



**Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
Namur
Faculté des Sciences**

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Surface

Rue de Bruxelles, 61

B-5000 Namur

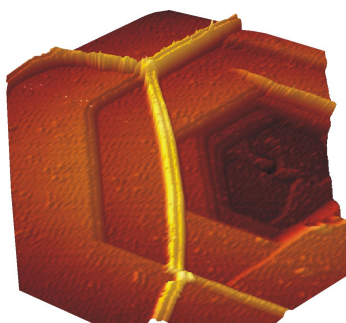
Tel: +32 (0)81 72 4706

Fax: +32 (0)81 72 4718

Email: paul.thiry@fundp.ac.be

Site Web: www.fundp.ac.be/sciences/physique/lasmos/index.html

**Etude de surfaces de graphite et de nanotubes de
carbone, par microscopie à force atomique et par
microscopie et spectroscopie à effet tunnel**



Composition du Jury :

Prof. F. Thibaudau

Dr. A. Volodin

Prof. J.-J. Pireaux

Prof. J.-P. Vigneron

Prof. P. A. Thiry (promoteur)

Dissertation présentée par
Priscilla Simonis
en vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

2003

© Presses universitaires de Namur & P. Simonis
Rempart de la Vierge, 8
B - 5000 Namur (Belgique)

Tous droits de reproduction, traduction, adaptation, même partielle,
y compris les microfilms et les supports informatiques, réservés pour tous pays.

Imprimé en Belgique

ISBN: 2-87037-419-4
Dépôt légal: D/2004/1881/17

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
Faculté des Sciences
rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgium

**Etude de surfaces de graphite et de nanotubes de carbone, par
microscopie à force atomique et par microscopie et
spectroscopie à effet tunnel**
par Priscilla Simonis

Résumé :

Dans cette thèse, nous avons étudié plusieurs structures carbonées par microscopie et spectroscopie à effet tunnel et microscopie à force atomique à l'air et à température ambiante. La première section concerne l'étude du graphite HOPG, utilisé comme substrat au cours de nos mesures. Nous montrons et expliquons la résolution atomique sur le graphite puis l'étudions par spectroscopie à effet tunnel. Les courbes sont ensuite comparées avec la densité d'états calculée du graphite.

Une figure de Moiré est aussi analysée en détail. Elle est obtenue par la rotation d'un feuillet graphitique dans l'empilement ABAB. La résolution atomique est obtenue à la fois sur la superstructure et sur la couche supérieure du graphite. Une analyse théorique est effectuée et permet d'attribuer les zones de densité d'états différentes dans l'image STM à des empilement graphitiques variés. Une étude de l'influence de la variation de la tension de polarisation sur l'image STM est aussi effectuée. Elle révèle qu'à très faible tension, l'interaction entre la pointe et l'échantillon est prépondérante. Elle donne lieu à une structure d'ordre six dans les images STM, témoin de la différence de compressibilités entre les empilements stables et intermédiaires.

Un joint entre deux grains graphitiques a aussi été mesuré en détail. La résolution atomique présente une superstructure comprenant des cercles de plus haute densité d'états disposés de manière périodique. Plusieurs modèles théoriques sont élaborés de manière à rendre compte de l'image expérimentale. Les deux premiers prennent en considération des défauts de Stone-Wales dans le réseau hexagonal non déformé. Le troisième modélise un joint entre deux grains d'orientations différentes grâce à l'adjonction de pentagones et heptagones. Pour chaque structure, une image STM théorique est calculée et comparée aux mesures expérimentales. Ils montrent que la signature STM des pentagones est un cercle de plus haute densité d'états et indiquent la probable présence de pentagones le long de la ligne formant la jonction entre les grains graphitiques. Le dernier modèle reproduit assez fidèlement l'image mesurée.

Le chapitre suivant présente les résultats obtenus par microscopie à force atomique et microscopie électronique (SEM) sur des nanotubes de carbone multifeuillets hélicoïdaux. Nous expliquons d'abord la méthode de préparation des substrats. Ensuite, nous analysons un nanotube hélicoïdal de très faible pas par microscopie électronique. Cette technique nous permet de mesurer l'hélice. Ensuite, le même nanotube est observé par microscopie à force atomique. Une image à trois dimension de l'hélice est réalisée et comparée avec les mesures SEM. On remarque que la hauteur de l'hélice ne correspond pas à son diamètre. Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer cela. Nous en concluons que c'est la contamination dans la chambre du microscope électronique qui est à l'origine de cette différence. Des mesures de modulation de force ainsi qu'une tentative de microscopie à effet tunnel sur un nanotube hélicoïdal sont aussi présentées.

Enfin, des nanotubes monofeuillets ont été observés par microscopie et spectroscopie à effet tunnel. La résolution atomique a été obtenue sur plusieurs tubules différents et leur indices (m,n) déterminés. De plus, la résolution atomique sur la totalité des tubules formant une corde a été réalisée. Elle prouve qu'à l'intérieur d'une même corde, la chiralité des tubes varie. Nous avons continué cette recherche par l'étude de l'extrémité d'un nanotube monofeuillet. La résolution atomique a aussi été réalisée. Elle montre une capsule de type hémisphérique. Deux pentagones formant la capsule ont également été mis à jour. Enfin, des mesures de spectroscopie à effet tunnel réalisées sur une corde de nanotube résolue atomiquement sont discutées.

Dissertation doctorale en Sciences
mai 2003

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Surface
Promoteur : Prof. P. A. Thiry

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
Faculté des Sciences
rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgium

Study of graphite surfaces and carbon nanotubes by atomic force microscopy and by scanning tunneling microscopy and spectroscopy.
by Priscilla Simonis

Abstract :

In this thesis, we present the results of our Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy investigations on a series of carbon nanostructures. This work has been done at room temperature and in air.

In the first section, we focus on the analysis of HOPG graphite, as used as substrate in our measurements. We compare the observed atomic resolution on graphite, and the measured STS spectra to corresponding theoretically predicted properties. More specifically, we concentrate on the detailed study of a Moiré pattern, in terms of the result of the rotation of a graphene sheet in the ABAB layer stacking. The atomic resolution is obtained simultaneously on the superstructure and on the topmost graphite layer. A theoretical analysis is carried out in order to attribute the variety of contrasts of the STM image to different graphite stacking orders. A study of the influence of the applied tension reveals that at very low tension, the interaction between the tip and the sample is predominant. The interaction is responsible for a six order structure in the STM image, showing the difference in compressibility among the stable and intermediary stacking orders. Atomic resolution on a boundary between two graphitic grains reveals the presence of a superstructure consisting of a series of rings arranged periodically and that correspond to regions of increased density of states. A number of models are proposed to account for the observed features of the images. To that end, the STM images of the proposed models have been calculated and favorably compared to the experimental measurements.

The next chapter is devoted to the presentation of the study of helicoidal multiwalled nanotube by Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). After a meticulous explanation of the preparation of the silicon substrates, we perform a SEM study of a helicoidal nanotube that presents a very low pitch. This technique allows us to measure the helix parameters, *i.e.* pitch angle, height and diameter. A three dimensional AFM image of the same system is subsequently recorded and compared with the SEM measurements. We notice that the height of the helix is not equal to its diameter. We considered several hypotheses to account for that fact and conclude that the contamination of the SEM chamber plays a significant role in this difference. We close this chapter with some results of modulation force and STM measurements on the helicoidal nanotube.

In the last chapter, single-walled carbon nanotubes are observed by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. Thanks to the achieved atomic resolution on several nanotubes, we are able to accurately determine their indices (m,n). Furthermore, we obtain atomic resolution on all the nanotubes at the surface of a rope, therefore giving clear indication that the chirality is usually not constant throughout the rope. In the next part, we focus on the study of a single-walled nanotube end, on which atomic resolution images are presented. Our findings show that the end is made up of a hemispherical capsule, as confirmed by the identification of two pentagons. Finally, the electronic properties of the atomically resolved nanotubes are investigated via scanning tunnelling spectroscopy.

PhD thesis in Sciences
May 2003
Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Surface
Advisor : Prof. P. A. Thiry

*A Vinciane et Matthieu,
A Gauthier pour la vie*