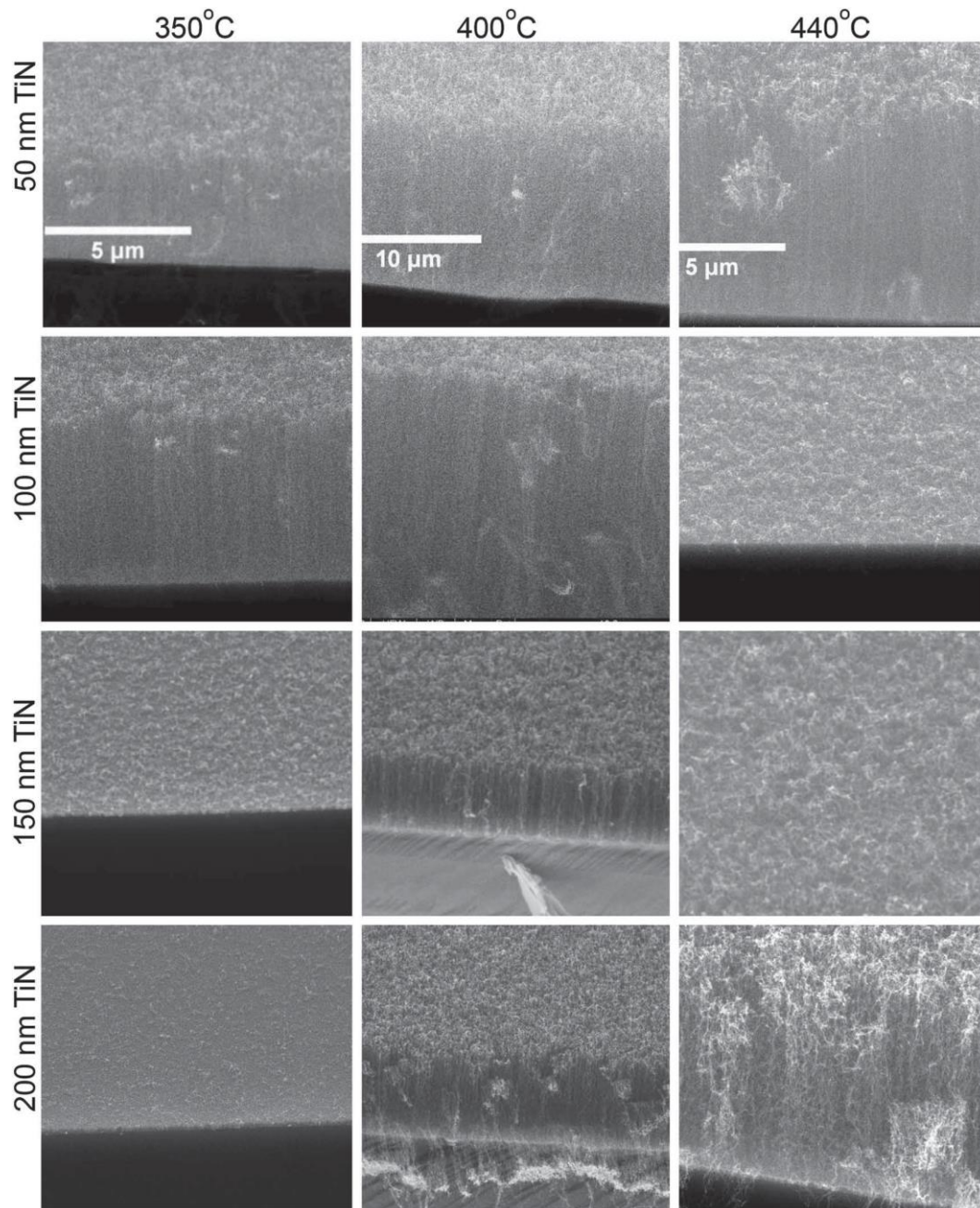


**Figure 45 :** (a) Spectres Raman (longueur d'onde laser 514 nm) des CNTs développés pour différents temps de croissance montrant des pics de premier ordre et de second ordre distincts et nets. (b, c) La variation de  $I_D/I_G$  et de  $I_D/I_{2D}$  est tracée par rapport aux durées de croissance des CNTs. (d) L'image TEM montre des CNTs de haute qualité, en maintenant des ordres à long terme. (e) Les images HRTEM montrent que les murs des CNTs sont bien graphisés. Inset : FFT de e révèle une bonne commande longue portée [57].

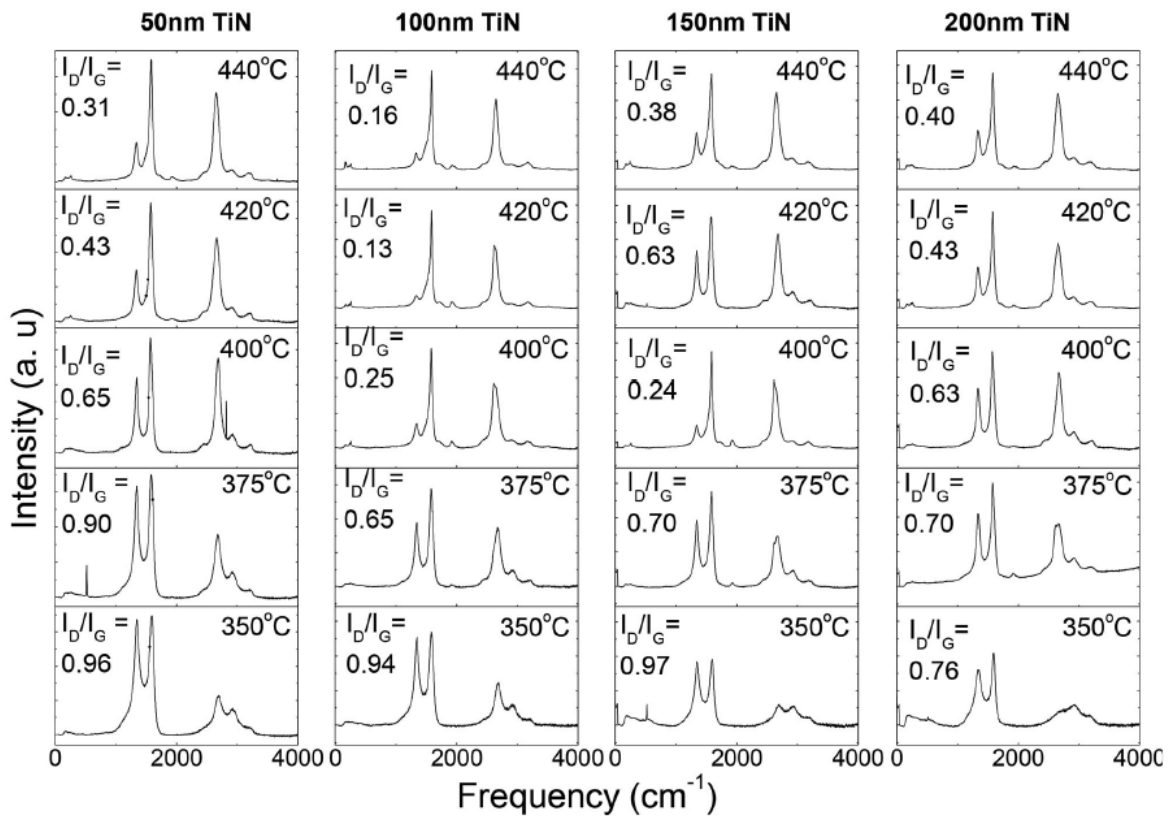
Les images TEM des CNTs (**figure 45** (d,e)) montrent également une qualité structurale élevée des CNTs avec des parois droites très propres et un ordre structurel creux à longue portée. Le diamètre moyen des CNTs est estimé à  $14\pm 4$  nm avec une moyenne de  $9\pm 4$  coquilles. À partir de ces résultats, nous avons déduit que la haute qualité des CNTs est le résultat d'une distribution et d'un couplage efficaces de l'énergie à la surface supérieure des échantillons, contrairement aux méthodes conventionnelles de CVD à paroi chaude où le transfert d'énergie au catalyseur se fait par le substrat, endommager d'abord le substrat et réduire l'énergie sur le front de croissance [57]. Outre la capacité de la PTCVD à augmenter rapidement la température, le refroidissement de la chambre est également incroyablement rapide, par rapport aux systèmes CVD à paroi chaude classiques.

Un aspect important de la croissance de PTCVD est la liberté de concevoir les paramètres du substrat pour refléter l'énergie optique au catalyseur, en utilisant le phénomène d'interférence constructive de film mince (*M. Ahmad et al.* [76]). Pour cela, ces chercheurs ont revêtu différentes épaisseurs (50 à 200 nm) d'un film TiN sur un substrat de Si suivi du dépôt de 10 nm Al et de 3 nm Fe comme catalyseurs, et la croissance a été conduite dans la plage de température globale du substrat de 350 à 440 °C. Les images SEM des CNTs développés à des températures globale du substrat de 350 à 440 °C sont illustrées à la **figure 46**, où différentes hauteurs des CNTs (7-28  $\mu\text{m}$ ) peuvent être observées pour différentes épaisseurs du film TiN, malgré les mêmes conditions de croissance.

L'analyse TEM a montré que les CNTs cultivés avec 50 nm TiN et 100 nm TiN ont un diamètre de  $9\pm 3$  nm et  $5\pm 1$  nm, respectivement, et que ces derniers sont principalement à double paroi avec une fraction considérable de SWCNTs. Les spectres Raman sont également dépendants de l'épaisseur du TiN, comme on peut l'observer à la **figure 47**, qui montre clairement les caractéristiques distinctives du Raman pour les CNTs cultivés avec 50 nm de TiN et 100 nm de TiN dans les mêmes conditions de CVD. Cela implique que l'énergie réfléchiée vers le catalyseur par l'interface TiN-Si peut être contrôlée efficacement en ajustant l'épaisseur de la couche TiN, ce qui nous permet de concevoir la condition de couplage maximal d'énergie au front de croissance des CNTs, entraînant la croissance des CNTs de très haute qualité et un taux de croissance élevé, malgré la croissance effectuée à une basse température du substrat.



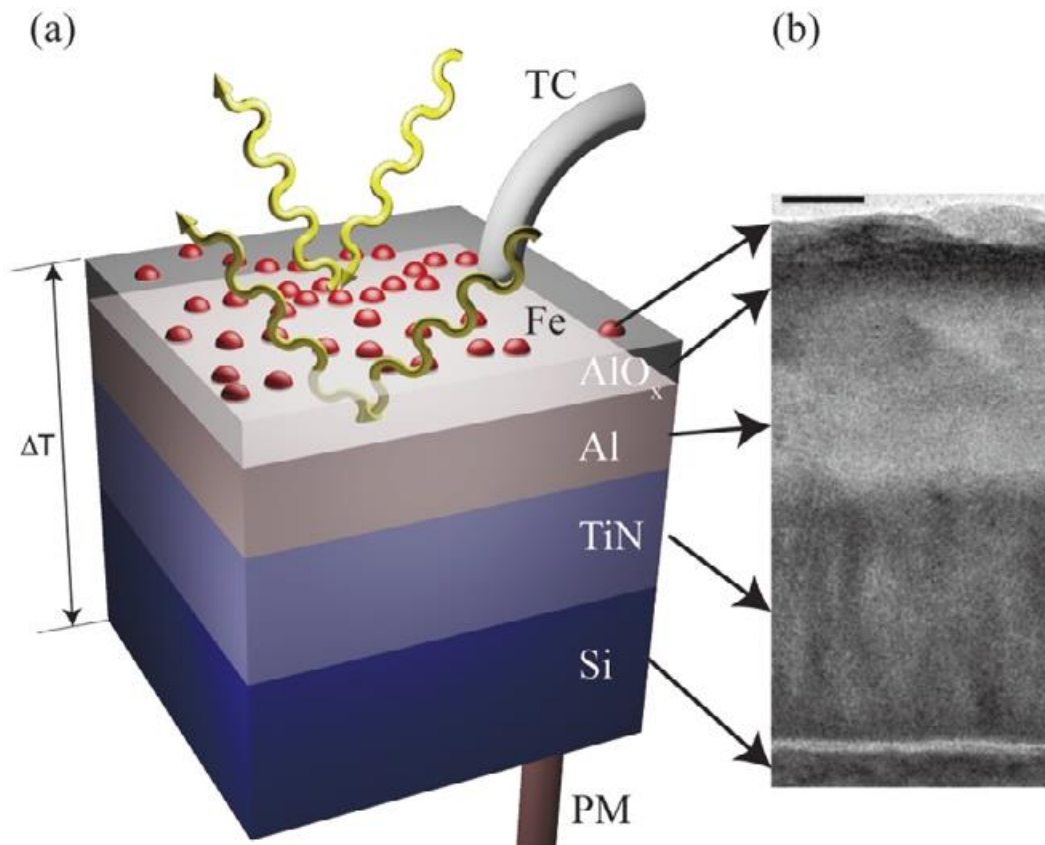
**Figure 46 :** Images de microscopie électronique (inclinées de 45°) des CNTs synthétisés à des températures de substrat de 350, 400 et 440 °C pour différentes épaisseurs de TiN de 50 à 200 nm, comme indiqué dans chaque rangée. La barre d'échelle de toutes les images de chaque colonne est la même [76].



**Figure 47** : Spectres Raman visibles des CNTs obtenues en fonction de la température et de l'épaisseur de la couche TiN. Les spectres présentent des caractéristiques Raman bien définies ; un pic G autour de  $1582\text{ cm}^{-1}$ , un pic D autour de  $1338\text{ cm}^{-1}$ , et un pic 2D autour de  $2660\text{ cm}^{-1}$ . Les rapports  $I_D/I_G$  sont fortement dépendants de la température de croissance, ainsi que de l'épaisseur de la couche TiN [76].

En comparaison avec la littérature, les valeurs couramment rapportées d' $I_D/I_G$  (pour la longueur d'onde du laser de 514 nm) vont de 0.9 à 0.4 dans la plage de température de croissance des CNTs de 600 à 1100 °C [75, 152, 183, 184]. Les valeurs d' $I_D/I_G$  sont beaucoup plus élevées ( $>2$ ) pour les CNTs cultivés dans la plage de température basse (400 à 550 °C) [152, 185]. De même, le taux de croissance des CNTs est très faible (0.05-1.3  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) lorsque la croissance est effectuée sur des couches métalliques utilisant des techniques conventionnelles de la CVD à basse température [121, 153].

La croissance sélective des CNTs métalliques et semi-conducteurs est démontrée dans l'une des études *Chen et al.* [74]. La croissance des CNTs sur les couches Ti/Al/Fe (30/30/5 nm) déposées sur le substrat Si a été réalisée dans la plage de température du substrat de 320 à 515 °C, ce qui correspond à 570 à 880 °C de la température du catalyseur à la surface supérieure de l'échantillon (figure 48).



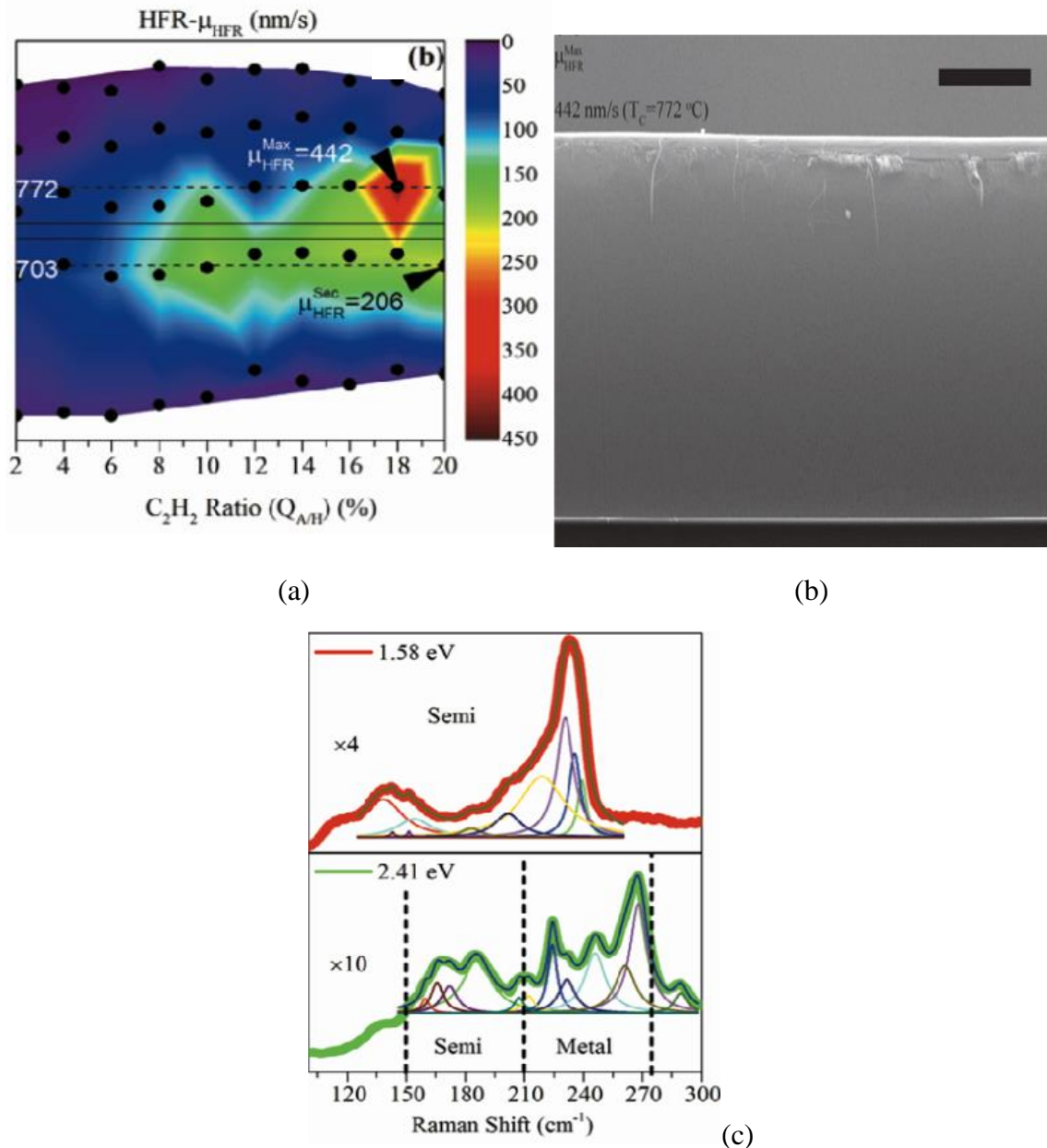
**Figure 48 :** (a) L'illustration de la structure du substrat qui est confirmée par la microscopie électronique à transmission (TEM) comme indiqué à droite du panneau (b). Le T est la différence de température entre le catalyseur et la température du substrat inférieur. Le catalyseur de fer (perle rouge) est chauffé intensivement par les lumières infrarouges. (La barre d'échelle en (b) est de 10 nm) [74].

Les échantillons ont été préchauffés dans un environnement de  $H_2$  pendant 5 min à une pression de 2 Torr et la croissance a été réalisée à l'aide d'un mélange de  $C_2H_2/H_2$  pendant 10 min (. Le rapport  $C_2H_2/H_2$  ( $Q_{A/H}$ ) a varié de 2% à 20% pour voir son effet sur la croissance des CNTs. Une série d'expériences a également été réalisée en doublant le débit de gaz de 100 à 200 sccm, tout en maintenant les rapports de gaz et les paramètres restants inchangés. La qualité des CNTs augmente principalement avec l'augmentation de la température mais aussi avec la diminution du rapport  $C_2H_2$ .

Le taux de croissance (**figure 49**) augmente avec l'augmentation de  $C_2H_2$  dans le mélange gazeux et un taux de croissance maximum de 442 nm/s atteint pour un rapport gaz de 18 % à un débit élevé (200 sccm) et une température du substrat de 447 °C (**figure 49** (a)), qui a produit des CNTs alignés verticalement de plus de 300  $\mu m$  (**figure 49** (b)). La croissance des SWCNTs a également été observée à une température de substrat la plus basse de 320 °C. L'analyse quantitative Raman de la région RBM pour la croissance sélective des tubes métalliques et



semi-conducteurs (m-CNTs et s-CNTs) est présentée en utilisant des énergies laser de 2.41 et 1.58 eV, où 2.41 eV est utilisé pour sonder les s-CNTs et m-CNTs et un laser 1.58 eV seulement sonde le s-CNT (**figure 49** (c)). La fenêtre de croissance de m-CNT s'avère plus large que pour les s-CNT, et le plus petit rapport acétylène (10%) favorise la croissance des s-CNT mais le ratio plus élevé (> 10%) favorise la croissance des m-CNTs.

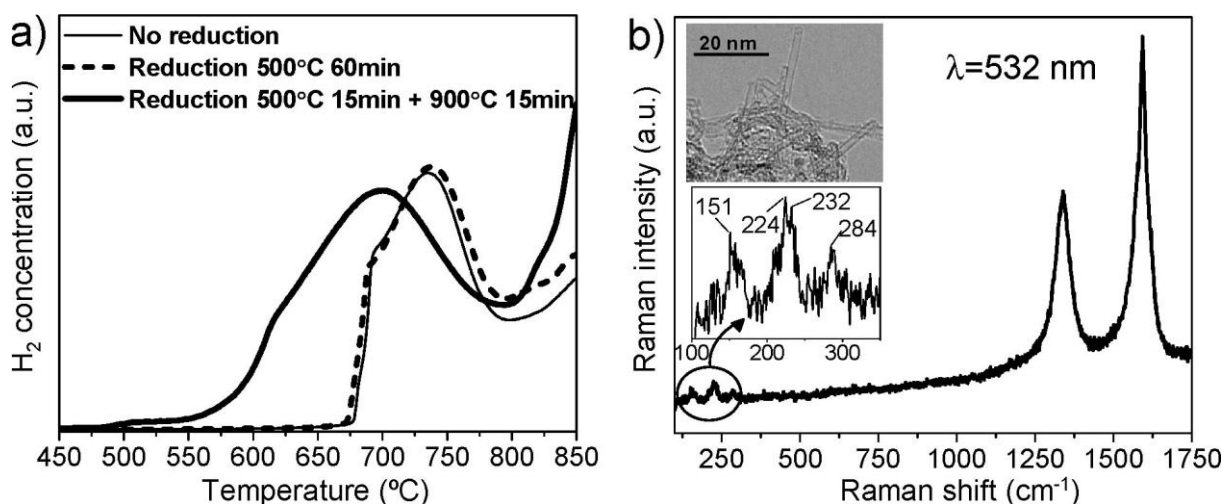


**Figure 49 :** (a) Tracé du taux de croissance des CNTs par rapport à la température du catalyseur et au rapport acétylène. Les flèches noires indiquent les deux taux de croissance les plus élevés. (b) Tapis des CNTs de plus de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur cultivé à un taux de croissance élevé de 442 nm/s. (c) Analyse Raman RBM : l'énergie laser 1.58 eV ne détecte que les SWCNTs semi-conducteurs et 2.41 eV peut mesurer les SWCNTs semi-conducteurs (150-210  $\text{cm}^{-1}$ ) et métalliques (210-280  $\text{cm}^{-1}$ ) [74].

Récemment, nous avons introduit une nouvelle « méthode de catalyseur protégé » pour la croissance à basse température des CNTs et du graphène [53]. La méthode consiste à recouvrir le catalyseur d'une couche d'un matériau approprié, p. ex., TiN, Cr, Ta, qui le protège contre les contaminants environnementaux tels que l'oxydation et l'attaque des agents de gravure, tout en maintenant l'approvisionnement en carbone du catalyseur pour la croissance des CNTs ou du graphène. La protection d'un film catalyseur de Fe de 3.0 nm dans le processus de gravure ionique réactive à base de  $\text{CF}_4$  par un film TiN de 7.0 nm est démontrée. L'analyse XPS confirme que le catalyseur de Fe recouvert par la couche protectrice reste protégé de l'oxydation même après un an, ce qui offre une capacité unique de prolonger la durée de conservation des échantillons prêts à la croissance et leur portabilité dans le monde entier. La méthode du catalyseur protégé offre également un meilleur contrôle pour adapter divers paramètres des CNTs et du graphène tels que le taux de croissance, le diamètre, la conductivité et le nombre de couches. Un avantage significatif de la méthode du catalyseur protégé est qu'elle améliore l'adhérence des CNTs avec le substrat, ce qui est vital pour la fiabilité des interconnexions basées sur les CNTs et d'autres formes électroniques.

## 5- Croissance des SWCNTs à basse température :

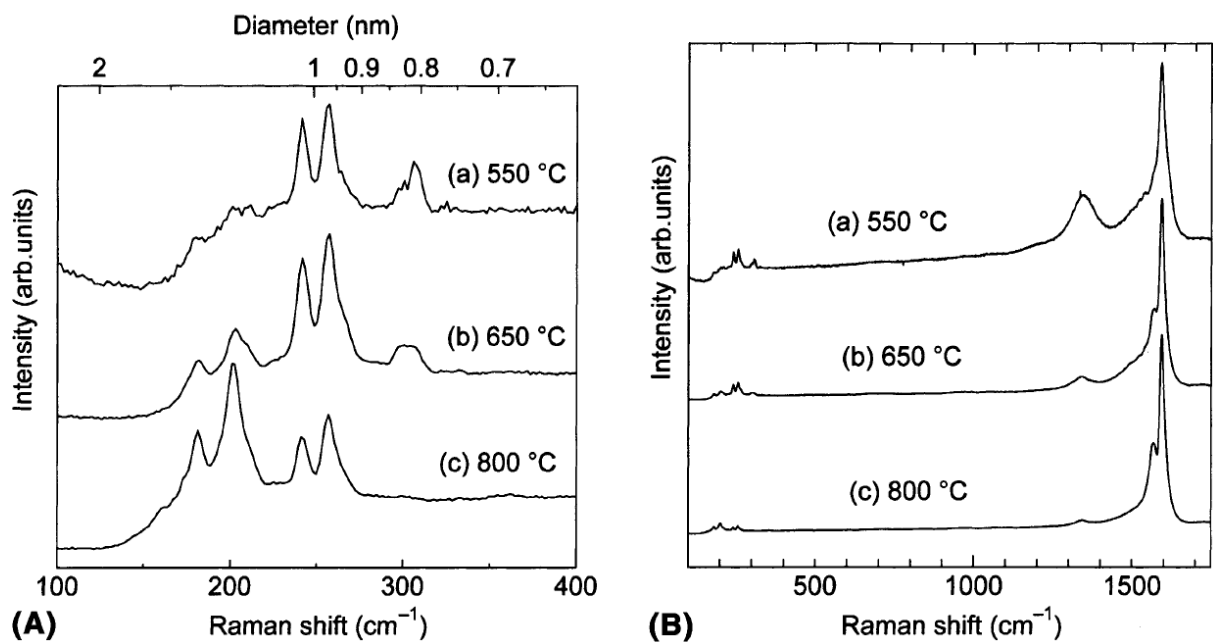
La croissance à basse température des SWCNTs est moins fréquente que celle des MWCNTs. Cela peut être dû au besoin élevé d'énergie pour la formation et l'activation de nanoparticules de catalyseur de diamètre relativement plus petit et à la courbure élevée des CNTs croissants. *Mora et al.* ont signalé la croissance des SWCNTs à 560 °C sur un catalyseur Fe-Mo soutenu par de la poudre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilisant la décomposition endothermique de  $\text{CH}_4$ , sans l'aide d'un plasma [135]. A la sortie du gaz, ils contrôlaient la concentration de  $\text{H}_2$  en fonction de la température à l'aide d'un spectromètre de masse, en passant le mélange  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  sur des particules de catalyseur non réduites et réduites à travers la chambre de réaction et a constaté que les particules de catalyseur hautement actives réduites à 900 °C peuvent abaisser la température de décomposition  $\text{CH}_4$  jusqu'à 150 °C par rapport aux nanoparticules moins actives réduites sous conditions standard (voir la **figure 21a**).



**Figure 50 :** (a) Évolution de la concentration de H<sub>2</sub> avec la température au passage d'un mélange CH<sub>4</sub>/Ar sur Fe/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non réduit et catalyseur réduit. (b) Spectre Raman des SWCNTs cultivés à 560 °C. (Insets) Modes de respiration radiale Raman et image TEM des SWCNTs cultivés [135].

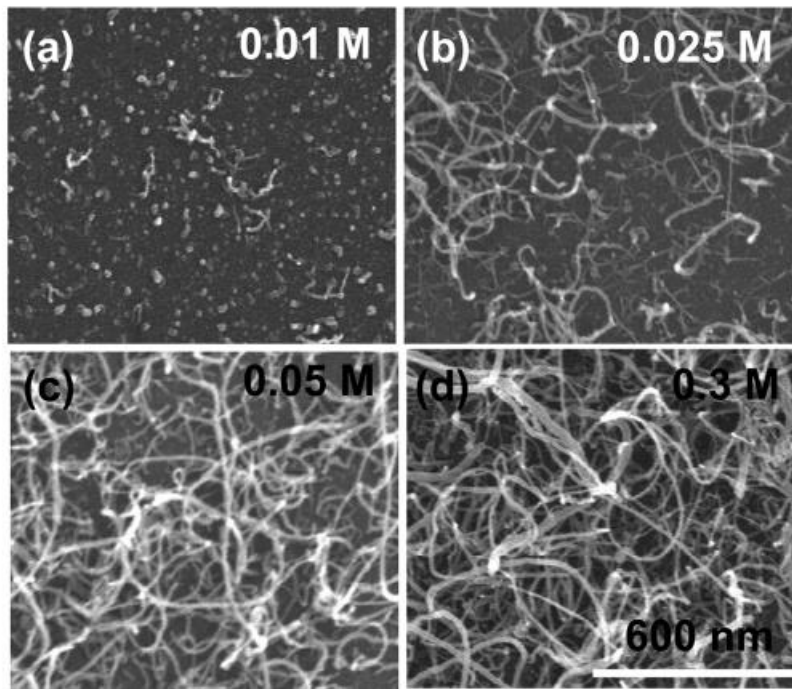
Bien que la croissance réelle effectuée dans cet article soit à des températures relativement plus basses (560 °C), l'activation élevée des particules de catalyseur à 900 °C rend cette méthode moins utile pour les substrats sensibles à la température. La distribution du diamètre des SWCNTs est de 0.7 à 2.0 nm avec un rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> élevé, tel qu'estimé par le spectre Raman.

*Maruyama et al.* ont démontré une croissance des SWCNTs de haute pureté à des températures relativement plus basses en utilisant de l'alcool comme matière première de carbone [83]. La haute pureté est attribuée à la production de radicaux OH par la décomposition de l'alcool sur la surface du catalyseur, qui a gravé le carbone amorphe. Ils ont placé du catalyseur en poudre Fe/Co (ou Ni/Co) soutenu par de la zéolite (MgO pour Ni/Co) dans un four à tubes et ont conduit la croissance dans la plage de température de 550 à 900 °C, en utilisant de l'éthanol, du méthanol ou du 1-propanol comme matière première de carbone. La comparaison des spectres Raman a permis de constater que la température de croissance optimale des CNTs est d'environ 50 °C inférieure lorsque le méthanol est utilisé à la place de l'éthanol. Les CNTs cultivés à des températures plus élevées étaient de haute qualité avec un diamètre moyen de 1 nm et ne comportaient que des CNTs, mais à des températures plus basses (600 °C), on a observé une augmentation de l'intensité du pic D et une croissance mixte des SWCNTs et des MWCNTs (figure 51).

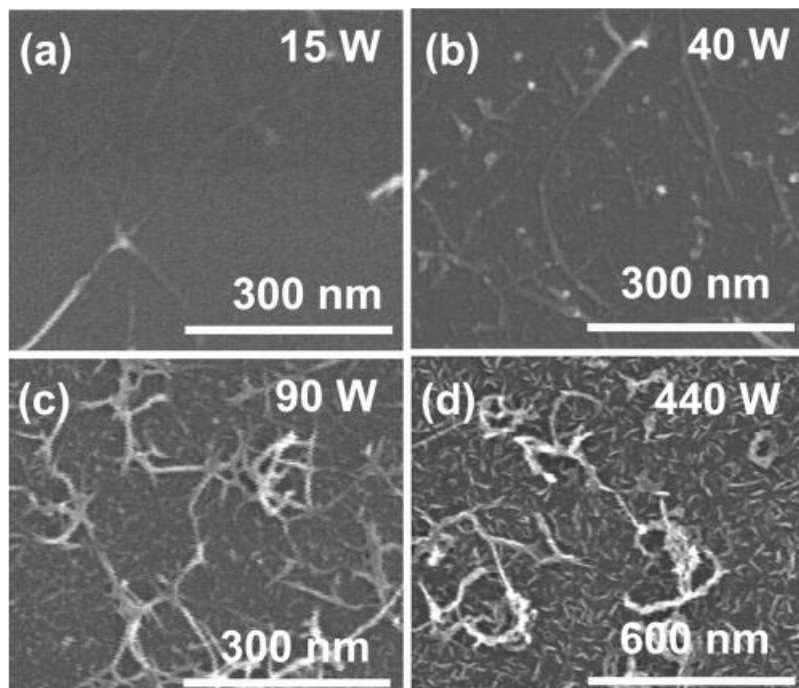


**Figure 51** : spectres Raman de SWCNTs produits à partir de méthanol à diverses températures [83].

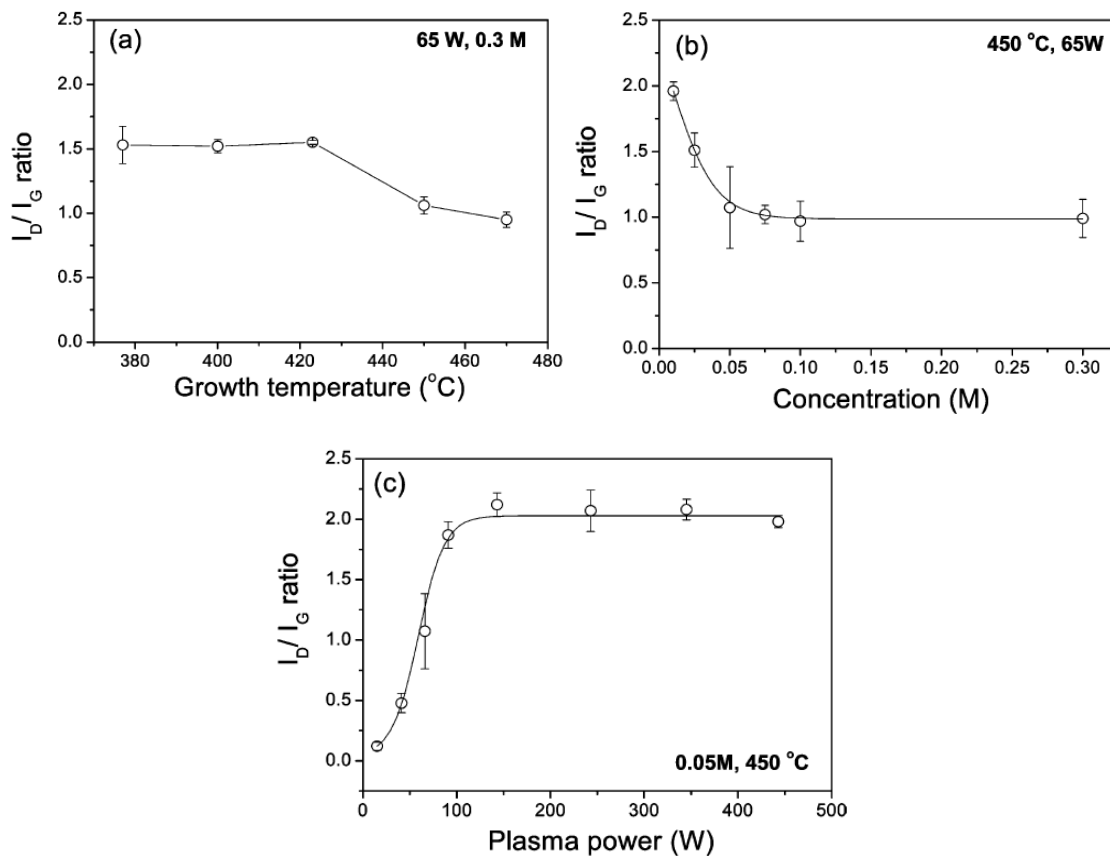
*Bae et al.* ont démontré la croissance des SWCNTs sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> à des températures aussi basses que 425 °C en utilisant un système rf-PECVD à distance de construction maison où des lampes halogènes ont été utilisées pour fournir l'énergie thermique [186]. Diverses concentrations (0.01 à 0.3 M) de ferrocène mélangé dans la photorésistance AZ5214 ont été recouvertes de spin sur le substrat, puis chauffées dans un environnement O<sub>2</sub> pour brûler la résistance (**figure 52**). La croissance a été effectuée dans la plage de température de 350 à 500 °C en utilisant une puissance plasmatique de 15 à 440 W et un mélange de CH<sub>4</sub>/Ar à une pression de 0.4 Torr (**figure 53**). On a observé la croissance des SWCNTs à des températures supérieures à 425 °C et la puissance plasmatique rf inférieure à 40 W. Une forte diminution du rapport Raman I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> de 1.9 à 0.1 a été observée lorsque la puissance du plasma rf a été réduite de 90 W à 15 W, ce qui indique que des puissances plasmatiques inférieures produisent des CNTs de meilleure qualité (**figure 54**). Les CNTs d'élevage étaient emmêlés et clairsemés, leur diamètre variant de 1.02 à 1.38 nm.



**Figure 52 :** Images MEB de nanotubes cultivés à 450 °C avec une puissance plasmatique de 65W utilisant une solution catalytique de 0.01 (a), 0.025 (b), 0.05 (c) et 0.3 M (d) [186].



**Figure 53:** Images MEB de nanotubes cultivés à 450 °C avec des puissances plasmatiques de 15 (a), 40 (b), 90 (c) et 440 W (d) à l'aide d'une solution catalytique de 0.05 M [186].



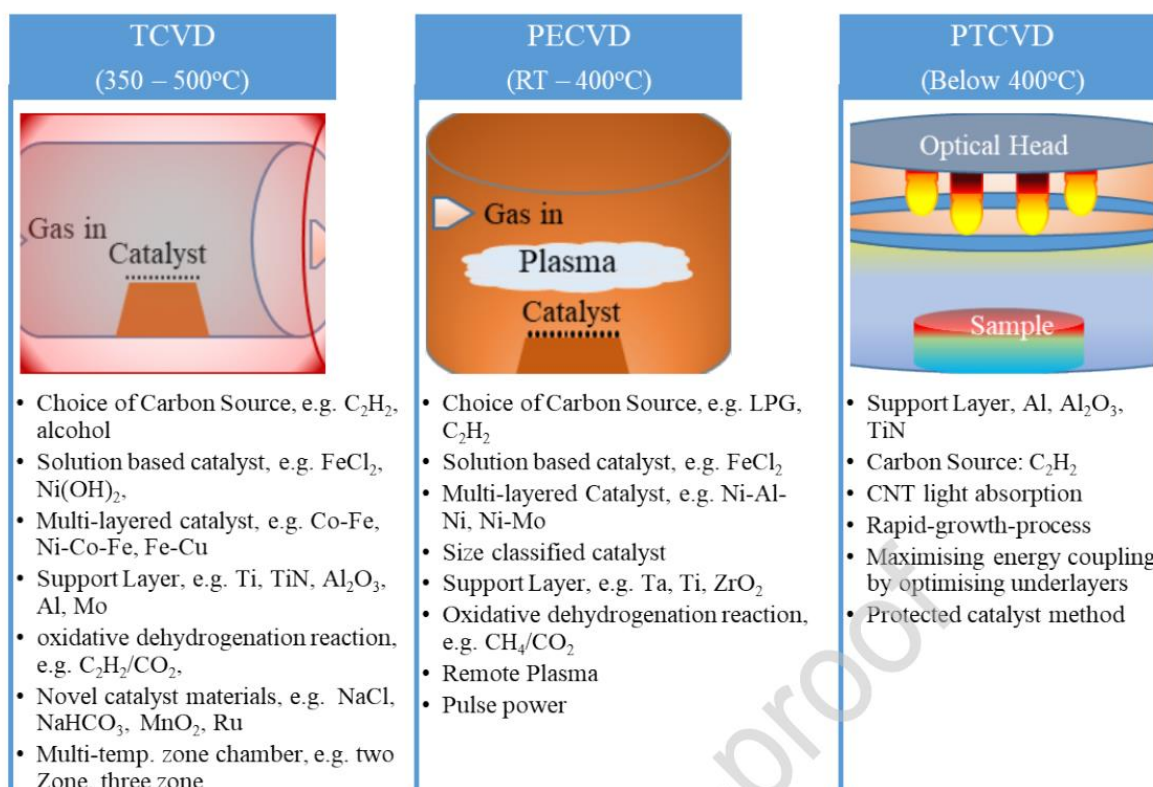
**Figure 54:** Variations du rapport  $I_D/I_G$  avec la température de croissance (a), la concentration de la solution catalytique (b) et la puissance plasmatique (c) [186].

*Cantoro et al.* ont signalé une croissance à basse température des SWCNTs à l'aide de la structure de la couche de catalyseur Al/Fe/Al évaporée sur une plaquette Si dopée au bore recouverte d'un revêtement  $\text{SiO}_2$  cultivé thermiquement dans un système CVD à paroi froide où du  $\text{C}_2\text{H}_2$  non dilué a été utilisé comme matière première de carbone [187]. Un traitement thermique minutieux du catalyseur a été effectué dans un environnement  $\text{NH}_3$  ou  $\text{H}_2$  à diverses pressions afin de distinguer la formation de particules de catalyseur actives de bonne taille et la nucléation des SWCNTs. Ils ont observé une croissance alignée verticalement d'au moins 350 °C. *Maruyama et al.* ont signalé une faible croissance du rendement des SWCNTs courts (sub micron) à 270 °C à l'aide du catalyseur Rh évaporé par faisceau électronique déposé sur le substrat  $\text{Si/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en optimisant l'approvisionnement en éthanol et la pression de croissance [188]. Récemment, ils ont signalé une croissance des SWCNTs inférieure à 300 °C sur le catalyseur Co en utilisant la même structure ( $\text{Si/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et la même technique [189].

*Zhang et al.* ont signalé une croissance contrôlée par chiralité des SWCNTs en maintenant le catalyseur Co à l'état solide à une température plus basse (650 °C). Leur méthode est basée sur le mécanisme d'appariement de symétrie [190], où la face Co (100) est utilisée comme

gabarit pour produire des réseaux horizontaux de tubes de fauteuil proche (10, 9) avec une sélectivité de 75 % et (12, 6) avec une sélectivité de 82 %. Ils ont effectué une étape de recuit supplémentaire du catalyseur dans l'environnement  $H_2$  à 450 °C pour obtenir des particules de catalyseur de bonne taille avec une meilleure dispersion et une meilleure activité. Le catalyseur a été pulvérisé sur un substrat de quartz à l'aide d'une solution d'éthanol  $Co(NO_3)_2$ . Pour obtenir des tubes (10, 9) nécessitant un taux de croissance plus lent, ils ont utilisé une concentration minimale d'éthanol pour régler la sélectivité thermodynamique, tandis que pour les tubes (12, 6) nécessitant un taux de croissance plus élevé, ils ont utilisé le CO pour fournir une concentration plus élevée de carbone tout en éliminant le carbone amorphe excessif par des radicaux d'oxygène pour maintenir l'activité catalytique [191].

La **figure 22** résume les principales stratégies utilisées pour obtenir une croissance à basse température des CNTs à l'aide de trois variantes principales de la CVD. Les CNTs cultivés par TCVD et en PECVD à basse température souffrent généralement d'une faible qualité structurale et de faibles taux de croissance par rapport à ceux cultivés par PTCVD. La croissance de nanotubes de carbone de haute qualité à basse température a une grande portée dans les technologies actuelles et futures, en particulier dans la réalisation des dispositifs sous le paradigme de l'Internet des objets tels que les wearables, les capteurs, les FET, les électrodes de batterie flexibles, récolteuses d'énergie renouvelable, chiffons intelligents, bâtiments intelligents, électronique du carbone, etc [192-195]. Comme les températures des CNTs sont encore trop élevées pour permettre la croissance directe des CNTs sur certains substrats sensibles à la température comme le plastique, Ainsi, d'autres voies sont également explorées où les CNTs sont cultivés à des températures plus élevées, puis transférés sur le substrat souhaité par le traitement de la solution, le revêtement par pulvérisation, la coulée en goutte et le revêtement par essorage [196-198]. Cependant, nous croyons que la croissance directe des CNTs sur le substrat désiré serait un choix privilégié lorsque les chercheurs sont en mesure de produire des CNTs de haute qualité à des températures compatibles avec ces substrats.



**Figure 22 :** Résumé des diverses méthodes utilisées avec différentes formes de CVD pour obtenir une croissance à basse température des CNTs [9]. Les stratégies de la TCVD comprennent : le choix de la matière première de carbone [138, 151], le catalyseur traité en solution [154, 156], le catalyseur multicouche [141], la couche de support [147], la déshydrogénation oxydative [139], les nouveaux matériaux catalyseurs [155], et les chambres à plusieurs températures [179]. Les stratégies PECVD sont les suivantes : choix de la charge d'alimentation en carbone [167], catalyseur traité en solution [179], catalyseur multicouche [177], catalyseur classé en taille [158], couche de soutien [157], déshydrogénation oxydative [156-176], plasma distant [118, 159] et puissance d'impulsion [161, 173]. Les stratégies PTCVD sont les suivantes : couche d'appui, source de carbone [76], processus de croissance rapide [74], maximisation du couplage énergétique en optimisant les sous-couches [76] et méthode de catalyseur protégé [53].



## 6- Conclusion :

Des progrès remarquables ont été réalisés dans la croissance par la CVD des CNTs et la compréhension de leur mécanisme de croissance sous-jacent. Un taux de croissance élevé des CNTs de haute qualité avec un meilleur contrôle de leurs différents paramètres tels que la longueur, le diamètre, la chiralité et la métallicité est réalisé. Cependant, atteindre la croissance des CNTs à des températures plus basses sans compromettre leur qualité, leur taux de croissance et divers autres paramètres d'intérêt reste difficile. Diverses stratégies ont été adoptées pour la croissance des CNTs à basse température, principalement axées sur la décomposition des matières premières carbonées à basse température. Diverses formes de PECVD sont largement utilisées pour faciliter la décomposition à basse température et la croissance subséquente des CNTs. Outre la décomposition de la matière première carbonée, la formation de nanoparticules de catalyseur de bonne taille et leur activation à basse température est également un paramètre clé. Un film à l'état solide d'un catalyseur nécessite généralement des températures plus élevées pour la formation et la réduction des nanoparticules actives qu'un revêtement à base de solution d'un matériau catalyseur ou des nanoparticules de catalyseur préformées. Des systèmes de catalyseurs multicouches ou hybrides ont également été signalés comme efficaces dans la formation de nanoparticules actives à basse température.

Il existe également des solutions d'ingénierie permettant d'atteindre une croissance à basse température des CNTs, notamment l'utilisation d'un système CVD multizone et du système PTCVD. Dans le système CVD multizone, la décomposition de la matière première en carbone est effectuée dans une zone à température plus élevée, tandis que la croissance des CNTs est effectuée dans une zone à température plus basse. Dans la PTCVD, l'énergie optique est directement transmise au catalyseur tandis que la majeure partie de l'échantillon est conservée à une température plus basse à l'aide d'un porte-échantillon refroidi à l'eau. La PTCVD peut produire des CNTs à basse température du substrat sans compromettre leur qualité et leur taux de croissance [9].

## Références :

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, S. C. Curl, R. E. Smalley, *Nature* ; 318, 162 (1985) 391.
- [2] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991) 391
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic, New York 1996) 391.
- [4] T. W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties* (CRC, Boca Raton 1997) 391.
- [5] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London 1998) 391.
- [6] B. I. Yakobson, R. E. Smalley, *American Scientist* 85, 324 (1997) 391.
- [7] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* 99, 1787 (1999) 391, 407.
- [8] C. Dekker, *Phys. Today*, 22 (May 1999) 391, 392.
- [9] Muhammad Ahmad, S. Ravi P. Silva, *Carbon*, 158 (2020) 24-44.
- [10] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Physical Review Letters* 68(10) (1992) 1579-1581.
- [11] J. Zhu, A. Holmen, D. Chen. *Carbon nanomaterials in catalysis*, 5 (2013) 378–401.
- [12] M. Karami, M.A. Bahabadi, S. Delfani, A. Ghozatloo. *Sol. Energy Mater.* 121 (2014) 114–118.
- [13] M. H. Esfe, S. Saedodin, W. M. Yan, M. Afrand, N. Sina. *J. Therm. Anal. Calorim.* 124 – (2016) 455–460.
- [14] M.S. Mauter, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5843–5859.
- [15] V. Thirumal, A. Pandurangan, R. Jayavel, S. Krishnamoorthi, R. Ilangovan. *Curr. Appl. Phys.* 16 (2016) 816–825.
- [16] Olga Zaytseva and Günter Neumann; *Chem. Biol. Technol. Agric.* 3 (2016) 17.
- [17] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, *Science* 339(6119) (2013) 535.
- [18] V. Jourdain, C. Bichara, *Carbon* 58 (2013) 2-39.

- [19] K.A. Shah, B.A. Tali, *Materials Science in Semiconductor Processing* 41 (2016) 67-82.
- [20] E.C. Neyts, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 30(3) (2012) 030803.
- [21] M. Kumar, Y. Ando, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10(6) (2010) 3739-3758.
- [22] J. Robertson, G. Zhong, S. Hofmann, B.C. Bayer, C.S. Esconjauregui, H. Telg, C. Thomsen, *Diamond and Related Materials* 18(5-8) (2009) 957-962.
- [23] J. Robertson, G. Zhong, H. Telg, C. Thomsen, J.M. Warner, G.A.D. Briggs, U. Detlaff, S.Roth, J. Dijon, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* 245(10) (2008) 2303-2307.
- [24] J. Robertson, G. Zhong, C.S. Esconjauregui, B.C. Bayer, C. Zhang, M. Fouquet, S. Hofmann, *Japanese Journal of Applied Physics* 51(1) (2012) 01AH01.
- [25] Y. Awano, *IEICE Trans. Electron.* E89C(11) (2006) 1499-1503.
- [26] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi. *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 393.
- [27] P. X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng. *Carbon*, 46 (2008) 2003–2025.
- [28] A.Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai. *Science*, 273 (1996) 483.
- [29] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J. Santiesteban . *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 202–204.
- [30] Y. Ando, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10(6) (2010) 3726-3738.
- [31] Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai, M. Kumar, *Materials Today* 7(10) (2004) 22-29.
- [32] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature*, 1992, pp. 220-222.
- [33] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chemical Physics Letters* 243(1) (1995) 49-54.
- [34] C.-M. Seah, S.-P. Chai, A.R. Mohamed, *Carbon* 49(14) (2011) 4613-4635.
- [35] E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, L. Thien-Nga, C. Mikó, R. Gaal, L. Forro. *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 9–17.
- [36] Z. Ren, Z. Huang, J. Xu, J.Wang, P. Bush, M. Siegal, P. Provencio. *Science*, 282 (1998) 1105–1107.

- [37] S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H. Dai. *Science*, 283 (1999) 512–514.
- [38] S. Patole, P. Alegaonkar, H.C. Lee, J.B. Yoo. *Carbon*, 46 (2008) 1987–1993.
- [39] S. Iijima, *Nature* 354(6348) (1991) 56-58.
- [40] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* 363(6430) (1993) 605-607.
- [41] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H.W. Kroto, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 54(12) (1993) 1841-1848.
- [42] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, H. Takahashi, *Chemical Physics Letters* 202(6) (1993) 509-512.
- [43] L.A. Chernozatonskii, Z.J. Kosakovskaja, A.N. Kiselev, N.A. Kiselev, *Chemical Physics Letters* 228(1) (1994) 94-99.
- [44] M.J. Bronikowski, P.A. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19(4) (2001) 1800-1805.
- [45] P.G. Collins, M.S. Arnold, P. Avouris, *Science* 292(5517) (2001) 706.
- [46] K. Jiang, Q. Li, S. Fan, *Nature* 419(6909) (2002) 801-801.
- [47] B.O. Boskovic, V. Stolojan, R.U.A. Khan, S. Haq, S.R.P. Silva, *Nature Materials* 1(3) (2002) 165-168.
- [48] K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* 306(5700) (2004) 1362-1364.
- [49] M. Zhang, S. Fang, A.A. Zakhidov, S.B. Lee, A.E. Aliev, C.D. Williams, K.R. Atkinson, R.H. Baughman, *Science* 309(5738) (2005) 1215.
- [50] G.Y. Chen, V. Stolojan, S.R.P. Silva, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10(6) (2010) 3952-3958.
- [51] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, F. Wei, *ACS Nano* 7(7) (2013) 6156-6161.
- [52] M.R. Arcila-Velez, J. Zhu, A. Childress, M. Karakaya, R. Podila, A.M. Rao, M.E. Roberts, *Nano Energy* 8 (2014) 9-16.

- [53] M. Ahmad, J.V. Anguita, C. Ducati, J.D. Carey, S.R.P. Silva, *Carbon* 149 (2019) 71-85.
- [54] Y.Y. Tan, K. Jayawardena, A. Adikaari, L.W. Tan, J.V. Anguita, S.J. Henley, V. Stolojan, J.D. Carey, S.R.P. Silva, *Carbon* 50(2) (2012) 668-673.
- [55] G.Y. Chen, B. Jensen, V. Stolojan, S.R.P. Silva, *Carbon* 49(1) (2011) 280-285.
- [56] N.G. Shang, Y.Y. Tan, V. Stolojan, P. Papakonstantinou, S.R.P. Silva, *Nanotechnology* 21(50) (2010) 6.
- [57] M. Ahmad, J.V. Anguita, V. Stolojan, J.D. Carey, S.R.P. Silva, *ACS Applied Materials & Interfaces* 5(9) (2013) 3861-3866.
- [58] J.V. Anguita, D.C. Cox, M. Ahmad, Y.Y. Tan, J. Allam, S.R.P. Silva, *Advanced Functional Materials* 23(44) (2013) 5502-5509.
- [59] M. Su, B. Zheng, J. Liu, *Chemical Physics Letters* 322(5) (2000) 321-326.
- [60] R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E.C. Dickey, J. Chen, *Chemical Physics Letters* 303(5) (1999) 467-474.
- [61] C. Castro, M. Pinault, S. Coste-Leconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, *Carbon* 48(13) (2010) 3807-3816.
- [62] S.S. Meysami, A.A. Koós, F. Dillon, M. Dutta, N. Grobert, *Carbon* 88 (2015) 148-156.
- [63] R. Alexandrescu, A. Crunteanu, R.E. Morjan, I. Morjan, F. Rohmund, L.K.L. Falk, G. Ledoux, F. Huisken, *Infrared Physics & Technology* 44(1) (2003) 43-50.
- [64] S. Maruyama, Y. Miyauchi, Y. Murakami, S. Chiashi, *New Journal of Physics* 5 (2003) 12.
- [65] J.-P. Tessonnier, D.S. Su, *Chemsuschem* 4(7) (2011) 824-847.
- [66] H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Applied Physics Letters* 72(25) (1998) 3282-3284.
- [67] B. Yu, C. Liu, P.-X. Hou, Y. Tian, S. Li, B. Liu, F. Li, E.I. Kauppinen, H.-M. Cheng, *Journal of the American Chemical Society* 133(14) (2011) 5232-5235.
- [68] T. Kinoshita, M. Karita, T. Nakano, Y. Inoue, *Carbon* 144 (2019) 152-160.

- [69] Z.F. Ren, Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, J.W. Xu, J.H. Wang, L.E. Calvet, J. Chen, J.F. Klemic, M.A. Reed, *Applied Physics Letters* 75(8) (1999) 1086-1088.
- [70] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N. Provencio, *Science* 282(5391) (1998) 1105-1107.
- [71] M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura, E. Ota, *Applied Physics Letters* 67(17) (1995) 2477-2479.
- [72] M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, E. Ota, S. Yoshimura, *Applied Physics Letters* 70(14) (1997) 1817-1818.
- [73] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W.I. Milne, *J. Appl. Phys.* 90(10) (2001) 5308-5317.
- [74] J.S. Chen, V. Stolojan, S.R.P. Silva, *Carbon* 84 (2015) 409-418.
- [75] K.E. Kim, K.J. Kim, W.S. Jung, S.Y. Bae, J. Park, J. Choi, J. Choo, *Chemical Physics Letters* 401(4-6) (2005) 459-464.
- [76] M. Ahmad, J.V. Anguita, V. Stolojan, T. Corless, J.-S. Chen, J.D. Carey, S.R.P. Silva, *Advanced Functional Materials* 25(28) (2015) 4419-4429.
- [77] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, and R. J. Waite, *J. Catalysis* 26 (1972) 51.
- [78] R.T. K. Baker and R. J. Waite, *J. Catalysis* 37 (1975) 101.
- [79] 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(4) (2005) 39.
- [80] V. Stolojan, Y. Tison, G.Y. Chen, R. Silva, *Nano Letters* 6(9) (2006) 1837-1841.
- [81] J. Kong, A.M. Cassel, H. Dai. *Chem Phys Lett.* 292 (1998)567-74.
- [82] M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Ruhle, H.W. Kroto. *Chem Phys Lett* 2001; 338(2-3)101-7.
- [83] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno. *Chem Phys Lett* 2002; 360 (3-4) 229-34.
- [84] Y. Tian, Z. Hu, Y. Yang, X. Wang, X. Chen, H. Xu. *J Am Chem Soc* 126 (2003) 1180-3.

- [85] J.A. Rodríguez-Manzo, M. Terrones, H. Terrones, H.W. Kroto, L. Sun, F. Banhart. *Nature Nanotech* 2 (2007) 307-11.
- [86] F. Tsui, P. Ryan. *J Nanosci Nanotechnol.* 3 (2003) 529-34.
- [87] C. Journet, M. Picher, V. Jourdain. *Nanotechnology* 23 (2012)142001.
- [88] T. Thurakitserree, C. Kramberger, P. Zhao, S. Aikawa, S. Harish, S. Chiashi. *Carbon* 50 (2012) 2635-40.
- [89] I.O. Maciel, J. Campos-Delgado, E. Cruz-Silva, M. A. Pimenta, B. G. Sumpter, V. Meunier. *Nano Lett* 9 (2009) 2267-72.
- [90] S.C. Lyu, J. H. Han, K.W. Shin, J. H. Sok. *Carbon* 49 (2011) 1532-41.
- [91] R. Sen, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Chemical Physics Letters* 267(3-4) (1997) 276-280.
- [92] M. Kumar, Y. Ando, *Chemical Physics Letters* 374(5-6) (2003) 521-526.
- [93] Q.W. Li, H. Yan, J. Zhang, Z.F. Liu, *Carbon* 42(4) (2004) 829-835.
- [94] Q. Li, X. Zhang, R.F. DePaula, L. Zheng, Y. Zhao, L. Stan, T.G. Holesinger, P.N. Arendt, D.E. Peterson, Y.T. Zhu, *Advanced Materials* 18(23) (2006) 3160-3163.
- [95] Q. Wen, R. Zhang, W. Qian, Y. Wang, P. Tan, J. Nie, F. Wei, *Chemistry of Materials* 22(4) (2010) 1294-1296.
- [96] A.M. Cassell, J.A. Raymakers, J. Kong, H.J. Dai, *Journal of Physical Chemistry B* 103(31) (1999) 6484-6492.
- [97] H.J. Dai, J. Kong, C.W. Zhou, N. Franklin, T. Tomblor, A. Cassell, S.S. Fan, M. Chapline, *Journal of Physical Chemistry B* 103(51) (1999) 11246-11255.
- [98] J. Kong, A.M. Cassell, H.J. Dai, *Chemical Physics Letters* 292(4-6) (1998) 567-574.
- [99] J. Kong, H.T. Soh, A.M. Cassell, C.F. Quate, H.J. Dai *Nature* 395(6705) (1998) 878-881.
- [100] B. Chen , P. Wu. *Carbon.* 43 (2005) 3172–7.
- [101] F. Ding, P. Larsson, J. A. Larsson, R. Ahuja, H. Duan, A. Rosen, and K. Bolton, *Nano Lett.* 8 (2008) 463.
- [102] D. Yuan, L. Ding, H. Chu, Y. Feng, T.P. McNicholas, J. Liu, *Nano Letters* 8(8) (2008) 2576-2579.

- [103] S. Bhaviripudi, E. Mile, S. A. Steiner, A. T. Zare, M. S. Dresselhaus, A. M. Belcher, J.J. Kong, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 1516.
- [104] D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi. *NanoLett.* 12 (2006) 2642–2645.
- [105] W. W. Zhou, Z. Y. Han, J. Y. Wang, Y. Zhang, Z. Jin, X. Sun, Y. W. Zhang, C. H. Yan, Y. Li. *Nano Lett.* 2006, 6 (12), 2987– 2990.
- [106] R. Seidel, G.S. Duesberg, E. Unger, A.P. Graham, M. Liebau, F. Kreupl, *Journal of Physical Chemistry B* 108(6) (2004) 1888-1893.
- [107] E.R. Meshot, D.L. Plata, S. Tawfick, Y. Zhang, E.A. Verploegen, A.J. Hart, *ACS Nano* 3(9) (2009) 2477-2486.
- [108] K.Y. Lee, S.I. Honda, M. Katayama, T. Miyake, K. Himuro, K. Oura, J.G. Lee, H. Mori, T. Hirao, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 23(4) (2005) 1450-1453.
- [109] J.D. Carey, L.L. Ong, S.R.P. Silva, *Nanotechnology* 14(11) (2003) 1223-1227.
- [110] G.D. Nessim, A.J. Hart, J.S. Kim, D. Acquaviva, J. Oh, C.D. Morgan, M. Seita, J.S. Leib, C.V. Thompson, *Nano Letters* 8(11) (2008) 3587-3593.
- [111] H. Ago, K. Nakamura, N. Uehara, M. Tsuji, *Journal of Physical Chemistry B* 108(49) (2004) 18908-18915.
- [112] Y.J. Jung, B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *Nano Letters* 3(4) (2003) 561-564.
- [113] Y. J. Jung, K. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, Y. Homma, K. Prabhakaran. *Nano Lett.* 3 (2003) 561–4.
- [114] Y. Yun, V. Shanov, Y. Tu, S. Subramaniam, M.J. Schulz. *J. Phys. Chem B* 110 (2006) 23920–5.
- [115] Z. J. Zhang, B.Q. Wei, G. Ramanath, P.M. Ajayan. *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000)3764–6.
- [116] Y. J. Jung, K. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, Y. Homma, K. Prabhakaran. *Nano Lett.* 3 (2003) 561–4
- [117] S. Esconjauregui, M. Fouquet, B.C. Bayer, C. Ducati, R. Smajda, S. Hofmann, J. Robertson, *ACS Nano* 4(12) (2010) 7431-7436.



- [118] D. Yokoyama, T. Iwasaki, T. Yoshida, H. Kawarada, S. Sato, T. Hyakushima, M. Nihei, Y. Awano, *Applied Physics Letters* 91(26) (2007) 263101.
- [119] F. Kreupl, A.P. Graham, G.S. Duesberg, W. Steinhogel, M. Liebau, E. Unger, W. Honlein, *Microelectronic Engineering* 64(1-4) (2002) 399-408.
- [120] H. Okuno, A. Fournier, E. Quesnel, V. Muffato, H. Le Poche, M. Fayolle, J. Dijon, *Comptes Rendus Physique* 11(5-6) 381-388.
- [121] M.H. van der Veen, B. Vereecke, C. Huyghebaert, D.J. Cott, M. Sugiura, Y. Kashiwagi, L. Teugels, R. Caluwaerts, N. Chiodarelli, P.M. Vereecken, G.P. Beyer, M.M. Heyns, S. De Gendt, Z. Tokei, *Microelectronic Engineering* 106 (2013) 106-111.
- [122] J. Li, Q. Ye, A. Cassell, H.T. Ng, R. Stevens, J. Han, M. Meyyappan, *Applied Physics Letters* 82(15) (2003) 2491-2493.
- [123] A. Reina, M. Hofmann, D. Zhu, J. Kong, *Journal of Physical Chemistry C* 111(20) (2007) 7292-7297.
- [124] Y. Chai, Z. Xiao, P.C.H. Chan, *Nanotechnology* 21(23) (2010).
- [125] A. Cao, R. Baskaran, M.J. Frederick, K. Turner, P.M. Ajayan, G. Ramanath, *Advanced Materials* 15(13) (2003) 1105-1109.
- [126] H. Butt, T. Butler, Y. Montelongo, R. Rajesekharan, T.D. Wilkinson, G.A.J. Amaratunga, *Applied Physics Letters* 101(25) (2012) 251102.
- [127] G. Chen, B. Dodson, D.M. Hedges, S.C. Steffensen, J.N. Harb, C. Puleo, C. Galligan, J.
- [128] Ashe, R.R. Vanfleet, R.C. Davis, *ACS Biomaterials Science & Engineering* 4(5) (2018) 1900-1907.
- [129] J. Clark, J.V. Anguita, Y. Chen, S.R.P. Silva, *Sci Rep* 6 (2016) 10.
- [130] C.E. Giusca, Y. Tison, V. Stolojan, E. Borowiak-Palen, S.R.P. Silva, *Nano Letters* 7(5) (2007) 1232-1239.
- [131] E.J. Bae, Y.S. Min, D. Kang, J. H. Ko, JW; Park, W. *Chem. Mater.* 17 (2005) 5141.
- [132] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A.C. Ferrari, A.M. Blackburn, K. Y. Wang, J. Robertson, *J. Nano Lett.* 6 (2006) 1107.

- [133] F. Ding, P. Larsson, J.A. Larsson, R. Ahuja, H. Duan, A. Rose'n, K. Bolton, Nano Lett. 8 (2008) 463.
- [134] F. Ding, A. Rose'n, K. Bolton. J. Phys. Chem. B 108 (2004), 17369.
- [135] E. Mora, J.M. Pigos, F. Ding, B.I. Yakobson, A.R. Harutyunyan, Journal of the American Chemical Society 130(36) (2008) 11840-11841.
- [136] G.D. Nessim, M. Seita, K.P. O'Brien, A.J. Hart, R.K. Bonaparte, R.R. Mitchell, C.V. Thompson, Nano Letters 9(10) (2009) 3398-3405.
- [137] N. Halonen, A. Sápi, L. Nagy, R. Puskás, A.-R. Leino, J. Mäklin, J. Kukkola, G. Tóth, M.-C. Wu, H.-C. Liao, W.-F. Su, A. Shchukarev, J.-P. Mikkola, Á. Kukovecz, Z. Kónya, K. Kordás, physica status solidi (b) 248(11) (2011) 2500-2503.
- [138] R. Cartwright, S. Esconjauregui, D. Hardeman, S. Bhardwaj, R. Weatherup, Y. Guo, L. D'Arsié, B. Bayer, P. Kidambi, S. Hofmann, E. Wright, J. Clarke, D. Oakes, C. Cepek, J. Robertson, Carbon 81 (2015) 639-649.
- [139] A. Magrez, J.W. Seo, R. Smajda, B. Korbely, J.C. Andresen, M. Mionić, S. Casimirius, L. Forró, Low-Temperature, Highly Efficient Growth of Carbon Nanotubes on Functional Materials by an Oxidative Dehydrogenation Reaction, ACS Nano 4(7) (2010) 3702-3708.
- [140] R. Li, E.F. Antunes, E. Kalfon-Cohen, A. Kudo, L. Acauan, W.-C.D. Yang, C. Wang, K. Cui, A.H. Liotta, A.G. Rajan, J. Gardener, D.C. Bell, M.S. Strano, J.A. Liddle, R. Sharma, B.L. Wardle, Angewandte Chemie International Edition 58(27) (2019) 9204-9209.
- [141] Y.-M. Liu, Y. Sung, T.-T. Chen, H.-T. Wang, M.-D. Ger, Materials Chemistry and Physics 106(2) (2007) 399-405.
- [142] Y. Sung, M.D. Ger, Y.H. Chou, J. Mater. Sci. Lett. 22(21) (2003) 1515-1518.
- [143] T.-T. Chen, Y.-M. Liu, Y. Sung, H.-T. Wang, M.-D. Ger, Materials Chemistry and Physics 97(2) (2006) 511-516.
- [144] T.-Y. Tsai, N.-H. Tai, K.C. Chen, S.H. Lee, L.H. Chan, Y.Y. Chang, Diamond and Related Materials 18(2) (2009) 307-311.
- [145] T. Goichi, P. Lujun, A. Seiji, N. Yoshikazu, Japanese Journal of Applied Physics 44(7S) (2005) 5642.

- [146] H. Sugime, S. Esconjauregui, J. Yang, L. D'Arsie, R.A. Oliver, S. Bhardwaj, C. Cepek, J. Robertson, *Applied Physics Letters* 103(7) (2013).
- [147] H. Sugime, S. Esconjauregui, L. D'Arsié, J. Yang, A.W. Robertson, R.A. Oliver, S. Bhardwaj, C. Cepek, J. Robertson, *ACS Applied Materials & Interfaces* 7(30) (2015) 16819-16827.
- [148] N. Na, D.Y. Kim, Y.-G. So, Y. Ikuhara, S. Noda, *Carbon* 81 (2015) 773-781.
- [149] N. Fleming, Should we give up on the dream of space elevators, BBC, <http://www.bbc.com>, 19 Feb 2015.
- [150] K. Jiang, Q. Li, S. Fan, *Nature* 419(6909) (2002) 801-801.
- [151] H. Almkhelfe, J. Carpena-Núñez, T.C. Back, P.B. Amama, *Nanoscale* 8(27) (2016) 13476-13487.
- [152] S. Vollebregt, R. Ishihara, J.v.d. Cingel, K. Beenakker, 2011 IEEE International 3D Systems Integration Conference (3DIC), 2011 IEEE International, 2012, pp. 1-4.
- [153] S. Vollebregt, F.D. Tichelaar, H. Schellevis, C.I.M. Beenakker, R. Ishihara, *Carbon* 71 (2014) 249-256.
- [154] T.-K. Chuang, K.S. Anuratha, J.-Y. Lin, K.-C. Huang, C.-H. Su, C.-K. Hsieh, *Surface and Coatings Technology* 344 (2018) 534-540.
- [155] X. Jin, J. Lim, Y. Ha, N.H. Kwon, H. Shin, I.Y. Kim, N.-S. Lee, M.H. Kim, H. Kim, S.-J. Hwang, *Nanoscale* 9(34) (2017) 12416-12424.
- [156] J. Zhang, A. Tahmasebi, J.E. Omoriyekomwan, J. Yu, *Diamond and Related Materials* 91 (2019) 98-106.
- [157] M. Nihei, A. Kawabata, D. Kondo, M. Horibe, S. Sato, Y. Awano, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 44(4A) (2005) 1626-1628.
- [158] Y. Awano, S. Sato, D. Kondo, M. Ohfuti, A. Kawabata, M. Nihei, N. Yokoyama, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* 203(14) (2006) 3611-3616.
- [159] Y. Daisuke, I. Takayuki, I. Kentaro, S. Shintaro, H. Takashi, N. Mizuhisa, A. Yuji, K. Hiroshi, *Japanese Journal of Applied Physics* 47(4R) (2008) 1985.

- [160] K. Masayuki, S. Naoshi, Y. Yuichi, S. Mariko, S. Shintaro, N. Mizuhisa, S. Tadashi, A. Yuji, *Japanese Journal of Applied Physics* 48(9R) (2009) 090205.
- [161] Y. Yamazaki, N. Sakuma, M. Katagiri, M. Suzuki, T. Sakai, S. Sato, M. Nihei, Y. Awano, *Applied Physics Express* 1(3) (2008).
- [162] S. Sato, A. Kawabata, T. Nozue, D. Kondo, T. Murakami, T. Hyakushima, M. Nihei, Y. Awano, *Sensors and Materials* 21(7) (2009) 373-383.
- [163] M. Katagiri, N. Sakuma, M. Suzuki, T. Sakai, S. Sato, T. Hyakushima, M. Nihei, Y. Awano, *Japanese Journal of Applied Physics* 47(4) (2008) 2024-2027.
- [164] S. Sato, M. Nihei, A. Mimura, A. Kawabata, D. Kondo, H. Shioya, W. Taisuke, M. Mishima, M. Ohfuti, Y. Awano, *Proceedings of the IEEE 2006 International Interconnect Technology Conference*, Ieee, Electron Devices Soc & Reliability Group, New York, 2006, pp. 230-232.
- [165] Y. Yamazaki, M. Katagiri, N. Sakuma, M. Suzuki, S. Sato, M. Nihei, M. Wada, N. Matsunaga, T. Sakai, Y. Awano, *Applied Physics Express* 3(5) (2010).
- [166] S. Li, Y. Liu, S. Zhou, C. Zhou, M. Chan, *Journal of Materials Chemistry C* 6(18) (2018) 5039-5045.
- [167] S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, B. Kleinsorge, *Applied Physics Letters* 83(1) (2003) 135-137.
- [168] S. Li, C. Zhou, S. Raju, M. Chan, *Diamond and Related Materials* 75 (2017) 39-43.
- [169] N. Chiodarelli, S. Masahito, Y. Kashiwagi, Y. Li, K. Arstila, O. Richard, D.J. Cott, M. Heyns, S. De Gendt, G. Groeseneken, P.M. Vereecken, *Nanotechnology* 22(8) (2011).
- [170] N. Chiodarelli, Y. Li, D.J. Cott, S. Mertens, N. Peys, M. Heyns, S. De Gendt, G. Groeseneken, P.M. Vereecken, *Microelectronic Engineering* 88(5) (2011) 837-843.
- [171] N. Chiodarelli, M.H.v.d. Veen, B. Vereecke, D.J. Cott, G. Groeseneken, P.M. Vereecken, C. Huyghebaert, Z. Tokei, 2011 *IEEE International Interconnect Technology Conference*, 2011, pp. 1-3.
- [172] J. Vanpaemel, M. Sugiura, Y. Barbarin, S. De Gendt, Z. Tökei, P.M. Vereecken, M.H. van der Veen, *Microelectronic Engineering* 120 (2014) 188-193.

- [173] M. Baro, D. Gogoi, A.R. Pal, N.C. Adhikary, H. Bailung, J. Chutia, Pulsed PECVD for Chemical Vapor Deposition 20(4-5-6) (2014) 161-169.
- [174] M. Chen, C.-M. Chen, C.-F. Chen, Journal of Materials Science 37(17) (2002) 3561-3567.
- [175] A. Roy, D. Das, AIP Conference Proceedings 1832(1) (2017) 080028.
- [176] A. Roy, D. Das, Diamond and Related Materials 88 (2018) 204-214.
- [177] Y. Xiao, Z. Ahmed, Z. Ma, C. Zhou, L. Zhang, M. Chan, Nanomaterials 9(3) (2019).
- [178] X. Ji, W. Zhang, X. Li, H. Yu, H. Dong, Diamond and Related Materials 77 (2017) 16-24.
- [179] K. Mugadza, V.O. Nyamori, G.T. Mola, R.H. Simoyi, P.G. Ndungu, Journal of Experimental Nanoscience 12(1) (2017) 363-383.
- [180] E. Raymundo-Piñero, P. Azaïs, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, F. Béguin, Carbon 43(4) (2005) 786-795.
- [181] B. Adeniran, R. Mokaya, Journal of Materials Chemistry A 3(9) (2015) 5148-5161.
- [182] M. Ahmad, Carbon Nanotube Based Integrated Circuit Interconnects, Advanced Technology Institute, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Surrey, 2013, p. 199.
- [183] M.S. Shamsudin, N.A. Asli, S. Abdullah, S.Y.S. Yahya, M. Rusop, Adv Cond Matter Phys (Article ID 420619) (2012).
- [184] Y.T. Lee, J. Park, Y.S. Choi, H. Ryu, H.J. Lee, Journal of Physical Chemistry B 106(31) (2002) 7614-7618.
- [185] J. Ziebro, I. Lukasiewicz, E. Borowiak-Palen, B. Michalkiewicz, Nanotechnology 21(14) (2010).
- [186] E.J. Bae, Y.-S. Min, D. Kang, J.-H. Ko, W. Park, Chemistry of Materials 17(20) (2005) 5141-5145.
- [187] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A.C. Ferrari, A.M. Blackburn, K.-Y. Wang, J. Robertson, Nano Letters 6(6) (2006) 1107-1112.
- [188] T. Maruyama, A. Kozawa, T. Saida, S. Naritsuka, S. Iijima, Carbon 116 (2017) 128-132.

- [189] T. Okada, T. Saida, S. Naritsuka, T. Maruyama, *Materials Today Communications* 19 (2019) 51-55.
- [190] S. Zhang, D. Lin, W. Liu, Y. Yu, J. Zhang, *Small* 0(0) (2019) 1903896.
- [172 191] S. Zhang, L. Kang, X. Wang, L. Tong, L. Yang, Z. Wang, K. Qi, S. Deng, Q. Li, X. Bai, F. Ding, J. Zhang, *Nature* 543 (2017) 234.
- [192] V. Jelcic, M. Magno, K. Chikkadi, C. Roman, C. Hierold, V. Bilas, L. Benini, *Towards Internet of Things for event-driven low-power gas sensing using carbon nanotubes*, 2015 6th International Workshop on Advances in Sensors and Interfaces (IWASI), 2015, pp. 271-276.
- [193] Y.Q. Zhan, Y.F. Mei, L.R. Zheng, *Journal of Materials Chemistry C* 2(7) (2014) 1220-1232.
- [194] C.A. Hewitt, A.B. Kaiser, S. Roth, M. Craps, R. Czerw, D.L. Carroll, *Nano Letters* 12(3) (2012) 1307- 1310.
- [195] S. Ahmad, D. Copic, C. George, M. De Volder, *Advanced Materials* 28(31) (2016) 6705-6710.
- [196] J.G.D. Hester, M.M. Tentzeris, Y. Fang, *UHF lumped element model of a fully-inkjetprinted single-wall-carbon-nanotube-based inter-digitated electrodes breath sensor*, 2016 IEEE International Symposium on Antennas and Propagation (APSURSI), 2016, pp. 1959-1960.
- [197] W.A. Gaviria Rojas, J.J. McMorrow, M.L. Geier, Q. Tang, C.H. Kim, T.J. Marks, M.C. Hersam, *Nano Letters* 17(8) (2017) 4976-4981.
- [198] K. Chen, W. Gao, S. Emaminejad, D. Kiriya, H. Ota, H.Y.Y. Nyein, K. Takei, A. Javey, *Advanced Materials* 28(22) (2016) 4397- 4414.

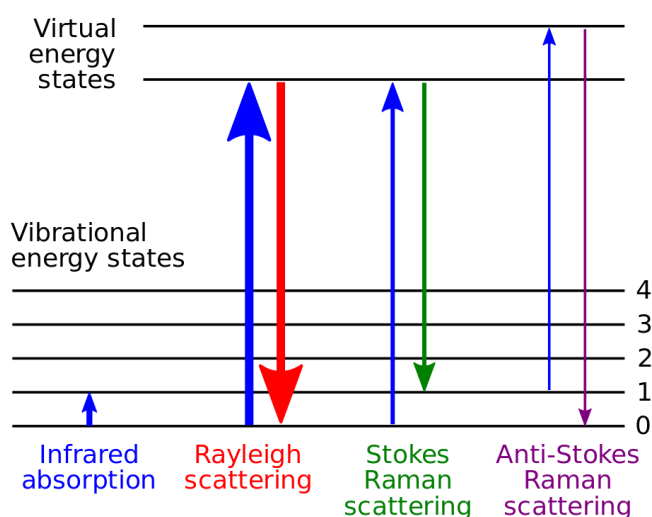
# **ANNEXE**

## A- Spectroscopie Raman (\*) :

La spectroscopie Raman (ou spectrométrie Raman) et la micro-spectroscopie Raman sont des méthodes non destructives d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau, qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence dit l'effet Raman correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse de ce décalage permettent de remonter à certaines propriétés du milieu, par la spectroscopie.

La diffusion Raman cohérente n'utilise pas une observation de lumière diffusée spontanément lors de collisions moléculaires, mais l'amplification cohérente d'un second rayon de fréquence différente et temporellement incohérent du rayon excitateur.

Cette technique est complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Les deux permettent d'étudier les modes vibrationnels d'une molécule, mais les règles de sélection pour les deux spectroscopies peuvent être différentes selon la symétrie moléculaire. Aux molécules avec un centre de symétrie, aucun mode vibrationnel n'est observable à la fois aux deux spectroscopies. Certains modes sont actifs au Raman seulement et d'autres à l'infrarouge seulement. Par exemple le dioxyde de carbone, une molécule linéaire symétrique, a une seule bande vibrationnelle observée au Raman à  $1\ 388\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation symétrique (ou en phase) des deux liaisons, et deux bandes vibrationnelles à l'infrarouge à  $2\ 349\text{ cm}^{-1}$  et  $667\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement à l'élongation antisymétrique (ou hors phase) et la déformation de l'angle de liaison.



*Diagramme des niveaux d'énergie impliqués à la spectroscopie infrarouge, la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman. L'épaisseur des lignes indique qualitativement l'intensité des signaux de chaque transition.*



## Historique :

Cette technique a été permise par l'utilisation de la diffusion Raman, un phénomène optique découvert en 1928, par les physiciens Chandrashekhara Venkata Râman et Leonid Mandelstam (indépendamment l'un de l'autre). Cette technique a été largement diffusée dans l'industrie et la recherche avec l'apparition et la diminution des coûts des lasers. L'effet Raman cohérent est très utilisé en spectroscopie car il permet l'étude analytique d'un petit volume. Le rayon excitateur et le rayon excité peuvent avoir la même géométrie, mais doivent être temporellement incohérents.

## Principes :

La spectroscopie non destructive permet de caractériser la composition moléculaire et la structure externe d'un matériau.

On envoie un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et la lumière diffusée est analysée après avoir été recueillie par une autre lentille et envoyée dans un monochromateur permettant de mesurer son intensité grâce à un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou CPM, multicanal type CCD).

Lorsque le champ électrique d'une excitation laser interagit avec le milieu à l'étude il se produit un transfert d'énergie du champ vers la molécule et un moment dipolaire  $P$  est induit :

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité,  $E_0$  l'amplitude de vibration du champ et  $\nu_0$  la fréquence du laser. Si l'on considère de faibles déplacements nucléaires( $q$ ), il est possible de développer la polarisabilité en série de Taylor autour de la position d'équilibre et on peut ainsi redéfinir le moment dipolaire par :

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_p)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_p)t)]$$

où  $q_0$  est la position d'équilibre et  $\nu_p$  la fréquence de vibration du phonon. Le premier terme représente la diffusion Rayleigh (le dipôle oscille à la même fréquence que le laser) tandis que le second et le troisième terme représentent la diffusion Raman anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu_p$ ) et Stokes ( $\nu_0 - \nu_p$ ) lorsqu'il y a respectivement absorption et émission d'un phonon.

Plusieurs géométries de diffusion sont possibles. On collecte en général la lumière diffusée soit à  $180^\circ$ , soit à  $90^\circ$ . On peut également faire varier la polarisation des faisceaux incidents et diffusés.

La microspectroscopie Raman ou micro-Raman est une technique de mesure en microscopie : en focalisant le faisceau laser sur une petite partie du milieu, on peut sonder les propriétés de ce milieu sur un volume de quelques  $\mu\text{m}^3$ , par exemple utilisée pour analyser la formation et l'évolution de microfissures dans le domaine du nucléaire.

### **Modes de vibration (phonon) :**

Une application de la spectroscopie Raman est la mesure des fréquences de vibration d'un réseau cristallin ou d'une molécule (phonons). Les modes de vibration qu'il est possible de mesurer par spectroscopie Raman sont :

- les modes de vibration dont le vecteur d'onde est quasi nul (ou la longueur d'onde quasi infinie). Ceci est imposé par la conservation de la quantité de mouvement dans le processus de diffusion. Dans les solides, on ne peut donc avoir accès qu'au centre de la première zone de Brillouin ;
- les modes de vibration qui provoquent une variation de la polarisabilité du milieu. Ces modes de vibration sont dits « actifs ».

De plus, parmi les modes actifs, certains ne sont détectables que dans une géométrie de diffusion donnée. Une analyse des symétries du cristal ou de la molécule permet de prédire quels modes de vibration seront détectables.

(\*) [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_Raman](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_Raman)

### ***B- Microscope à force atomique (\*) :***

Le microscope à force atomique (AFM pour atomic force microscope) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Inventé en 1985, par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber, ce type de microscopie repose essentiellement sur l'analyse d'un objet point par point au moyen d'un balayage via une sonde locale, assimilable à une pointe effilée. Ce mode d'observation permet alors, de réaliser la cartographie locale des grandeurs physiques caractéristiques de l'objet sondé (force, capacité, intensité de rayonnement, courant...), mais également de travailler dans des environnements particuliers tels que les milieux sous vide, liquides ou ambiants.

### **Principe de fonctionnement :**

La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de côtés et de mesurer des forces de l'ordre du nanonewton.

Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique.

L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. Capable de définir la topographie de surface, l'AFM est dans ce cas assimilable à un profilomètre.

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux qui sont :

- le mode contact ;
- le mode contact intermittent ou mode Tapping ;
- le mode non contact.

Les différents types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. C'est la raison pour laquelle, en fonction de ces trois modes découlent différents types de mesures et ainsi différentes applications.

Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.

Le mode Tapping, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

Le mode modulation de fréquence a été initialement utilisé avec en moyenne des forces attractives, avec des exemples de résolution atomique. Plus délicat à gérer, il permet contrairement au mode modulation d'amplitude de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives. Il est essentiellement utilisé sous vide. La rétroaction s'effectue soit sur la déviation soit sur la fréquence de résonance..

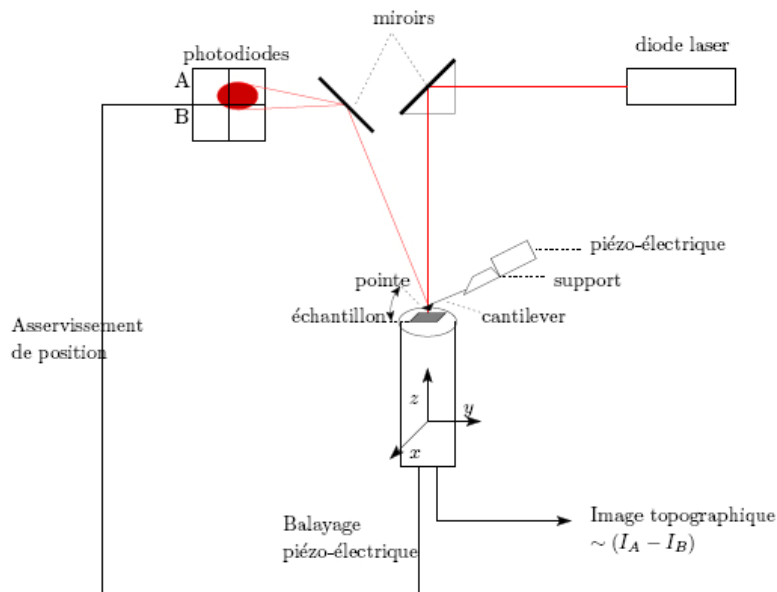
### **Mesure de la déviation du levier :**

Il existe plusieurs façons de mesurer la déviation du levier. La plus courante, et de loin, est la mesure via réflexion d'un laser. La pointe est alors montée sur un levier réfléchissant. Un rayon laser se réfléchit sur le levier. Si le rayon laser dévie, c'est que le levier s'est infléchi (dans un sens ou dans l'autre), et donc est révélateur des forces d'interactions entre la pointe et la surface. La mesure de la déviation de la pointe passe donc par celle de la position du faisceau laser réfléchi, ce qui s'effectue au moyen d'un quadrant de photodiodes - c'est-à-dire une photodiode circulaire divisée en quatre parts égales, selon deux diamètres.

Quand le faisceau n'est pas dévié, il frappe au centre du quadrant, et donc illumine également les 4 photodiodes. Si le faisceau laser vient à être dévié vers le haut, les deux photodiodes du haut recevront plus de lumière que celles du bas, et il apparaît donc une différence de tension. C'est cette différence de tension que l'on utilise pour la rétroaction.

D'autres moyens de mesure de déviation du levier comprennent une mesure de capacité, un STM qui détecte la position du levier, etc.

L'intérêt de la mesure par laser est essentiellement la facilité de mise en œuvre, mais elle permet aussi d'accéder à une mesure secondaire qui est celle de la friction. En effet, la pointe balaie la surface à une certaine vitesse ; à partir du moment où elle est en contact, ceci génère des frottements, et donc infléchit le levier autour de son axe. Cette déviation implique une différence de tension non plus entre le haut et le bas du quadrant, mais entre la droite et la gauche. On peut ainsi avoir accès aux forces de frottement existant entre la pointe et la surface, et donc de façon qualitative à la nature chimique de la surface.



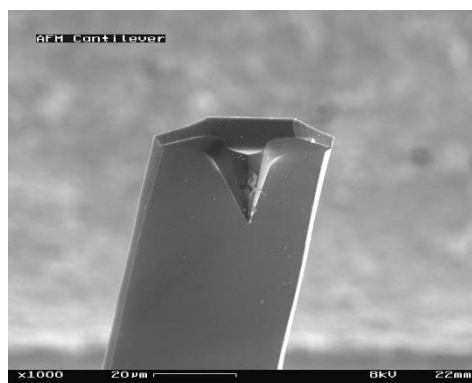
*Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.*

### **Pouvoir de résolution :**

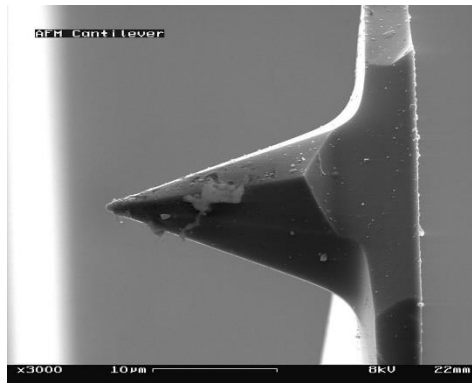
Le pouvoir de résolution de l'appareil correspond essentiellement à la dimension de l'apex de la pointe (le rayon de courbure). Mis à part le mode non-contact, dont on a déjà souligné la difficulté de mise en pratique, l'AFM utilise des forces répulsives, c'est-à-dire du contact. Il en résulte que les pointes trop fines s'usent rapidement - sans compter la détérioration de la surface. C'est là tout l'intérêt du mode tapping : puisque le contact est intermittent, les pointes s'usent moins vite, et on peut donc utiliser des pointes très fines (de l'ordre d'une dizaine de nm).

La résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, mais la résolution verticale est par contre de l'ordre de l'angström : on peut aisément visualiser des marches atomiques sur une surface propre.

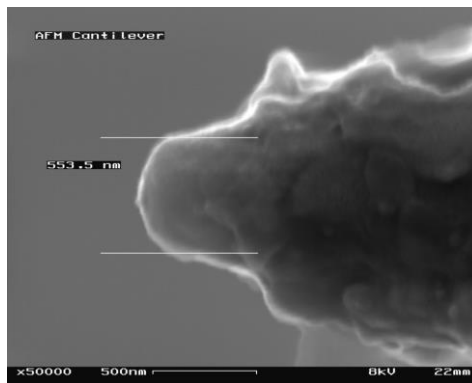
Enfin, la surface visualisable dépend de la céramique piézoélectrique utilisée, et peut aller de 100 nanomètres carrés à environ 150 micromètres carrés.



*Vue au microscope électronique d'une pointe de microscope AFM, grossie 1000x.*



*Vue au microscope électronique d'une pointe de microscope AFM, grossie 3000x.*



*Vue au microscope électronique d'une pointe de microscope AFM, grossie 50000x.*

(\*) [https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope\\_%C3%A0\\_force\\_atomique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope_%C3%A0_force_atomique)