

Exposé des activités de Recherches

A Réaction catalytique des hydrocarbures : Etudes chimiques et physiques (XPS, EXAFS, XAS)

A1 Mécanismes acides des réactions d'hydrocarbures

Ce travail correspond à une thèse de Docteur-Ingénieur soutenue le 13/11/1980. Les objectifs de ce travail étaient de déterminer les mécanismes d'isomérisation et de dégradation (cracking, oligomérisation) sur un catalyseur superacide solide, le pentafluorure d'antimoine inséré dans le graphite $\text{SbF}_5 \text{C}_{6.5}$ susceptible d'être utilisé pour le réformage des hydrocarbures pour produire des coupes à haut indice d'octane. La superacidité très grande de ce composé d'intercalation permet de former à basse température ($-30^\circ\text{C} \leq T \leq +25^\circ\text{C}$) les ions carboniums intermédiaires réactionnels de la catalyse acide. Nous avons pu élucider les mécanismes d'isomérisation de squelette et de dégradation de ces hydrocarbures par l'utilisation du marquage isotopique au carbone 13.

Les principaux résultats obtenus ont été

- *La mise en évidence et le classement des mécanismes d'isomérisation:*

migration d'éthyle > migration de méthyle >> migration d'isopropyle >> autres migrations.

La vitesse de migration d'éthyle par réarrangement du méthyl-3 pentane 2C^{13} en méthyl-3 pentane 3C^{13} ne peut être mise en évidence que par marquage au carbone 13. Le passage par un intermédiaire de type cyclopropane protonné permet d'expliquer la grande vitesse de la migration d'isopropyle, par rapport à toutes les autres réactions de migration nécessitant l'activation d'un carbone primaire.

- *L'élucidation du mécanisme de dégradation acide des hexanes.* Il est largement indirect comme indiqué par la redistribution en nombre et en position de la marque isotopique. La dégradation est une réaction indésirable car elle conduit à des produits de bas poids moléculaire. Nous avons mis en évidence la réaction d'initiation du processus par β -scission de l'ion secondaire 2-méthylpenténium-4 et la formation initiale de propane. Puis, utilisant le méthyl-3 pentane $1,5 \text{C}^{13}$ doublement marqué, comme réactif de départ, nous avons pu expliquer la distribution isotopique de l'ensemble des produits formés par des processus d'alkylation-réarrangement de squelette-dégradation. L'isobutane et l'isopentane sont alors les produits largement majoritaires.

A2 Mécanismes des réactions d'hydrocarbures sur intermétalliques à base de palladium.

Ce travail a débuté en 1982 en collaboration avec G. Krill du Laboratoire de Magnétisme et de Structure Electronique des Solides (LMSES) de Strasbourg. Il s'est poursuivi à partir de 1983 dans le cadre d'une ATP intitulée : "Elaboration, caractérisation et étude de nouveaux catalyseurs métalliques (massifs et petites particules) du type métaux de transition et terres rares".

Les objectifs de ce travail étaient de mettre en évidence les modifications des propriétés catalytiques du palladium dans des composés intermétalliques TRPd_3 (TR = terre rare légère comme La, Ce, Pr, Nd, Sm). L'existence de fluctuations de valence pour certains de ces composés (Ce), induisant une forte densité d'états au niveau de Fermi, permettait d'espérer une forte activité catalytique intrinsèque.

Les études de surface par XPS ont rapidement révélé que la surface de l'alliage était fortement perturbée par oxydation partielle des terres rares. Cette tendance diminue lorsque la couche f se remplit. Le système catalytique devient alors une dispersion de particules métalliques sur un support d'oxyde de terre rare dont l'état de réduction peut être partiel (cas de l'oxyde de cérium). Dans ce schéma global, des modifications significatives de la sélectivité du palladium ont pu être mises en évidence.

A3 Mécanismes des réactions d'hydrocarbures saturés sur catalyseurs au palladium.

Parallèlement à l'étude des propriétés catalytiques des composés intermétalliques du palladium, nous avons étudié la réactivité et la sélectivité vis à vis des réactions d'hydrocarbures de Pd/ Al₂O₃. Notre laboratoire avait mis en évidence les principaux mécanismes de réforming sur ce métal, mais peu de travaux avaient alors été réalisés de façon systématique sur ce métal.

Nous avons étudié l'effet de la température de calcination, du sel précurseur et de la taille des particules. La réactivité est de plus d'un ordre de grandeur supérieure avec un précurseur chloré (Pd(NH₃)₄Cl₂) plutôt qu'avec un précurseur nitrate Pd(NO₃)₂ pour des tailles moyennes de particules semblables (~5 nm). Ces résultats nous ont conduit à postuler une réactivité interfaciale particulière en présence de chlore.

Concernant les mécanismes, l'utilisation de la technique du traçage isotopique au carbone 13 nous a permis d'expliquer la spécificité du palladium par la formation initiale d'espèces σ - σ alkyles, suivies par la formation

- de complexes 1,2 π - 5 σ pour la déshydrocyclisation, l'isomérisation suivant un mécanisme cyclique et l'hydrogénolyse des cycles.
- de complexes 1,2 π - 6 σ pour l'aromatization.
- d'espèces métallacyclobutanes et métallacyclopentanes pour l'hydrocracking (essentiellement la déméthylation) et l'isomérisation suivant un mécanisme par déplacement de liaison.

C'est ainsi que la formation d'espèces métallacyclobutanes et métallacyclopentanes uniquement sur les carbones secondaires et primaires rend compte de la distribution des produits d'hydrocracking et d'isomérisation suivant un déplacement de liaison.

De même nous avons pu rendre compte de la distribution identique des produits de l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et de l'isomérisation des hexanes par cyclisation, simplement en considérant la formation sélective d'une liaison σ Pd-C sur les carbones secondaires du cycle (Figure 1).

Figure 1 : Mécanisme d'isomérisation du methyl-2-pentane 2¹³C et mécanisme général d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et d'isomérisation des hexanes suivant un mécanisme cyclique (d'après P14)



La diminution de la taille moyenne conduit à une augmentation de l'isomérisation par mécanisme cyclique. Cet effet est identique au platine, quoique de moindre ampleur. Nous avons expliqué cette modification de sélectivité du palladium induite par la taille par la stabilisation de complexes moins déshydrogénés sur les sites de basse coordination du palladium.

B) Nouveaux matériaux catalytiques

B1) Interaction entre une terre rare en tant que support ou promoteur et un métal de transition étudiée par spectroscopies d'électrons (photoémission et absorption X). Relations avec les propriétés catalytiques de ces solides.

L'étude entreprise sur les intermétalliques à base de terre rare et de métaux de transition nous a rapidement conduit à aborder l'étude de l'interaction entre un métal de transition (Pd, Pt, Rh) et une terre rare sur des catalyseurs supportés. Ces systèmes catalytiques sont étudiés pour deux applications importantes: la catalyse d'épuration des gazs d'échappement automobile et la formation d'alcools lourds ($\geq C_2$) par le gaz de synthèse $CO + H_2$. La terre rare a été envisagée soit comme support du catalyseur, sous forme d'oxyde CeO_2 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 , etc... soit sous forme de promoteur (La, Ce) de catalyseurs Pd/ Al_2O_3 . Parallèlement aux études de réactivité catalytique, nous avons été amenés à développer les études par photoémission X au niveau de coeur 3d des terres rares et du métal de transition et de photoabsorption X au seuil L_{III} du cérium (stage post-doctoral au LURE à Orsay) pour rendre compte de l'interaction entre la terre rare et le métal de transition.

B1-a) Niveaux de coeur 3d et seuil d'absorption L_{III} du cérium: interprétations des structures en fonction de l'état d'oxydation du cérium.

Les spectroscopies de photoémission X (XPS) des niveaux de coeur 3d et de photoabsorption du seuil L_{III} (XAS) du cérium se sont avérées être des techniques très sensibles à l'état d'oxydation du cérium (III ou IV). Elles sont complémentaires, l'une étant sensible à la surface (XPS) et l'autre au volume (XAS). Elles ont été mises en oeuvre en contrôlant le milieu réactionnel. Cependant la présence de nombreuses structures à l'état final, liées à l'interaction d'électrons f localisés avec le trou de coeur créé par le processus d'émission électronique (effet d'état final), ainsi qu'une hybridation partielle de caractère f des électrons de valence O 2p expliquant le caractère partiellement covalent de la liaison entre le cérium et l'oxygène (effet d'état initial), compliquaient singulièrement l'interprétation de ces spectroscopies. Pour pouvoir obtenir des informations plus quantitatives, il a donc fallu:

- 1) assigner de façon correcte les différentes structures mises en jeu, une controverse existant à l'époque sur ces assignations.
- 2) développer une méthode d'analyse quantitative.
- 3) contrôler les effets induits par l'irradiation des rayons X et des électrons photoémis.

1) L'assignation quantitative des différentes structures intervenant dans le niveau de coeur 3d du cérium a été obtenue par un modèle d'impuretés d'Anderson. Ces travaux ont été menés en collaboration avec J.C. Parlebas (IPCMS-GEMME, Strasbourg) et A. Kotani (Université d'Osaka, Japon). L'énergie de liaison et l'intensité des états finaux $CeIV\ 4f^0 - O2p^6$ (u''' , v'''); $CeIV\ 4f^1 - O2p^5$ (u'' , v''); $CeIV\ 4f^2 - O2p^4$ (u , v); $CeIII\ 4f^1 - O2p^6$ (u' , v') et $CeIII\ 4f^2 - O2p^5$ (u_0 , v_0) ont été déterminées (Figure 2). Les spectres comportent alors avec le couplage spin-orbite 6 et 4 structures suivant l'état d'oxydation IV et III, respectivement.

Avec cette interprétation, nous avons pu suivre les modifications du spectre Ce 3d lors de réductions successives par l'hydrogène jusqu'à 900°C (Figure 3). Elles ont été étendues au seuil L_{III} d'absorption du cérium. Alors que le seuil L_{III} de $Ce(OH)_3$ conduit à une raie blanche intense, le seuil L_{III} de CeO_2 possède plusieurs contributions d'états finaux qui se retrouvent pour tous les 2) Nous avons alors développé, en collaboration avec J. Majerus et M. Roméo, des logiciels d'analyse quantitative permettant d'extraire l'état d'oxydation du cérium. En particulier nous avons pris en compte au niveau 3d-XPS du fond de diffusion inélastique, important pour ces énergies cinétiques, par une expression de type Sigmund-Tougaard. Nous sommes parvenus alors à une précision estimée à 5% dans l'extraction de l'état d'oxydation du cérium.

Figure 2 : Energie de liaison et intensités calculées des contributions 3d- CeO_2 (trait plein) et Ce_2O_3 (trait pointillé). Pas de couplage spin-orbite (d'après P7)

Figure 3 : Une séquence XPS 3d-Ce de réduction de la cérine par H_2 de 25 à 900°C (d'après P7)

B1-b) Interaction dans des catalyseurs de type métal de transition déposé sur oxyde de terre rare: Corrélation avec les propriétés catalytiques.

Ces études ont initialement concerné le système Pd/CeO₂. Elles ont ensuite été étendues à d'autres oxydes de terre rare (La₂O₃, PrO_x, Nd₂O₃, Sm₂O₃, TbO_x) et d'autres métaux de transition (Pt, Rh). Elles ont été conduites sur des oxydes de surfaces spécifiques variables ($5 < S < 130 \text{ m}^2/\text{g}$).

Nous avons mis en évidence **une réductibilité accrue de la cérine en présence du métal de transition** dès 200°C. La cérine seule étant connue pour être difficilement réductible, ceci nous a conduit à postuler une activation de la réduction par l'hydrogène chimisorbé formé à la surface du métal de transition et diffusant sur le support. Cette réductibilité importante a été confirmée par des mesures de réduction et d'oxydation programmées en température et de chimisorption de l'hydrogène (en collaboration avec J. Barrault, Laboratoire de Catalyse Organique, Poitiers).

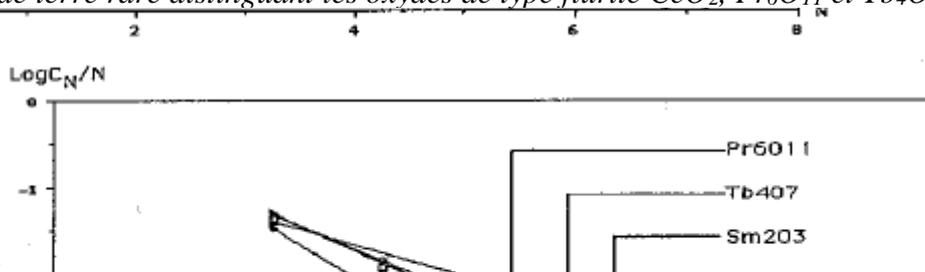
Ces travaux ont ensuite été étendus à d'autres terres rares comme supports. La réduction des oxydes Pr₆O₁₁ et Tb₄O₇ en oxyde à l'état d'oxydation III est effective en présence du métal de transition. Les autres oxydes, de type R₂O₃, ne sont pas réduits. Nous avons alors classé ces oxydes de terre rare en trois catégories selon leur capacité à produire des vacances anioniques:

- Les oxydes irréductibles de type R₂O₃
- Les oxydes Pr₆O₁₁ et Tb₄O₇ à vacances anioniques intrinsèques, due au caractère non-stoechiométrique de l'oxyde.
- L'oxyde CeO₂ à vacances anioniques extrinsèques, où les vacances sont créées par le processus de réduction.

Nous avons ensuite appliqué ce concept à la catalyse de formation d'alcools lourds à partir du gaz de synthèse CO + H₂ (coll. Pr. A. Kiennemann du Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de Strasbourg), le mécanisme de cette synthèse postulant une dissociation accélérée du monoxyde de carbone sur un site constitué par le métal de transition et une vacance anionique à l'interface. **Avec le palladium comme avec le platine, qui pourtant est connu pour ne pas dissocier seul le monoxyde de carbone, nous avons obtenu une corrélation entre la croissance de chaîne, mesurée à partir de la pente de la distribution de Anderson-Schulz-Flory et la probabilité d'existence de vacances anioniques** (Figure 4). Dans le cas de CeO₂, la distribution d'alcools lourds dépend fortement de la surface spécifique de l'oxyde. Nous avons montré par XPS et XAS que la réductibilité de l'oxyde était augmentée à haute surface spécifique.

Nous avons également observé une rétention importante de chlore, lorsque le sel précurseur du métal de transition est un chlorure. Nous avons mis en évidence dans certains cas des oxychlorures de terre rare, tels que PrOCl et TbOCl.

Figure 4: Distribution de Anderson-Schulz-Flory ($\ln C_N/N$) d'alcools lourds de catalyseurs Pd/oxydes de terre rare distinguant les oxydes de type fluorite CeO₂, Pr₆O₁₁ et Tb₄O₇ (P10).



B1-c) Promotion de catalyseurs Pd/Al₂O₃ par une terre rare (La, Ce) : corrélation entre la nature des interactions et les propriétés catalytiques.

La promotion de catalyseurs Pd/Al₂O₃ par du cérium ou du lanthane a fait l'objet de la thèse de K. Kili. L'effet sur l'activité catalytique du mode d'imprégnation, de la température d'activation (calcination), de la nature et de la concentration du cation de terre rare ont été étudiés.

Les principaux résultats sont:

- Quelle que soit la réaction d'hydrocarbure considérée, l'activité catalytique augmente considérablement en présence de cérium dans un domaine de calcination compris entre 200 et 450°C. Cet effet vaut lorsque le sel de précurseur de palladium est un chlorure tel que Pd(NH₃)₄Cl₂. L'activité chute considérablement par contre si le sel précurseur est un nitrate Pd(NO₃)₂. Cet effet du chlore a pu être quantifié par XPS. L'oxychlorure de cérium a été mis en évidence par diffraction des rayons X et par microdiffraction. Un complexe chloré ou oxychloré du palladium, attestée par une contribution à 338-338.5 eV du spectre 3d-XPS du palladium se forme après remise à l'air du catalyseur. Nous avons obtenu une corrélation directe entre l'activité catalytique et l'intensité de ce complexe. Nous avons alors postulé que *les sites à l'interface du palladium et du support étaient fortement activés par la présence de chlore. Celui-ci joue le rôle d'un pont à l'interface et induit un caractère électrodéficient au palladium.*

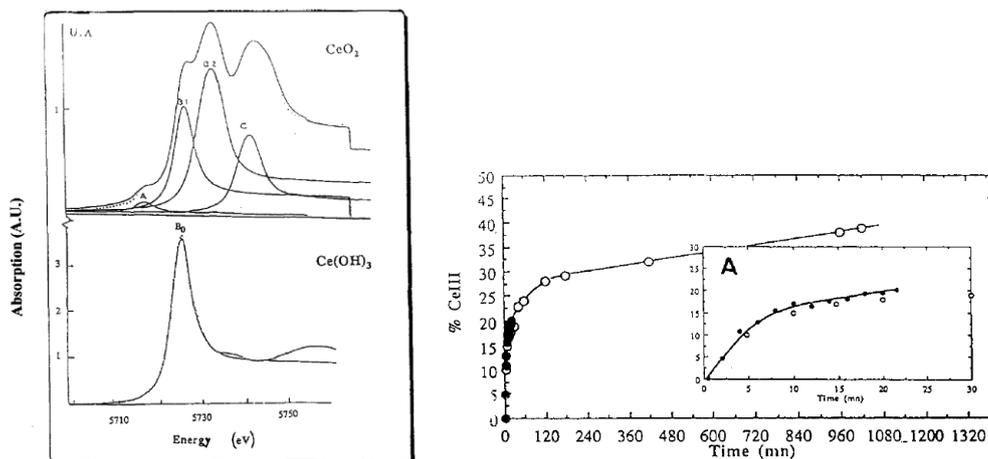
- L'examen de la sélectivité par marquage isotopique au carbone 13 indique que le palladium reste le site actif principal. Par ailleurs l'interaction privilégiée du palladium à l'interface avec le support conduit à une augmentation significative de la sélectivité en isomérisation du méthyl 2-pentane. Elle a pu être expliquée par le caractère partiellement électrodéficient du palladium, qui induit une stabilisation d'espèces intermédiaires moins déshydrogénées (intermédiaires 1,2 π-5σ).

B1-d) Réductibilité de la cérine : effets de la surface spécifique et de la présence d'un métal de transition

Figure 5 : A) Spectres Ce L_{III} de CeO₂ et Ce(OH)₃ ; B) Cinétique de la réduction de la cérine haute surface spécifique. Cercles pleins : XAS Ce L_{III} ; Cercles vides : Chimisorption de N₂O (d'après P18)

A

B



Les études précédentes avaient mis en évidence l'importance de la surface spécifique sur les propriétés catalytiques de la cérine. Nous avons donc entrepris l'étude par XPS et XAS de la réductibilité de la cérine seule sur une large gamme de surfaces spécifiques (8 à 130 m²/g). Ce travail a été mené dans le cadre d'un contrat MRES "Nouveaux matériaux catalytiques à base de terres rares" en collaboration avec Rhone-Poulenc, Centre de Recherches d'Aubervilliers (G.N. Sauvion, E. Quéméré et O. Touret), l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne (G. A. Martin, V. Perrichon) et le Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen (J. Lamothe, J.C. Lavalley).

Par XPS nous avons pu montrer que la réduction commence dès 200°C et qu'elle est toujours plus importante sur la cérine de haute surface spécifique.

Ces résultats suggéraient également qu'après une réduction de surface rapide, suivait un étape de réduction du volume extrêmement lente. Nous avons donc entrepris l'étude complète de la cinétique de réduction de la cérine par absorption au seuil L_{III} du cérium, utilisant le dispositif d'acquisition rapide EXAFS III mis au point au LURE avec C. Prieto, P. Parent, P. Lagarde et H. Dexpert. Nous avons complété ces cinétiques par des mesures de chimisorption du N₂O (en collaboration avec S. Boujana et A. Kiennemann) et par des études thermogravimétriques (Figure 5). Ces études complémentaires nous ont également permis de vérifier la cohérence de notre méthode de détermination quantitative de l'état d'oxydation du cérium à partir du seuil d'absorption L_{III}.

Nous avons modélisé la cinétique de réduction en quatre étapes successives (Figure 6):

- ***Chimisorption de l'hydrogène.***
- ***Formation d'une vacance anionique et réduction concomittante des cations cérium.***
- ***Désorption d'eau.***
- ***Diffusion dans le volume.***

La réduction complète de la surface de la cérine conduit à un taux de réduction global en bon accord avec les calculs de Johnson et Mooi. Nous avons pu confirmer que la vitesse de diffusion dans le volume était extrêmement lente par rapport à la réduction de surface, ce qui nous a permis de déterminer indépendamment les paramètres cinétiques pour ces deux processus. Nous avons postulé que la chimisorption de l'hydrogène constituait l'étape lente de la réduction de la surface.

Figure 6 : Un modèle de réduction de la cérine catalysée par un métal de transition (d'après P18)

L'adjonction de rhodium à la cérine conduit à une réduction de surface immédiate.
Nous l'avons interprétée par la dissociation de l'hydrogène sur le rhodium, suivie d'une migration rapide sur le support.

Nous avons également étudié la réoxydation en présence ou non du rhodium et de platine. En l'absence de rhodium, la cérine est immédiatement réoxydée, comme cela est prévu par la littérature. ***Par contre, en présence de rhodium, la réoxydation de la cérine n'est pas immédiate. Elle s'effectue avec une certaine activation qui dépend de la nature du métal.*** Ce résultat surprenant et important pour la catalyse de dépollution a été interprété à partir du modèle de Sanchez et Gasquez. Ce modèle stipule que le métal occupe à l'état atomique des vacances anioniques du support réduit. L'oxydation du rhodium ou du platine plus lente que l'oxydation de la cérine dans nos conditions expérimentales implique que le métal ne libère les vacances anioniques qu'avec une vitesse finie.

B2) Apport de la spectroscopie EXAFS à la compréhension de la dynamique de particules métalliques supportées.

B2-a) Genèse de particules métalliques supportées (col H. Dexpert, LURE, Orsay et J.P. Bournonville, IFP, Rueil-Malmaison).

Dans le cadre de notre stage post-doctoral effectué au LURE, nous avons étudié la cinétique de formation de particules métalliques supportées par spectroscopie EXAFS. De nombreux catalyseurs mettent en oeuvre des particules métalliques dispersées sur un support de haute surface spécifique. Il est alors essentiel d'obtenir la dispersion la plus fine possible de ces particules, pour augmenter l'activité catalytique et diminuer le prix de revient de ces matériaux. L'obtention d'une dispersion optimum passe par la compréhension des processus mis en jeu lors de la formation de ces particules. La spectroscopie EXAFS est une technique bien adaptée à ce type d'étude, d'une part parce que les processus cinétiques peuvent être suivis in situ et d'autre part parce que l'on peut sonder la structure locale autour de l'atome métallique dans ces systèmes très divisés. Nous avons étudié le catalyseur le plus simple Pt/ γ -Al₂O₃. Il est obtenu par 1) imprégnation aqueuse de la surface par le complexe chloré PtCl₆²⁻ suivie de 2) formation de particules de platine lors d'une réduction isotherme (180°C) sous hydrogène. Ce catalyseur conduit à une très bonne dispersion du platine (chimisorption H/Pt = 1.4).

Nous avons mis en évidence la coordination initiale du platine avec le chlore et avec l'oxygène provenant de la liaison du complexe initial avec le support, et finalement avec le platine au cours de la formation de particules métalliques. ***Nous avons alors proposé un processus en trois étapes:***

- ***Une progressive dépopulation de ligands conduisant à un complexe hautement instable.***
- ***Une diffusion atomique d'atomes de platine sur la surface. Cette étape très rapide conduit à la formation de particules.***
- ***Une agglomération de ces particules.***

L'interaction forte avec le support, notamment avec le chlore, empêche cependant ces particules de migrer rapidement, ce qui conduit à la bonne dispersion des particules métalliques et à une taille finale faible. Au contraire, en l'absence de chlore, la faible interaction avec le support conduit à une agglomération rapide et une taille finale grande.

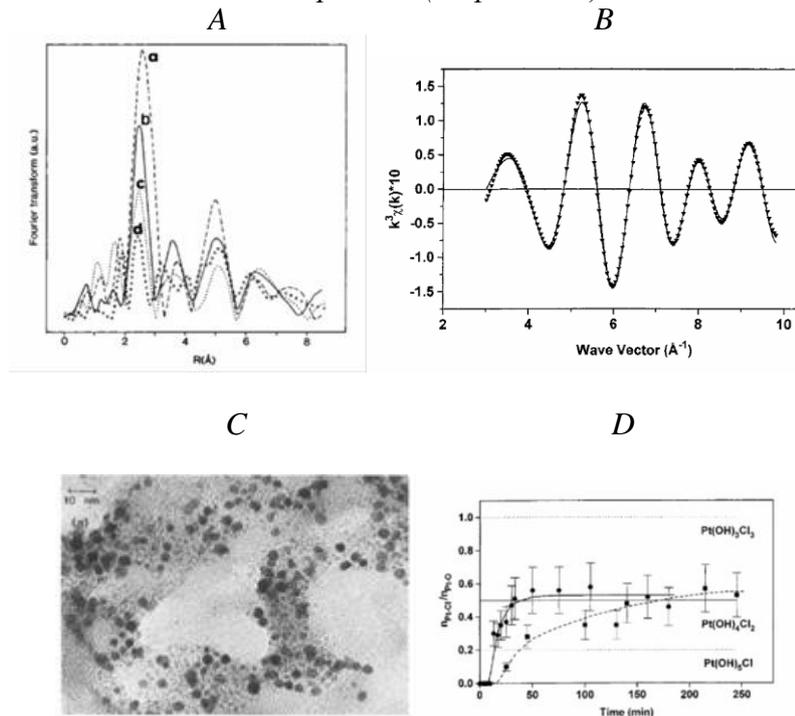
B2-b) Redispersion et frittage de catalyseurs au platine

La redispersion de catalyseurs Pt/Al₂O₃ frittés (taille > 10 nm), conduite sous une atmosphère complexe comprenant de l'oxygène, de la vapeur d'eau et du chlore à des températures supérieures à 520°C, conduit à redisperser l'aire métallique. C'est une opération essentielle de la catalyse de réforming qui permet d'augmenter la durée de vie de catalyseurs. Seul le processus d'agglomération (frittage) du platine étant permis thermodynamiquement, ce

n'est que par une **transformation chimique des particules frittées** que l'on peut obtenir une redispersion. C'est ce que nous avons montré dans un travail conduit en collaboration avec B. Moraweck de l'IRC et dans le cadre du PICS franco-argentin (Drs C. Apesteguia et Dr A. Borgna de Santa Fé, INCAPE, Argentine).

Nous avons mis en évidence la coordination du platine avec l'oxygène et le chlore dans ces conditions extrêmes. Nous l'avons assigné à un complexe $\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2^{2-}$ distordu qui s'étale sous forme d'une phase 2D sur le support (Figure 7).

Figure 7 : A) Distribution radiale ; B) oscillations EXAFS ; C) image TEM d'un ensemble de particules catalytiques frittée et D) évolution des coordinations relative Pt-O/Pt-Cl en cours de redispersion (d'après P23)



La présence d'eau et de chlore sont indispensables au processus de redispersion, parce qu'ils conduisent à une oxydation complète de la particule de platine et parce que la phase divisée ainsi formée est en forte interaction avec le support. Nous avons pu montrer sur des arguments thermodynamiques que ce complexe est étalé sur le support (phase 2D), plutôt que sous forme d'îlots 3D. En l'absence de chlore et de vapeur d'eau, et sous atmosphère oxydante, nous avons pu montrer une oxydation de la particule de type cerise, le coeur de la particule métallique étant entouré d'un oxyde distordu de type PtO_2 . L'équilibre phase 2D \leftrightarrow phase 3D est alors fortement déplacé vers la droite et les particules s'agglomèrent alors par diffusion sur la surface.

Ainsi l'équilibre entre redispersion et frittage du platine supporté dépend à la fois très finement et très fortement de l'environnement chimique, à température et pression données.

C) Nucléation-croissance CVD du diamant

En 1991, dans le cadre d'une mobilité thématique au Groupe Surfaces-Interfaces de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de STRASBOURG, nous avons développé l'étude de la **nucléation et de la croissance de couches de carbone de type diamant par un procédé de Chemical Vapor Deposition (CVD)**. Le diamant possède des propriétés tout à fait remarquables (très grande dureté, inertie chimique et conductivité thermique, isolant électrique susceptible d'être dopé pour donner un semi-conducteur, faible constante diélectrique, grande mobilité des trous, transparence aux rayonnements visible et I.R., etc...) qui le rend très attractif pour des applications dans des domaines aussi variés que les revêtements résistants, les outils de coupe, les revêtements de miroirs pour l'optique, les dispositifs électroniques de haute puissance travaillant dans des environnements chimiques, radiatifs et thermiques sévères. La

possibilité de faire croître le diamant sous forme de films minces par un procédé d'activation CVD, mis en évidence dans les années 1980, a conduit à d'actives recherches dans le domaine.

La **croissance de carbone diamant** activée par un filament chaud s'effectue dans un domaine où les conditions expérimentales (pression, débit, composition du mélange, température du substrat, etc...) sont aujourd'hui assez bien définies. Elle a été obtenue sur à peu près tous les substrats, et ne dépend que des paramètres de la phase gaz et de la température du substrat.

Cependant elle s'effectuait sur un hétérosubstrat suivant un mode Vollmer-Weber, c'est à dire par îlots qui coalescent pour donner un film.

De plus le choix du substrat (accords de maille et de paramètre cristallographique) était restreint à la première série des métaux de transition (Cu, Ni, Co, Fe) si l'on considère les éléments simples.

Finalement l'adhésion au substrat restait généralement faible, liée à la grande inertie chimique du diamant et aux coefficients relatifs de dilatation thermique, généralement très différents.

Par ailleurs le phénomène de **nucléation du diamant**, phase métastable du carbone dans les conditions de synthèse, restait encore mal compris. C'est à ce problème que nous nous sommes attaqués tout d'abord, car la densité et l'orientation des germes conditionnent le mode de croissance, la nature et la qualité du carbone déposé, la texturation des dépôts et l'interface entre le substrat et le dépôt. Le rôle de i) la nucléation homogène en phase gaz (peu probable car densité de nucléation trop faible); ii) les défauts structuraux de surface; iii) les germes de diamant laissés par le prétraitement du substrat; iv) le carbure de silicium formé à l'interface; v) le carbone amorphe, etc...avaient été signalés dans la littérature sans qu'existent cependant les études systématiques permettant de hiérarchiser ou de rejeter ces différents mécanismes.

Une meilleure compréhension de ce processus de nucléation hétérogène a donc nécessité:

1) de contrôler l'élaboration et la nature (structurale et chimique) du substrat de dépôt.

2) puis de suivre in situ la nucléation et la croissance du diamant, surtout dans les étapes initiales.

Ces deux aspects nous ont amené à mettre au point une chambre de préparation de films diamant par un procédé CVD activé par un filament chaud directement connectée à une chambre d'analyse de surface par spectroscopies d'électrons (spectroscopies de photoélectrons, des électrons Auger et de pertes électroniques), la conjonction de ces trois techniques s'avérant pertinente pour l'étude des différents états du carbone. L'intérêt de ce montage unique en France était quadruple. Il permettait:

1) de contrôler de façon indépendante les paramètres expérimentaux de dépôt.

2) de réaliser des prétraitements (évaporation, décapage ionique, recuit thermique) du substrat et des filaments sans remise à l'air.

3) de découpler les conditions de nucléation des conditions de croissance.

4) de contrôler l'évolution de la surface au cours de dépôts séquentiels.

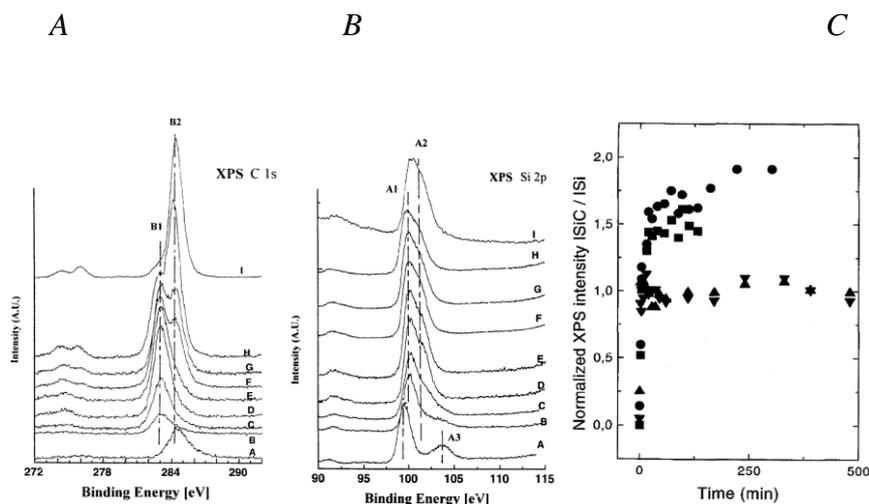
Cette chambre a pu être mise en place grâce à une collaboration avec la société De Dietrich (1991-1992) et au réseau national piloté par le PIRMAT/CNRS et la DRET/DGA "Diamant et matériaux dérivés en vue d'applications en électronique et optoélectronique" mis en place depuis 1993.

Nous avons étudié la croissance sur des substrats monocristallins vierges de tout carbone [Si(100), Si(111), Cu(111), Ir(111)] et sur des substrats monocristallins ou polycristallins prétraités au carbone diamant (Si, Cu, Ni, Ti). Nous avons rapidement été amenés à distinguer les substrats capables de former un carbone (Ti, Si) des substrats incapables de former un carbure (Cu, Ni, Ir).

C1) Nucléation et croissance du diamant sur Si(111) et Si (100) suivies in situ par spectroscopies d'électrons (Thèse L. DEMUYNCK, Col J.C. ARNAULT).

Figure 8 : Séquences de croissance du diamant et du carbure de silicium suivie in situ par XPS aux niveaux de cœur A) C1s ; B) Si2p et C) évolution du rapport SiC/Si

sur un échantillon de Si(100) préalablement traité par le diamant (carré et cercles) ou non (triangles)(résultats en partie non publiés et P26)



Nous avons étudié la nucléation-croissance du diamant sur des surfaces de silicium (111), (100) et (311). Ces surfaces ont été soit nettoyées de toute trace de carbone, soit prétraité par des germes diamant introduit par une pâte de polissage. Le silicium présente l'avantage de former un carbure, mais par contre possède un très fort désaccord de maille avec le diamant (57%), réduit à 17% dans le cas de SiC.

Les études parallèles menées par microscopie électronique à balayage nous ont permis de déterminer les cinétiques de densité de nucléation et de croissance de la taille des îlots de diamant. Dans les cas du Si (111) et Si (100), on a observé un important temps d'induction avant que ne débute la nucléation.

Dans tous les cas, les densités à saturation restent faibles et les vitesses de nucléation sont très lentes sur substrats vierges : 10^7 cm^{-2} , après 300 minutes sur Si (111) et 10^6 cm^{-2} après 1800 minutes sur Si (100) à 750°C et 0.5% de CH_4 , respectivement.

Le temps d'induction sur Si (100) est considérablement plus grand et la densité à saturation est nettement plus faible que sur Si (111). La grande différence obtenue entre les deux substrats est liée à la gravure plus facile et à la nucléation préférentielle plus rapide sur les parois des figures d'attaque du Si(111). La densité des amas de carbone est en effet bien plus élevée sur les parois des figures d'attaque triangulaire.

L'existence de ce temps d'incubation nous a incités à étudier de plus près les modifications morphologiques du support par MEB, AFM et TEM. **Nous avons pu mettre en évidence des figures d'attaque de symétrie 3 sur Si (111) et de symétrie 4 sur Si (100).** Elles sont obtenues par gravure sélective du support par l'hydrogène radicalaire. Celui-ci grave sélectivement les atomes de silicium des surfaces dont la coordination est la plus faible. Cette gravure sélective a été étudiée par AFM sur Si(111) en fonction de la concentration de carbone (0-1%). Elle conduit à la formation sélective de plans Si(100). La vitesse d'attaque passe par un maximum pour une faible concentration de carbone (0.1%). Nous avons modélisé ce comportement en supposant que la présence de radicaux carbonés diminue la concentration des radicaux hydrogène en phase gaz, mais aussi bloque la diffusion de l'hydrogène dans le silicium.

De plus nous avons localisé sur les bords et à l'intérieur de ces figures d'attaque la **présence d'embryons de taille constante de quelques dizaines de nanomètres** dont nous pensons qu'ils constituent des précurseurs des nuclei de diamant. Nous avons pu isoler et identifier la nature (carbure, carbone DLC suivant les conditions HF CVD) de ces embryons, grâce à la préparation spécifique de lames minces directement observables au TEM (Thèse G. Pecoraro).

Nous avons également mis en évidence par spectroscopie de pertes inélastiques, Auger et XPS la formation initiale de carbure de silicium sur tous les substrats avec une contribution C1s à basse énergie (Figure 8). L'épaisseur équivalente de cette couche dépend de l'orientation

cristallographique du substrat, de l'ordre de 1 à 1.5 nm. Nous avons montré par diffraction d'électrons que ce carbure est en orientation directe avec le substrat SiC(111)//Si(111) et SiC(100)//Si(100). Il ne semble pas y avoir cependant de corrélation directe entre la vitesse de formation et l'épaisseur de cette couche d'une part, et la nucléation ultérieure du diamant d'autre part.

L'ensemble de ces résultats a pu être rationalisé dans le cadre d'un modèle faisant intervenir deux processus possibles (Figure 9).

A) **Une croissance directe à partir de germes laissés par le prétraitement** (par exemple pâte diamant)

B) Soit un **processus multiétapes de nucléation** conduisant à la formation préalable (extrinsèque) ou in situ (intrinsèque) de sites de nucléation sur lesquels vont croître des embryons carbonés (carbure ou DLC suivant les conditions expérimentales) aboutissant finalement à la stabilisation du carbone en sites tétraédriques.

Figure 9 : Un modèle de nucléation du diamant (d'après P38)

La croissance à partir des germes de diamant s'effectue suivant deux processus et obéit à des lois linéaires dans une représentation d'Avrami. La distribution très large des tailles d'îlot, due à la nucléation très lente nous a conduit à prendre le taux de recouvrement S comme paramètre pertinent de la nucléation-croissance. Les variations de S et l'intensité XPS de surface du carbone ont pu être modélisées en utilisant des lois de type Avrami

$$S = S_0 \cdot [1 - \exp(-k \cdot t^n)] \quad \text{avec } 2 < n < 3 \text{ pour } S > 0.03$$

où la valeur de l'exposant n indique que la croissance est linéaire, c'est à dire s'effectue par réactivité directe des espèces activées avec l'îlot de diamant, avec une vitesse de nucléation décroissante. A faible taux de recouvrement ($S < 0.03$), la croissance s'effectue par alimentation indirecte des germes, via adsorption des espèces activées, diffusion de surface et réactivité à l'interface. **La vitesse de croissance linéaire est identique sur les deux substrats (0.80 μ m/heure).**

C2) Nucléation-croissance de diamant CVD sur cuivre (Thèse L. Constant 1997, Col C. Speisser)

Le cuivre est un substrat très intéressant pour des applications comme composant passif dans l'électronique (dissipation de la chaleur). D'un point de vue plus fondamental, il présente l'avantage d'avoir un excellent accord de maille avec le diamant (2% de désaccord) et ne présente pas de phase connue avec le carbone. A bien des égards son comportement attendu est antinomique du silicium et comme il n'existait pas beaucoup de données systématiques dans la littérature, nous avons entrepris une étude complète de la nucléation et de la croissance de diamant sur ce substrat polycristallin (avec ou sans polissage par de la pâte diamant) et cuivre (111) monocristallin.

C2-a) Etude phénoménologique de la nucléation

Nous avons étudié l'influence des variables fondamentales de la nucléation: température du substrat (550-850°C); concentration de méthane (0.1-2.0%); temps de dépôt (0-180 minutes) et puissance fournie aux filaments pour activer l'hydrogène (120-220 W) (Figure 10).

La densité de nucléation présente une variation exponentielle avec le temps, en contradiction avec certains résultats obtenus sur silicium. Reprenant le modèle développé ci-dessus, nous avons conclu que les vitesses de formation des sites de nucléation et de la phase embryonnaire sont donc très grandes. Dans l'ensemble nous obtenons des densités de nucléation à saturation bien plus élevées sur cuivre polycristallin que sur silicium, soit de 10^7 à 10^9 cm^{-2} alors que les vitesses de croissance sont du même ordre de grandeur. Les lois de variation avec la température et la concentration de méthane ont été déterminées. Le comportement non classique (courbe en cloche) avec la température traduit la nécessité d'une activation pour produire le nucleus.

Figure 10 : Une vue MEB du dépôt de carbone sur Cu(111) par HF CVD. On peut distinguer des particules de diamant facettées (D), des oignons et des polyèdres graphitiques (G) ainsi que des plans de graphène (S) (d'après P28)



La loi de variation avec la concentration est une loi en puissance ($n \approx 0.66$) jusqu'à $[\text{CH}_4] > 1\%$, puis devient constante. Ce résultat a été confirmé sur titane. Enfin nous avons vérifié que l'activation de l'hydrogène est non seulement indispensable à la croissance, mais aussi à la nucléation du diamant.

Par contre la loi de croissance obéit simplement à une cinétique de type Langmuir, avec proportionnalité à la concentration en radicaux $[\text{CH}_3]$, puis saturation des sites, à faible et forte concentrations en carbone, respectivement.

Les analyses ont souligné l'influence déterminante de l'apport des résidus diamant apportés par le polissage dans la nucléation. La nucléation sur monocristal de cuivre est en effet très lente et très faible ($< 10^5$ cm^{-2}). Nous avons vérifié cependant que ce rôle n'était pas simplement de laisser des germes sur la surface et qu'il était bien plus complexe. C'est ce point précis qui a été étudié plus en détails par la suite.

C2-b) Etude par spectroscopies d'électrons

Les différentes étapes ont alors pu être précisées, notamment par spectroscopie Auger grâce à sa grande sensibilité aux états du carbone. Elles ont montré qu'il y avait **transformation de phase du carbone**. Il se forme initialement deux couches stables de graphite (graphène) sur la surface du cuivre (Figure 11). Ce résultat est remarquable à plusieurs titres

- La stabilité très grande du graphite en présence de radicaux implique une forte interaction avec le cuivre. Ceci est en désaccord avec la plupart des interprétations de la nucléation du diamant qui soulignent le rôle inhibiteur de l'hydrogène sur la stabilité du graphite.
- Cette transformation en graphite a lieu même si l'on introduit des germes de diamant à la surface.
- Ces plans graphitiques sont orientés sur le substrat monocristallin.

L'évolution de cette couche de graphite est ensuite très lente. Il y a cependant progressive désorientation par rapport au plan de base lorsque le carbone s'éloigne du cuivre et que l'effet des hydrogènes radicalaires devient plus fort. Cette désorientation conduit à très long terme à une recristallisation du carbone sous forme de diamant. Ce processus a le désavantage de donner une orientation aléatoire des îlots, par opposition avec le modèle de Lambrecht qui

par raccordement des mailles Graphite (00.1)//Diamant (111) donne une orientation bien définie des îlots sur le substrat.

Figure 11 : A) Une séquence de spectres Auger C KVV lors de la croissance *in situ* de diamant ainsi que B) la détermination de chacune des espèces carbonées en cours de croissance (d'après P70).

A

B

Kinetic energy (eV)

Deposition time (min)

Dans le cas du cuivre polycristallin, la nucléation se produit préférentiellement sur les bords des fragments de plans graphitiques, plutôt que par le haut. Une attaque sélective par l'hydrogène radicalaire conduit à une hydrogénation sur les plans prismatiques des plans de graphite (0001), qui contribue à courber les bords. Des étapes suivantes de déshydrogénation-hydrogénation radicalaires, d'adsorption d'entités carbonées $\text{CH}_3\cdot$ et/ou C_2H_2 et de cyclisation conduisent alors à une percolation des plans de graphite pouvant donner naissance

- à du carbone stabilisé en coordination tétraédrique, précurseur du diamant.
- à du graphite courbé pouvant être intermédiaire d'agrégats de carbone.

Nous avons montré à l'aide d'un modèle simple que les bords 'arm-chair' de plans de base graphite (0001) de direction [1010] était plus favorable à la nucléation du diamant que les bords 'arm-chair' de direction [1120] dans le cadre d'un modèle de Lambrecht.

C'est pour confirmer ces interprétations que nous avons entrepris l'étude structurale de ces dépôts par MEB, AFM et TEM (répliques extractives).

C3) Croissance du diamant sur nickel polycristallin (Thèse S. Rey)

Figure 12 : Processus cinétique de dépôt de carbone. A) HF CVD sur nickel polycristallin montrant les trois étapes de formation de graphène, de transition (graphite-carbure-diamant) et enfin de diamant et B) séquence de spectres XPS C1s (d'après AC43).

A

B

Reduced time t_R

Electron binding energy (eV)

Dans le cadre d'une étude sur la croissance du diamant sur siliciures de nickel, nous avons préalablement étudié la croissance de films diamant sur nickel polycristallin. Le nickel est très proche du cuivre et constitue en lui-même un bon substrat potentiel. Son accord de maille est bon avec le diamant et il est peu réactif avec le carbone.

De fait nous avons mis en évidence une interaction complexe du nickel avec le carbone. Comme pour le cuivre on observe toujours la formation initiale d'un film de graphite correspondant à une ou deux couches équivalentes de graphène. Cependant une modification considérable intervient **avec la transformation partielle du carbone graphite en une phase de type carbure de nickel, composé réputé instable dans nos conditions d'élaboration, et en diamant (Figure 12)**. Le temps d'induction observé avant nucléation du diamant peut dépendre :

- de la vitesse de saturation en carbone du nickel
- de transitions de surface du carbone (graphène \leftrightarrow multicouche de graphite \leftrightarrow carbone en site de substitution dans le nickel \leftrightarrow carbone en sites interstitiels dans le carbure \leftrightarrow diamant), transitions rendues possible par la réactivité radicalaire de l'hydrogène et la température. Le diamant est toujours le produit final

Après avoir étudié différents échantillons présentant des rapports de surface C/Ni variables, nous avons pu mettre en évidence une loi d'échelle avec un temps réduit t/t_R où t_R correspond au point d'inflexion du rapport C/Ni (Figure 12).

C4) Ordre local autour du carbone dans les films diamant

L'ordre local autour du carbone dans les films diamant a été étudié par absorption X au seuil du carbone (Ligne Sacemor de SuperAco, LURE, Orsay, G. Tourillon, B. Parent et K. Laffon) en relation avec la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X (col M. Mermoux et B. Marcus, Laboratoire des Matériaux Carbonés, Grenoble). *L'analyse semi-quantitative du seuil du carbone souligne la persistance d'un environnement tétraédrique bien en dessous du seuil de détection de la contribution Raman à 1332 cm^{-1} caractéristique du diamant*. Les clusters de graphite n'apparaissent qu'au delà de 900°C et de $[\text{CH}_4] > 1\%$. Par contre l'apparition de défauts structuraux dans l'environnement tétraédrique du carbone est plus sensible aux conditions de croissance. Par sa grande sélectivité pour le diamant comparée à la spectroscopie Raman, l'absorption X est une technique de choix pour la caractérisation structurale et les propriétés électroniques du diamant.

C5) Films HFCVD diamant dopés à l'azote (col B. Prévôt , PHASE, Strasbourg et D. Pribat, Thomson LCR , Orsay)

L'azote est une impureté importante lors de la croissance diamant, mais son rôle demeure inexpliqué (effet surfactant ?). Il modifie la morphologie des films et conduit à l'incorporation de nombreux défauts ponctuels, mis en évidence par spectroscopie Raman. L'incorporation d'azote dans le carbone est pourtant bénéfique pour l'émission électronique du carbone et la réalisation des cathodes froides à émission de champ.

Nous avons préparé des films HFCVD diamant dopés à l'azote en fonction de concentrations variables de NH_3 dans la phase gaz. Comme prévu l'incorporation d'azote suivie par XPS s'avère très difficile et les vitesses de croissance chutent à forte concentration de NH_3 . Cependant ces échantillons sont capables d'émission intense à des seuils faibles ($< 10\text{V}/\mu\text{m}$) seulement lorsque la croissance a été conduite en présence d'azote. La loi d'émission est de type Fowler-Nordheim avec des facteurs β d'exaltation du champ local supérieurs à 100. Ces échantillons sont cependant très sensibles aux traitements de surface.

C6) Nucléation du diamant CVD par polarisation (Thèses M. Rey et M.M. Larjani ; Collaboration IIT, Bombay, Prof D. Misra), Stage Post doc P. Veis)

A la suite de nos travaux antérieurs, nous avons poursuivi nos investigations sur la nucléation du diamant en mettant en œuvre le procédé CVD activé par plasma. Notre apport a consisté dans le développement de mesures précises de l'intensité du courant électrique collecté sur l'échantillon lors de l'étape de nucléation. Le diamant en surface est en effet un puissant émetteur d'électrons secondaires, sa nucléation conduit via l'émission d'électrons secondaires

et les collisions électrons secondaires-neutres à une augmentation significative du courant collecté. On peut ainsi suivre in situ les différentes étapes de la nucléation. Un temps d'incubation est toujours observé et ce comportement est en accord avec un modèle d'implantation sous la surface du carbone. Par ailleurs nous avons également démarré des mesures OES et des modélisations à l'aide du programme CHEMKIN. Cette modélisation donne des vitesses de croissance du diamant sur cuivre en excellent accord avec les mesures expérimentales. Enfin nous avons collaboré avec le groupe de Bombay dans des études de croissance orientée de diamant par application d'un gradient de température.

C7) Préparation et purification de nanodiamants par ondes de chocs (Post-doc V. Pichot ; Collaboration : D. Spitzer, ISL, Saint Louis)

Dans le cadre d'un stage post-doc commun avec l'Institut de Saint Louis, nous avons participé à la mise au point d'une expérience d'ondes de choc. Les pressions et températures atteintes lors de l'onde de choc permettent d'obtenir du diamant de façon thermodynamique mais dans un très court laps de temps (μs). Les particules sont alors très petites (5 nm), monodisperses mais très agglomérées, notamment par le graphite formée lors de la trempe. Nous avons participé à la mise au point de procédés de purification et de dispersion de ces particules de diamant. En particulier nous avons analysé les thermogrammes de calcination à partir d'une modélisation, ce qui permet de mettre en évidence le seuil où la combustion du carbone graphitique qui recouvre le grain de diamant est complète.

C8) Travaux divers concernant le diamant

Nous avons collaboré à différentes études concernant le diamant. Souvent notre expertise concernant les spectroscopies de surface a été sollicitée. Citons en particulier

- notre collaboration au réseau RD42 du CERN à Genève dont le but a été de mettre en œuvre des détecteurs diamant sur LHC
- nos travaux effectués avec un groupe italien sur la stabilité et la formation de diamant sur les céramiques à base de WC-Co

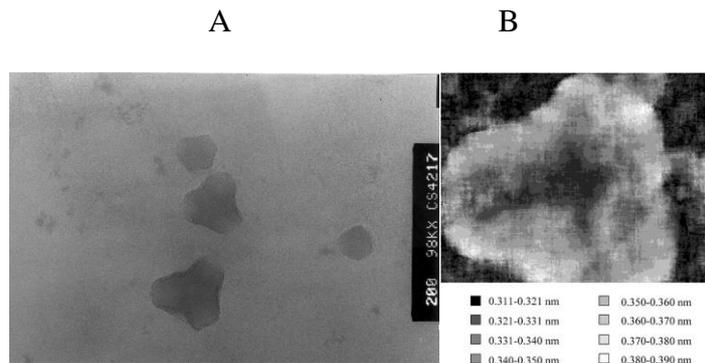
D) Croissance de nouveaux matériaux carbonés

D1) Etude structurale des dépôts sur cuivre : mise en évidence d'agrégats graphitiques

Les analyses TEM ont effectivement révélé l'existence de quelques plans de graphite tapissant la surface du cuivre. *Mais elles ont également révélé la présence d'agrégats de carbone dont la nature graphitique a pu être vérifiée: oignons de carbone pouvant aller jusqu'à 500 nm (Figure 10), polyèdres graphitiques et même agrégats de carbone à surfaces négatives et à symétrie 3 nommés tripodes (Figure 13). Dans ce dernier cas, il s'agit à notre connaissance de la première mise en évidence d'agrégats de carbone à surface négative, par ailleurs postulés dans la littérature.* Ces nouvelles phases sont remarquablement stables car observées en équilibre avec les particules de diamant et la phase 2D graphite. Nous nous sommes alors posé la question de savoir si ces agrégats ne pouvaient pas être aussi des précurseurs de la nucléation du diamant, comme cela a été montré par Banhart en utilisant de puissants faisceaux d'électrons ou d'ions. Nous avons alors pu mettre en évidence

- La diminution de cette distance entre les couches concentriques graphitiques lorsqu'on se rapproche vers le centre de l'oignon.
- L'existence vers le centre de certains oignons d'une autre phase dense dont la distance interplanaire est nettement plus faible que la distance entre les couches concentriques graphitiques (0.335 nm). La formation de cette phase dense peut être due à l'hydrogène radicalaire ou à un effet d'impuretés, le tungstène ayant été mis en évidence par EELS à haute résolution spatiale (col A. Charai et W. Saikaly, EDIFIS, Marseille).

Figure 13 : A) Tripode de carbone graphitique (d'après P33) et B) Imagerie HRTEM des distances inter-couches (d'après P48)



D2) Addition de carbone précurseur du diamant

Nous avons également étudié l'effet de l'addition préalable de carbone sur la nucléation de diamant.

- Fullérènes C60 (col E. Millon LSMCL, Metz)
- Carbone DLC obtenu par ablation laser (Thèse S. Rey et col E. Fogarassy, PHASE, Strasbourg)

Les résultats sont très clairs. Si ces carbones ne sont pas préalablement désorbés par l'activation thermique (cas des fullerènes à 600°C), ils sont immédiatement désorbés ou transformés en carbure dès que l'activation sous forme radicalaire est mise en oeuvre. Ces résultats sont indépendants de la nature du carbone DLC. La fraction de carbone sp^3 a pu être optimisée en jouant sur les paramètres de l'ablation laser (fluence, durée d'impulsion nano à picoseconde). Ce résultat montre que **le processus de nucléation, s'il est lié sur silicium à une transformation de phase du carbone en surface, doit impliquer des embryons stables vis à vis des effets de gravure par les radicaux**. Cette technique d'ablation laser a été reprise pour réaliser et stabiliser des films graphène. Cela sera particulièrement développé dans notre partie Prospectives.

D3) Caractérisation de films CN_x préparés par ablation laser réactive (col E. Fogarassy, B. Prévôt, C. Fuchs, PHASE, Strasbourg et T. Szorenyi, Univ. Szeged, Hongrie).

L'incorporation d'azote dans le carbone représente un enjeu considérable pour un certain nombre d'applications importantes, mais pose cependant de redoutables problèmes, liés à la difficulté à l'activer en phase gaz et à l'incorporer dans le carbone aux niveaux requis.

Nous avons entrepris une caractérisation XPS de l'incorporation d'azote dans des phases carbonées de type DLC préparées par ablation laser d'une cible de graphite en présence d'azote activée à température ambiante. L'incorporation d'azote est très importante en fonction de la fluence du laser (effet de seuil), de la durée d'impulsion et de la pression d'azote. Bien qu'essentiellement amorphes, on met en évidence plusieurs contributions des niveaux de cœur 1s du carbone et de l'azote. La caractérisation de surface XPS de ces dépôts avait conduit dans la littérature à des interprétations discordantes, liées entre autres au manque de références fiables. Cependant nous avons constaté que ces données ne tiennent pas compte de **l'effet d'écrantage de l'atome ionisé dans l'état final. Or cette contribution à l'énergie de liaison d'un niveau de cœur XPS peut ne pas être négligeable dans le cas du carbone ou de l'azote, notamment dans les systèmes conjugués où les électrons π délocalisés participent fortement à l'écrantage à la différence des électrons σ fortement localisés**. Nous avons alors pris comme base de référence les polymères incluant des liaisons C-N dans les nombreuses configurations possibles, plus susceptibles de rendre compte des effets d'écrantage que les molécules organiques. Nous avons finalement assigné les différentes contributions des niveaux de cœur C1s et N1s XPS en montrant notamment que l'ensemble des environnements présentant une liaison du carbone à l'azote ont des énergies très proches au seuil du carbone (ligne B de la Figure 1 de la référence P46 à 286.0 eV) et ceci quelle que soient les configurations propres du carbone et de l'azote.

D4) Magnéto-résistance de particules de cobalt intercalées dans le graphite (col V. Matzuy, Y. Prylutsky, Université Kiev, Ukraine).

La magnéto-résistance transverse et longitudinale, les propriétés magnétiques, la résistivité, le coefficient de Hall ont été déterminés dans des particules de cobalt intercalées dans le graphite de 77 à 300K et jusqu'à 2T. Les résultats sont cohérents avec une présence de couches de cobalt ferromagnétique intercalés entre les plans graphite. Dans la suite, on va regarder différents paramètres de préparation de ces particules de cobalt et entreprendre des études comparables avec le fer.

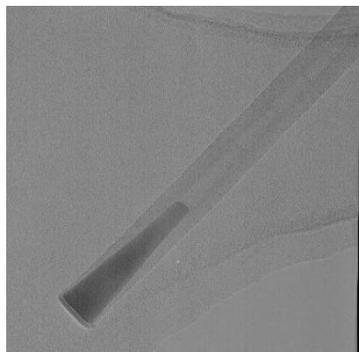
E) Films orientés de nanotubes de carbone

E1) Croissance et propriétés de Nanotubes de carbone.

E1-a) Croissance de nanotubes par procédé PEHFCVD (Thèses C.S. Cojocar, M. Gulas, C. Fleaca ; Post-doc B. Vigolo ; Collaborations C. Marco, Univ Dijon ; INFPL, Bucarest, Roumanie)

L'apparition de nouvelles techniques beaucoup plus douces telles que la pyrolyse thermique ou la CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) activée permet aujourd'hui d'envisager la synthèse contrôlée, orientée et en grandes masses, de nanotubes de carbone, et ceci sans purification ultérieure. Ces procédés nécessitent cependant pour la nucléation des nanotubes la présence de particules des métaux de transition de la fin de la première série (MT = Fe, Co, Ni) sous forme de catalyseurs. Le diamètre des nanotubes est obtenu par un contrôle de la taille des particules des métaux de transition. Les paramètres importants de la croissance (pression, concentrations en carbone (C_2H_2), hydrogène (H_2) et azote (NH_3), température) permettent d'optimiser les conditions de croissance. Commencée lors de la thèse de C.S. Cojocar soutenue en 2003, la croissance de films de nanotubes de carbone orientés verticalement sur un substrat plan Si(100) (VA CNTs) a été étudiée en fonction des substrats, de la nature et du dépôt de catalyseurs et des conditions expérimentales CCVD. Les objectifs étaient d'obtenir des films de nanotubes denses, alignés et individuels. Ceci est important pour de futures mesures de transport en mode transverse (émission de champ, magnéto-transport). Pour ces applications, la croissance de nanotubes monoparois verticalement alignés (VA SWCNTs) a été souvent recherchée.

Figure 14 : Un nanotube de carbone préparé à 700°C par HFCVD dans lequel est insérée à une de ses extrémités une particule de fer en forme de cône tronqué. La forme de la particule est caractéristique de tout procédé activé (par filaments chauds, par plasma, etc...). Les diamètres intérieur et extérieur du nanotube sont de 6 nm et 2 nm, respectivement. Cliché Microscopie Electronique G. Ehret/ IPCMS (non publié).



Dans la littérature, celle-ci n'a pas encore été obtenue de façon fiable, malgré le nombre considérable de travaux dans ce domaine. En effet, suivant le mode CCVD, les dépôts sont

désorientés (cas mode CVD thermique) ou le catalyseur ne possède pas une taille initiale suffisamment faible pour faire croître des nanotubes monoparois (cas mode CCVD activée). La technique PE HF CCVD (Plasma-Enhanced Hot Filaments Catalytic Chemical Vapor Deposition) que nous avons développée, à la suite de travaux sur la nucléation du diamant CVD, devait permettre d'atteindre ces objectifs, par la mise en œuvre d'une polarisation continue négative du substrat. Ils n'ont été que partiellement atteints. En effet il a été possible d'obtenir des films orientés de nanotubes de carbone très dense (10^{11} - 10^{12} cm⁻²) (Figure 15A). En jouant sur certains paramètres de préparation des catalyseurs et/ou de synthèse CVD, il n'a été possible d'obtenir que des nanotubes à deux ou trois parois au minimum (Figure 15B). Ceci peut s'expliquer par la nature du substrat.

En effet une couche tampon conductrice [TiN, SiO₂ (5 nm)] doit être évaporée préalablement au dépôt de catalyseur. Ceci permet la conduction électrique transverse nécessaire à la mise en œuvre d'un plasma en courant continu tout en empêchant l'intermigration du silicium et du métal de transition pour former un siliciure. Bien que des évaporations métalliques en dessous de la monocouche aient été réalisées, le dépôt sur des substrats SiO₂/Si(100) a conduit à la diffusion du métal et à son agglomération par diffusion de surface en particules métalliques de taille supérieure à 5 nm. Nous avons alors travaillé sur des substrats de type TiN/Si(100) préparés par ablation laser haute température à l'INFPL de Bucarest.

On a vérifié que la préparation de couches tampon de TiN conduit à une forte texturation selon [TiN(100)//Si(100)]. Un traitement NH₃ à 623K permet de contrôler la stoechiométrie Ti:N et d'enlever l'oxygène. Le fer ou le cobalt ont été déposés à 923K. Des films très denses de CNTs sont alors obtenus pour seulement 0.5 nm de Fe (Co) évaporé. Les observations MET montrent que la plupart des CNTs sont dans le domaine 2.5-6 nm, et la plupart avec des doubles parois (DWCNTs). Des mesures Raman dans le domaine Radial Breathing Mode (RBM) à 70-130 cm⁻¹ sont en accord avec ces observations. Ces DWCNTs à grand diamètre montrent cependant une grande densité de défauts avec des morphologies partiellement aplaties ou tordues (Figure 15B). Parmi les autres résultats obtenus en termes de croissance, citons la mise en évidence d'un diagramme de phases carbonées (nanotubes de carbone mais aussi carbone amorphe, oignons encapsulant la particule métallique, nanocônes, nanofibres,...) suivant les sources d'activation de la phase gaz. Il existe en effet trois sources d'activation dans le procédé DC HF CCVD : la température du substrat, la température des filaments et la puissance du plasma de décharge continue. En faisant varier la puissance de ces différentes sources d'activation à 973K, il a été mis en évidence que les nanotubes ne sont obtenus que dans une certaine fenêtre de croissance. Dans cette fenêtre un ratio d'ions, principalement générés par la décharge plasma, et de radicaux fortement réactifs, principalement générés par les filaments chauds, doit être maintenu dans la phase gaz. A trop haute puissance plasma, une transition de VA CNTS vers des nanofibres de carbone (CNFs) a lieu, tandis qu'à trop haute puissance de filaments, une gravure chimique importante empêche la croissance.

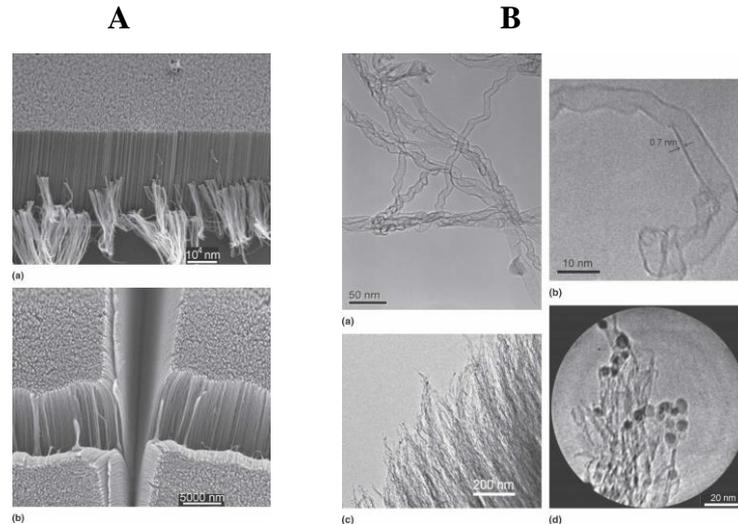
La concentration d'ammoniac NH₃ ajoutée en faibles quantités (0-3%) dans le mélange C₂H₂/H₂/NH₃ permet de contrôler la densité des tubes. Les ions dérivés de l'ammoniac permettent de facetter le catalyseur, de partiellement pulvériser le carbone assurant une meilleure sélectivité en CNTs, mais surtout d'accélérer la diffusion de surface des particules catalytiques, donc de décroître la densité.

E1-b) Modélisation de la croissance de nanotubes par procédé PEHFCVD (Thèse C.S. Cojocaru)

L'ensemble de ces résultats précédents a pu être synthétisé sous forme d'un modèle de croissance (Figure 16). Ce modèle s'inspire du modèle bien connu VLS (Vapour-Liquid-Solid) dont il reprend les étapes essentielles (adsorption de l'hydrocarbure, dissociation en carbone,

diffusion surfacique et/ou volumique, condensation du carbone), mais il tient compte de l'adjonction de filaments chauds et d'une décharge plasma en courant continu sur plusieurs points spécifiques.

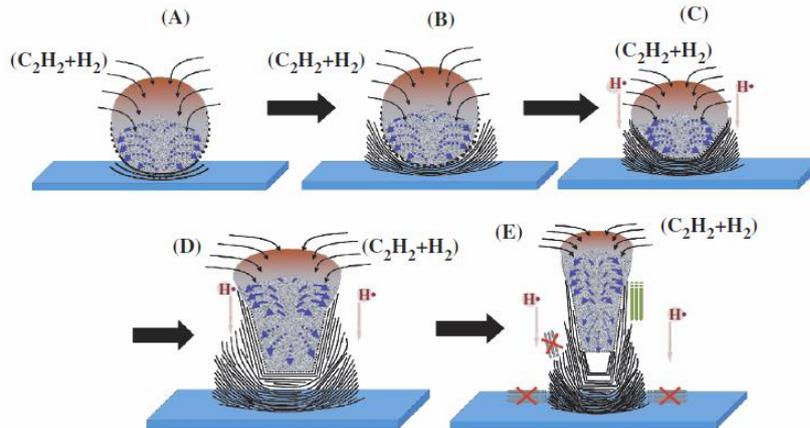
Figure 15 : A) Images MEB d'un tapis de nanotubes de carbone Fe@CNTs / TiN /Si(100) avec une densité de 10^{12} cm^{-2} environ duquel s'échappe quelques nanotubes individuels. La densité des CNTs induit une rupture dans le film (bas). B) Images TEM de CNTs de diamètre inférieur à 10 nm avec des double ou triple parois et une particule métallique à son extrémité (d'après P71).



- Les filaments chauds sont indispensables dans le contrôle de la sélectivité en nanotubes par rapport à d'autres formes carbonées (sélectivité) et pour la direction de croissance verticale par rapport au substrat. Ceci est lié à la réactivité particulière des radicaux hydrogène H., que nous avons déjà précédemment rencontrés dans la nucléation-croissance du diamant, qui privilégie une seule direction de croissance.

- La décharge plasma est indispensable à la nucléation du nanotube, après diffusion rapide de carbone vers l'interface catalyseur/substrat, par la formation d'un « nid » de carbone qui se développe plutôt que l'encapsulation complète de la particule catalytique. Ce 'nid' a été mis en évidence de façon conjointe par microscopie à balayage et par microscopie à transmission.

Figure 16 : Mécanisme de nucléation-croissance des nanotubes alignés verticalement sur un substrat plan selon un modèle de type VLS. Une direction de croissance est imposée par la gravure du carbone par l'hydrogène atomique au-delà d'un 'nid' à l'interface entre la particule métallique et le substrat (d'après P59).



E1-c) Etude expérimentale et modélisation de la phase gaz dans la décharge DC HF CCVD (Thèses M. Larijani, M. Gulas ; Collaborations Prof P. Veis, Institut des Plasmas, Bratislava, Slovaquie ; Dr S. Fahrat, LIMHPT, Université Paris XIII, Villetaneuse)

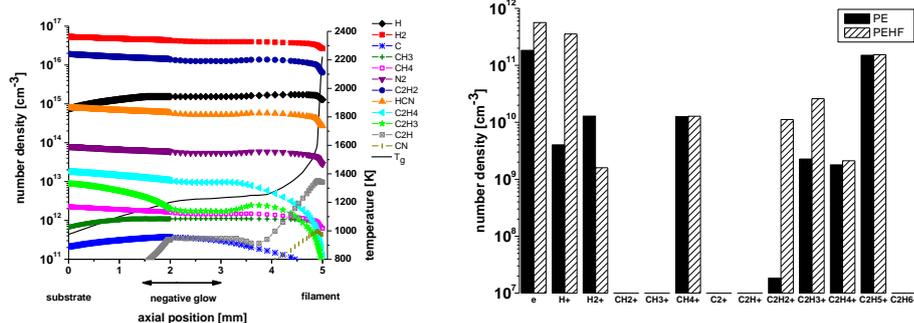
Les études précédentes ont montré l'importance de la nature des espèces en phase gaz pour le contrôle de la formation des nanostructures carbonées. Des mesures (spectroscopie d'émission (OES), mesures électriques à la surface de dépôt) et des modélisations en phase gaz permettant de remonter aux concentrations des ions et des radicaux très réactifs comme l'hydrogène atomique, et à la température du plasma, ont donc été entrepris en corrélation avec la nucléation et la croissance du nanotube de carbone. Contrairement au diamant, peu d'études ont été réalisées dans le domaine. Différents modes de croissance ont été mis en œuvre : DC HF CCVD, DC CCVD, HF CCVD et CCVD thermique

La spectroscopie d'émission permet d'évaluer la température des ions à partir de la largeur de la bande Swan d'émission C2. Les mesures OES permettent également de corréler la concentration des espèces contenant de l'hydrogène, du carbone et de l'azote obtenues à partir d'un mélange ($C_2H_2/H_2/NH_3$) avec des simulations utilisant le logiciel ChemkinTM. Ce programme comporte également les réactions de surface, ce qui a permis de calculer les vitesses de croissance. Ainsi les changements significatifs observés dans la densité et la morphologie des CNTs en présence de NH_3 peuvent être expliqués par la formation de CN et HCN (cyanure) en phase gaz. Ces deux espèces possèdent une très forte activité de gravure. De même le rôle des radicaux hydrogène est mis en évidence lorsque l'on compare les modes DC HF CCVD (forte concentration H.) et DC CCVD (faible concentration H.) qui conduit à de fortes et faibles vitesses de croissance des CNTs (Figure 17).

Figure 17 : A) Profil des espèces et B) concentrations calculées dans les modes PE CCVD and PE HF CCVD. Les conditions sont: 20 % C_2H_2 et 1% NH_3 , puissance plasma : 1W, $T_g \sim (1300 - 1400) K$, $T_f \sim 2200 K$ (d'après P73).

A

B

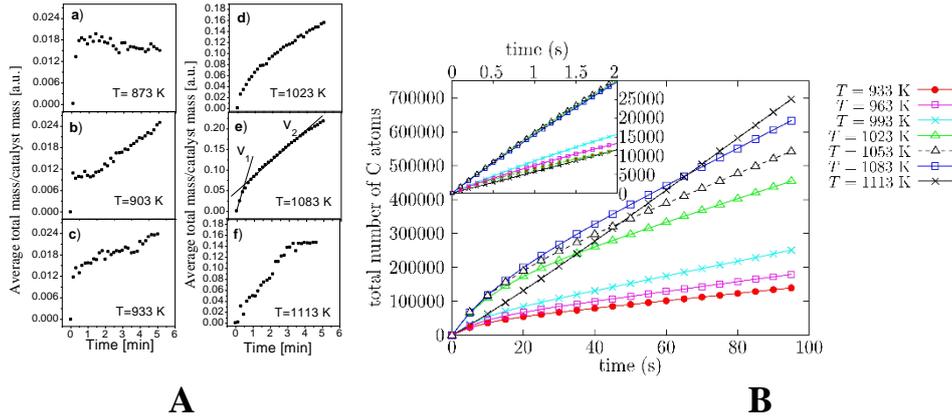


E2) Etude in situ du mécanisme de croissance par CVD thermique. (Thèse A. Senger, Post-doc W. Svrcek, col T. Dintzer et C.P. Huu, Lab Matériaux Catalytiques, Strasbourg)

Nous avons parallèlement étudié *in situ* la cinétique de croissance de CNTs multiparois (MWCNTs) par CVD thermique (CVD classique n'utilisant que la température de chauffage du réacteur pour l'activation des gaz). Les mesures ont été obtenues sur une microbalance à vibrations très sensible (Tapered Element Oscillating Microbalance : TEOM). Nous avons déterminé, à notre connaissance pour la première fois, dans le cadre de la croissance de nanotubes de carbone (mais pas dans le cadre proche de la croissance des nanofibres de carbone), les paramètres cinétiques de la croissance (ordres par rapport aux pressions partielles, énergies d'activation sur des poudres catalytiques à haute surface spécifique telles que Fe/Al₂O₃, Fe ou Ni échangés dans la faujasite, et des substrats plans tels que Ni déposé sur SiO₂/Si(100)). Nous avons ensuite modélisé les prises de masse expérimentale en développant un modèle multiéchelle de différences finies tenant compte de toutes les étapes du procédé VLS. Ce modèle permet de rendre compte de tous les effets cinétiques observés, en introduisant seulement deux hypothèses : une valeur expérimentale de la constante d'adsorption de l'hydrocarbure et de dissociation en carbone, et une transition solide-liquide de la particule catalytique fortement carburée à 973K, ce qui modifie sensiblement le régime de diffusion. Les principaux faits expérimentaux observés sont (Figure 18).

- La prise de masse s'effectue en deux étapes : l'une v_1 initialement très rapide correspondant à l'adsorption de l'hydrocarbure, puis à l'absorption de carbone par la particule catalytique, l'autre v_2 correspondant à la croissance même du tube avec une vitesse linéaire.
- L'absorption de carbone par la particule correspond généralement à la formation d'un carbure (Fe₃C et autres carbures plus riches en carbone)
- La croissance est une réaction cinétique en puissance 1/2 par rapport à $P_{C_2H_6}/P_{H_2}$, donc du premier ordre par rapport à P_C/P_H , tandis que la valeur de l'énergie d'activation (100 kJ/mole) est en bon accord avec un modèle où **la réaction limitante du processus de croissance est l'étape d'adsorption de l'hydrocarbure en compétition avec l'hydrogène.**
- Enfin il faut noter que les étapes de nucléation (carburation de la particule catalytique) et d'empoisonnement du catalyseur sont mis en évidence à basse (903K) et haute (> 1100K), respectivement
- nous avons émis l'hypothèse à partir de la concentration de carbone en cours de nucléation que celle-ci a lieu à partir de chaînes carbynes. Cette hypothèse est en bon accord avec les calculs

Figure 18 : Cinétique de l'augmentation relative de masse dans la microbalance TEOM (C₂H₆ : H₂ = 1:2, temps de synthèse 5 min). L'échelle Δm est normalisée à la masse catalytique. Les vitesses de croissance v_1 et v_2 sont illustrées sur la Figure 18Ae. A) courbe expérimentale et B) courbe calculée (d'après P78).



E3) Réseau de nanotubes alignés obtenus par approche lithographique top-down. Application aux propriétés d'émission de champ. Post-doc B. Vigolo ; Collaborations Thales RT (réseau RNMT CANAST), Institut de Microtechnologies (IMT), Bucarest, Roumanie ; H. Lezec, ISIS, Strasbourg.

Les nanotubes conjuguent positivement deux effets pour l'émission de champ: un effet géométrique et un effet électronique. La géométrie du nanotube de longueur L en forme de pointe, à rayon de courbure r très faible (< 1 nm au minimum) et de rapport d'aspect $a = L/r$ grand, est particulièrement idéale pour ce type d'application. Par ailleurs le carbone graphitique est un excellent conducteur, très stable chimiquement en l'absence d'oxygène. Il importe cependant d'orienter les nanotubes pour obtenir une émission stable. Cela nécessite des procédés de croissance de type CVD activé par plasma sur un substrat plan, dont les détails de croissance ont été décrits plus haut. Un paramètre important pour l'émission d'électrons (intensité, stabilité) sera la densité contrôlée des nanotubes et la réalisation de réseau pour annihiler l'écrantage du champ électrique au sommet de l'émetteur.

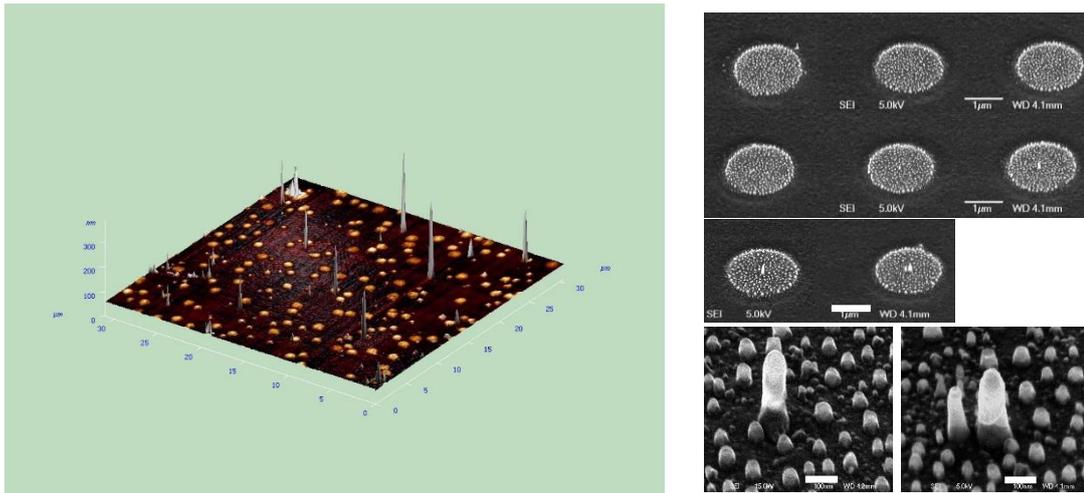
Dans le cadre d'un contrat RMNT « CANAST », nous avons mis au point un dispositif pour les télécommunications dans le domaine encore inexploré des fréquences microondes. Les mesures d'émission de champ sont effectuées au laboratoire THALES d'Orsay (P. Legagneux).

Nous avons obtenu la croissance localisée de nanotubes de carbone à partir de substrats lithographiés Ni(plot)/TiN(plot)/Si(100), en définissant des plots de nickel de $1\mu\text{m}$ (lithographie UV) ou de 100-200 nm (lithographie électronique). Des réseaux de nanotubes individuels orientés verticalement ont ainsi pu être préparés sur une surface de 1 mm^2 de type Ni@MWCNT/TiN(plot)/Si(100). La densité de courant obtenue à un champ seuil de quelques $\text{V}/\mu\text{m}$ est de $1\text{ A}/\text{cm}^2$ environ (Figure 19). Dans ce consortium nous avons étudié l'émission de champ à partir d'une large gamme de nanostructures carbonées (depuis MWCNTs jusqu'au diamant) et nous avons pu montrer que les MWCNTs présentent les champs seuil d'émission les plus faibles. Nous avons également défini la taille minimum de plot de catalyseur (200 nm) pour qu'un seul nanotube individuel soit obtenu. Pour cela nous avons combiné une approche par lithographie optique, puis par faisceau d'ions focalisés (FIB).

Figure 19 : A) Image AFM d'un réseau de CNTs individuels Ni@MWCNTs /TiN/Si(100). B) Photos MEB de CNTs obtenus sur différents plots après réduction par FIB. De la gauche vers la droite et de haut en bas les diamètres sont 20 nm, 40 nm, 60 nm, 80 nm, 120 nm, 160 nm, 200 nm and 240 nm. En bas photo MEB d'un MWNT unique obtenu sur le plot de diamètre 200 nm et de nanotubes 'twins' obtenus avec un diamètre de 240 nm, respectivement (d'après P76).

A

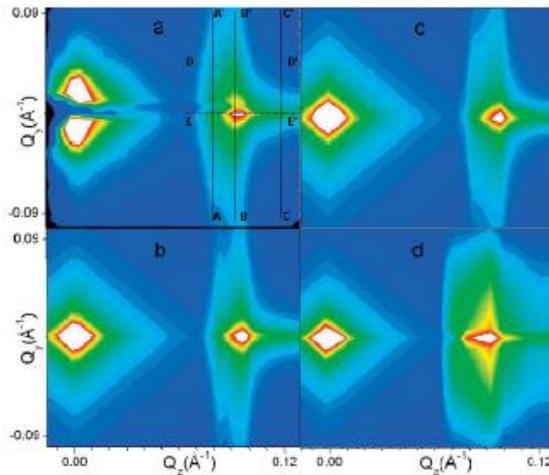
B



E4) Etude de l’alignement mutuel des films de nanotubes de carbone (GISAXS et XAS). (Post-doc J. Mane Mane, Collaborations A. Barbier, CEA, Saclay, P. Parent et K. Laffon, LURE, Orsay ; J.L. Bantignies, LPCVN, Montpellier)

Il nous est apparu nécessaire de caractériser l’alignement mutuel de VA CNTs d’un point de vue plus quantitatif que la simple visualisation par MEB. Pour cela nous avons mis en œuvre deux techniques distinctes d’analyses structurales et spectroscopiques de films de nanotubes de carbone (Co@VA CNTs/ SiO₂ (épaisseur 5 nm)/Si(100)) obtenus par le procédé DC HF CCVD. Par diffraction aux petits angles en incidence rasante (GISAXS), il n’a pas été obtenu de corrélations entre les nanotubes alignés. Ceci peut s’expliquer par le caractère aléatoire du dépôt des catalyseurs. Cependant l’analyse des images GISAXS réalisée dans les modes Distorted-Wave Born Approximation (DWBA) and Effective Layer Born Approximation (ELBA) (Figure 20) a permis de déterminer des paramètres importants (densité de CNTs, longueurs caractéristiques, dispersion atomique du Co le long des CNTs), apportant des informations structurales (distribution des diamètres et des longueurs) et sur les corrélations (densité, alignement mutuel et orientation moyenne). Les résultats sont en bon accord avec les observations MEB et MET. De plus il est apparu nécessaire d’introduire une contribution mixte C–Co entre le carbone et le cobalt, suggérant que le cobalt remplit en fait le tube en cours de croissance.

Figure 20: A) GISAXS experimental (ligne ID1, ESRF, Grenoble). B) Image ELBA comprenant carbone et cobalt; C) Image ELBA incluant une contribution Co-C supplémentaire le long du tube; D) Image DWBA utilisant les paramètres déterminés par ELBA (d’après P69).



Par spectroscopie d'absorption X (XAS), il a été possible également d'obtenir un paramètre d'alignement en considérant l'intensité relative de la transition vers les états π^* au seuil du carbone. Une analyse géométrique de l'intensité de ce signal a été menée en fonction de l'angle d'incidence de la lumière et de la morphologie de différentes nanostructures carbonées (telles que fibres de carbone, oignons de carbone, nanomurs, etc...). On a pu montrer que seuls les nanotubes présentent un alignement des plans graphitiques verticalement au support. Des degrés d'alignement de 60-70% ont été obtenus.

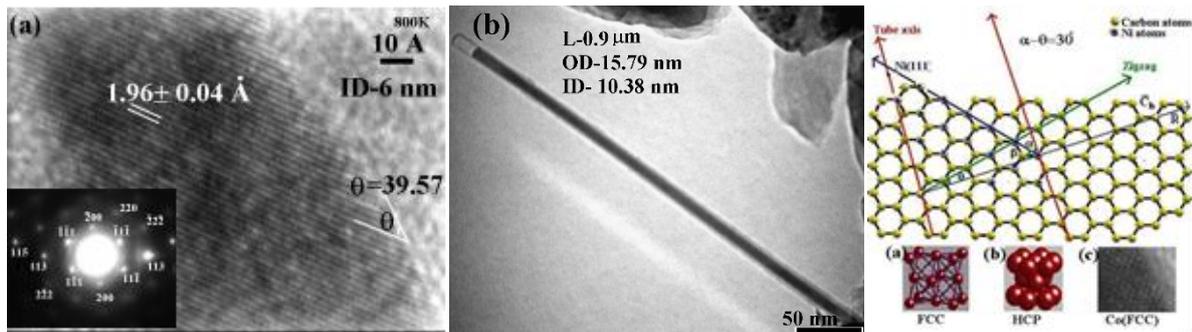
E5) Etude structurale du remplissage des nanotubes. (Thèse C. Fleaca ; Post-doc W. Svrcek ; Collaborations IIT, Bombay ; INFPL, Bucarest).

L'étude du remplissage des nanotubes s'est avérée importante dans le cas des complexes FM@VACNTs obtenus par procédé DC HF CCVD pour de futures propriétés magnétiques.

Avec un groupe de l'Institut Indien de Technologie de Bombay, nous sommes parvenus à introduire de grandes quantités de Co et de Ni monocristallins, avec des longueurs de plusieurs centaines de μm sur des diamètres de quelques dizaines de nm (Figure 21). On a étudié les propriétés structurales de ces cylindres métalliques. Il est possible à partir de l'orientation des plans (111) du nickel observé (α) d'en déduire l'angle chirale θ du cylindre de graphène encapsulant la particule métallique par la simple relation géométrique $\alpha - \theta = 30^\circ$. Ce résultat s'avère bien reproductible et en particulier dans le cas du cobalt on trouve des angles d'orientation différents suivant que le cobalt est FCC ou HCP.

Des particules de fer de taille monodisperse autour de 5 nm ont été élaborées par pyrolyse laser (INFL, Bucarest). Nous avons étudié la structure de ces particules de fer avant et après croissance PE HF CCVD, puis nous avons mesuré les propriétés d'émission de champ des films ainsi obtenus. Les seuils d'émission sont faibles (1-2 V/ μm) et dépendent peu de la nature chimique initiale de la particule, qui peut être soit du fer carburé, soit de la maghémite Fe_2O_3 . Cependant il reste à obtenir une meilleure dispersion de ces particules qui sont initialement très agglomérées.

Figure 21 : (a) Image d'un nanofil de nickel encapsulé dans un nanotube : aspect ratio 90 ; (b) Image du réseau du nanofil de nickel (111) orienté. Les plans du nickel sont visibles le long de toute la particule ; (c) Modélisation du recouvrement des plans de nickel (cercles bleus) avec la feuille de graphène (cercles jaunes). L'angle α est l'inclinaison du plan avec l'axe du tube, \hat{C}_h est le vecteur chirale et θ l'angle chirale. Par simple déduction géométrique $\alpha - \theta = 30^\circ$ donc $\theta = 9.6^\circ$ (d'après P60).



Il a été possible de remplir des MWCNTs par des nanocristaux de silicium (Si-ncs). Cette fois ci cependant le nanotube n'est pas directement rempli en cours de croissance comme catalyseur. Il a fallu donc réaliser en post-croissance une série de traitements thermiques puis chimiques (purification, ouverture, remplissage) pour introduire les Si-ncs à l'intérieur du nanotube. Des particules de 5-10 nm ont ainsi pu être introduites. Les propriétés de photoluminescence ont été mesurées. La méthode s'avère prometteuse pour filtrer les Si-ncs en taille, et par conséquent la bande de photoluminescence.

E6) Purification des nanotubes de carbone (col J.C. Bantignies, LCVN, Montpellier et B. Vigolo, Institut Jean Lamour, Nancy) (P81)

Nous avons utilisé les techniques d'analyses XPS et XAS pour mieux définir les conditions de purification de nanotubes de carbone préparé par décharge et qui présentent à l'état brut une grande quantité d'impuretés carbonées, de métal catalytique (Ni et Y), de défauts structuraux. En collaboration avec des équipes de Montpellier et de Nancy, nous avons mis en œuvre différentes étapes classiques de purification : oxydation sèche à 350°C ; traitement acide et enfin recuit haute température. Conjugué aux analyses par thermogravimétrie, par spectroscopies infrarouge et Raman, par diffraction des rayons X, il est possible de mesurer effectivement la proportion de nanotubes restant et leur degré de pureté. L'analyse XPS permet notamment de mettre en évidence une oxydation sèche des nanotubes suivant un mécanisme qui a pu être précisé. Nous continuons cette collaboration. Ainsi nous avons caractérisés par XPS les films de nanotubes modifiés par le chlore suivant un procédé original.

E7) Propriétés magnétiques de nanoparticules ferromagnétiques orientées à base de nanoparticules encapsulées dans des réseaux orientés de nanotubes de carbone préparés par CVD par injection (col Université de Minsk, Belarus ; Université de Kiev, Ukraine) (P89, AC47)

Cette collaboration concerne notamment l'Institut de Physique de Kiev (Ukraine) et l'Institut de Radioelectronique de Minsk (Belarus) (voir aussi Perspectives de Recherche). Elle se poursuit suivant deux axes : les propriétés magnétiques que nous mesurons par SQUIDD et que nous résumons ici ; les propriétés structurales de ces films qui fait l'objet d'un axe des perspectives de recherches plus loin.

Les propriétés magnétiques des nanoparticules à base de fer obtenues durant la croissance CVD par injection se révèlent très variables suivant les paramètres CVD utilisés. Nous avons minimisé la concentration de ferrocène (C_F), de façon à n'obtenir que des nanoparticules encapsulées dans les nanotubes. On n'a alors que des nanoparticules ferromagnétiques de formes, de dimensions et de nature différentes. Les phases ferromagnétiques principales sont la cémentite Fe_3C et α -Fe. La concentration de cémentite augmente à fort C_F , tandis que α -Fe domine à faible C_F .

A la fois la dépendance de la carrure et du champ coercitif sur C_F indiquent que l'interaction moindre est obtenue avec $C_F = 0.5\%$. Le champ coercitif dans le domaine de

température 2 K – 300 K suit une loi en $T^{0.77}$ classique pour des nanoparticules orientées au hasard.

Les cycles isothermes d'aimantation ont été étudiés dans le cadre du modèle des lois d'approche à la saturation (LAS), soit :

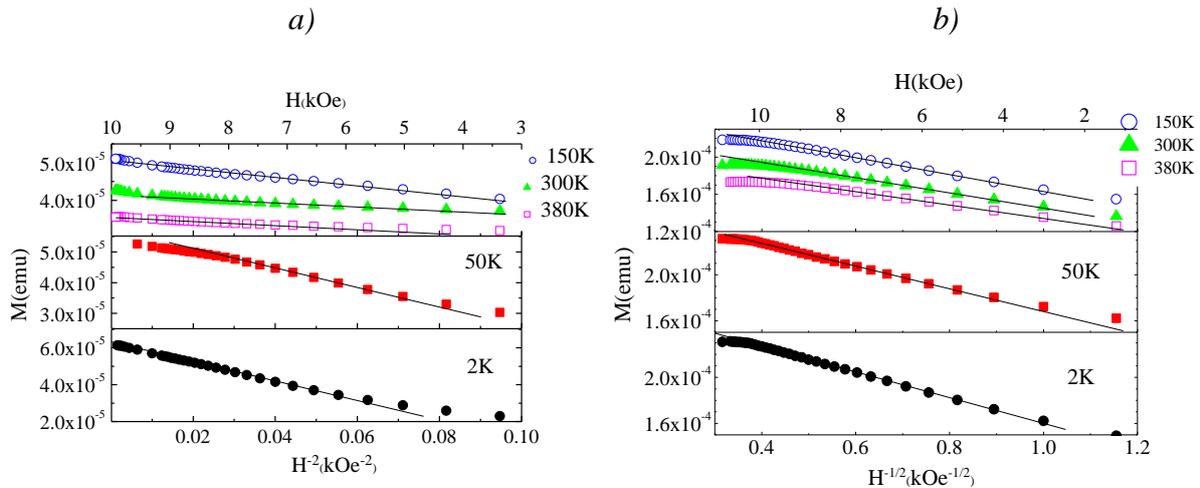
$$\frac{M(H)}{M_{sat}} = 1 - \left(\frac{1}{\sqrt{15}} \times \frac{\langle H_a \rangle}{H} \right)^{(4-d)/2} \sim H^{-(4-d)/2},$$

où $\langle H_a \rangle$ est le champ anisotrope moyen et d est la dimensionnalité spatiale du composite magnétique.

Pour $C_F = 0.5\%$ les particules ne sont pas couplées. Pour de plus grandes valeurs de C_F l'interaction d'échange domine et la dimensionnalité du système est $d = 3$. Les énergies d'échange et d'anisotropie sont les plus grandes à $C_F = 0.5\%$ (Figure 22).

A partir de cette étude, il a été possible de déterminer les valeurs de tous les paramètres micromagnétiques du système: Constante d'échange A , constante d'anisotropie effective K_{eff} , champ d'anisotropie et d'échange, longueur de corrélation ferromagnétique dans le cadre du modèle d'anisotropie aléatoire (RAM). Nous orientons maintenant nos analyses de résultats vers le comportement des cycles à faible aimantation où des propriétés remarquables (spin organisés en vortex), mais plus délicates à interpréter.

Figure 22 : Analyse des lois d'approche à la saturation (LAS) de l'échantillon à $C_F = 0.5\%$ (a) et $C_F = 1\%$ (b). $2K < T < 380K$. Les droites sont un ajustement pour chaque température (d'après P 95).



Nous participons également à la caractérisation de matériaux hybrides à base de nanotubes de carbone pour la furtivité dans le cadre d'un projet OTAN.

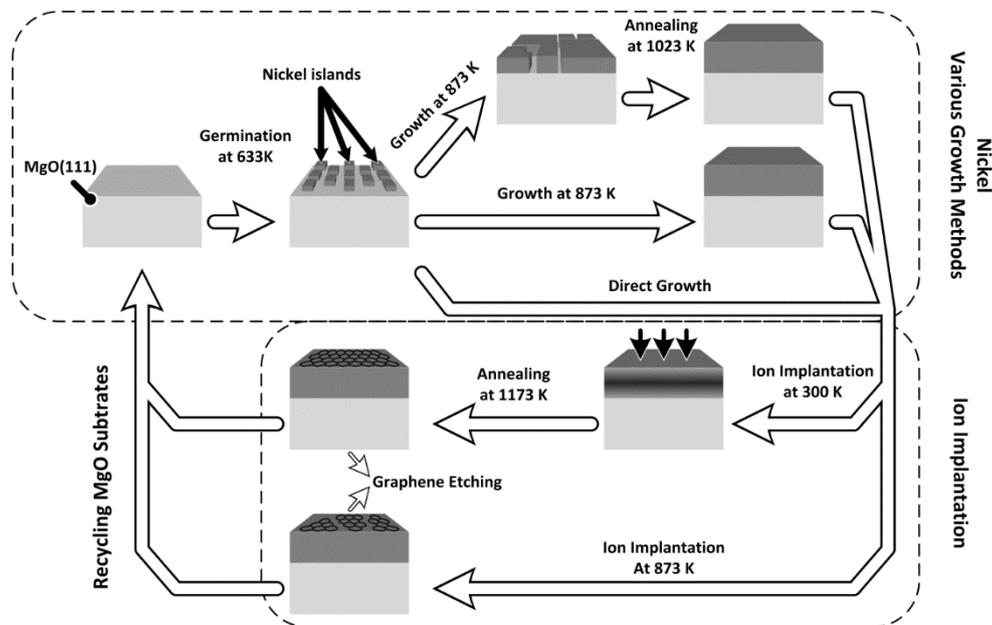
F Films fins de graphène

F1 Procédé par implantation/diffusion de carbone dans une matrice métallique.

J'ai effectué une mobilité d'une année en 2011 au LPICM à l'Ecole Polytechnique (Palaiseau) suivie d'une affectation en 2012 dans le nouvel Institut ICube de Physique Appliquée de l'Université de Strasbourg et du CNRS, où je suis responsable-adjoint de l'équipe MATériaux pour les Composants Electroniques et le PhotoVoltaire (MaCEPV/ICube à Strasbourg, dont je suis responsable-adjoint). Nous avons abordé la croissance de films graphène en surface et à l'interface par un procédé spécifique d'implantation d'ions carbone suivie d'un recuit diffusant le carbone avec à terme une application spécifique concernant les électrodes transparentes pour le photovoltaïque et les capteurs (Figure 23).

Les exceptionnelles propriétés de transport électriques découlant de la structure de bande électronique du graphène n'ont été mises en évidence que très récemment (2005) après sa préparation par une méthode d'exfoliation. Le graphène montre un effet de champ électrique bipolaire avec des mobilités allant jusqu'à $40\,000\text{ V/cm}^2/\text{s}$ dans le meilleur des cas (Graphène sur SiC), ce qui est encore loin de la limite maximum théorique évaluée à $200\,000\text{ V/cm}^2/\text{s}$. La mobilité électronique est cependant limitée par les impuretés, la corrugation ou les phonons optiques du substrat. Ces propriétés de transport sont très dépendantes du nombre de monocouches, induisant une ouverture de gap dès la formation de bicouches; du contrôle des défauts intrinsèques; de la taille des fragments de graphène (nanorubans); de l'interaction avec son substrat; du dopage chimique qui induit également une ouverture de gap électronique, etc... Bref tout ceci suggère combien les propriétés de transport du graphène vont dépendre des modes de préparation des échantillons, et les meilleures caractéristiques n'ont été obtenues que par des méthodes difficiles à extrapoler sur une grande échelle (exfoliation, film sur substrat cher comme SiC).

Figure 23: Préparation de graphène (surface) /Ni(111)/MgO(111) incluant la préparation de film de nickel (haut), l'implantation de carbone, le recuit thermique et un recyclage du substrat monocristallin (bas) (P93).



Plus récentes, les techniques de type Chemical Vapor Deposition (CVD), à partir de matrices métalliques (Cu, Ni) capables d'absorber (Ni) ou d'adsorber (Cu) le carbone en donnant ensuite un film de graphène, apparaissent efficaces et d'un moindre coût opératoire. Mais le processus d'élaboration reste difficile à contrôler.

Les intérêts de la technique d'implantation, très utilisée dans l'industrie électronique, par rapport aux autres procédés plus ou moins dérivés de la CVD pour la formation de graphène sont nombreux:

- Contrôle précis et uniforme de la dose de carbone implanté par la fluence du faisceau d'ions.
- On peut jouer suivant l'énergie et la température du substrat sur la localisation plus ou moins profonde de ce carbone dans la matrice métallique. La diffusion du métal peut alors s'opérer préférentiellement soit à la surface, soit à l'interface suivant la localisation initiale du carbone.

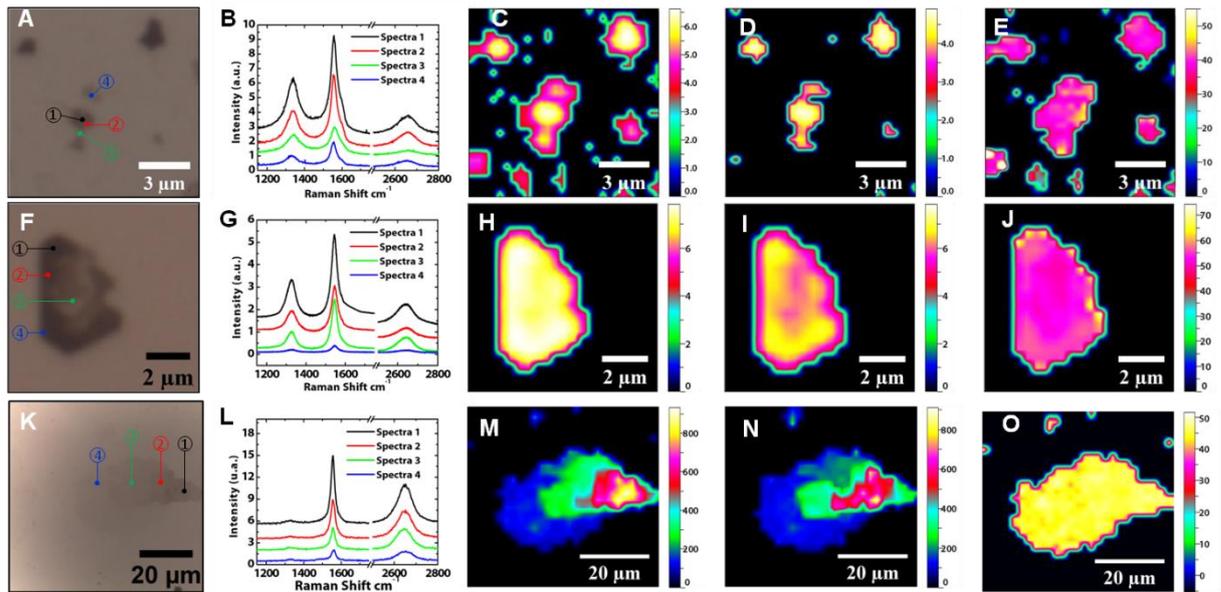
- Par rapport au procédé CVD impliquant des gaz, on s'affranchit de l'étape de décomposition catalytique à la surface du métal.
- Cette étape est intégrable à terme dans la réalisation de dispositifs électroniques sans transfert, dans le cas d'une croissance à l'interface.
- On peut réaliser directement (in situ) un dopage du matériau par coimplantation. Le dopage p par B ou n par N fait l'objet actuellement d'actives investigations car elle permet de réaliser une ouverture contrôlée de gap des films de graphène. L'implantation est une technique de choix pour réaliser ce dopage dans les procédés actuels. Les implantations ont été réalisées sur l'implanteur de Cronenbourg du MaCEPV comportant une plate-forme d'implantation (ACACIA : 15-200 keV) et d'analyse par faisceaux d'ions.

F2 Films fins de graphène en surface par implantation/diffusion dans une matrice métallique

Notre projet a d'abord été conduit dans l'optique d'obtenir des films fins de graphite à une surface de nickel ou de cuivre. Nous avons travaillé sur des couches minces Ni(200 nm)/SiO₂(300 nm)/Si(100) tout d'abord [P87, P90], mais rapidement nous avons pris en compte la nécessité de travailler avec des couches minces orientées épitaxialement Ni(111)/MgO(111) [P93] pour éviter les joints de grain, sites potentiels de nucléation, et diminuer la rugosité. La croissance contrôlée par RHEED est de type 3D orientée suivie de la coalescence des cristaux orientés. C'est pourquoi on s'est attaché à distinguer une étape de nucléation basse température d'une étape de croissance haute température pour minimiser l'épaisseur du film, éventuellement suivie d'un recuit à plus haute température pour diminuer la rugosité.

Le choix du métal s'est avéré crucial et a conduit à des comportements différents. La réalisation de films monocristallins de Cu (200-400nm) ou de Ni (300-450nm) a été obtenue par ablation laser pulsée (PLD) [AC51] et épitaxie par jet moléculaire (MBE), respectivement. Avec le cuivre les résultats obtenus par la méthode d'implantation sont plus complexes que ceux obtenus par CVD (monocouche de graphène). Avec le nickel, on peut stabiliser des multicouches fines de graphène mais la vitesse de diffusion du carbone est grande et donc la probabilité d'obtenir des couches inhomogènes reste importante.

Figure 24: (A, F, K) Images optiques; (B, G, L) Spectres Raman individuels Raman marqués sur les images (A, F, K) avec le même code couleur, respectivement; (C, H, M) Images Raman de la bande G; (D, I, N) Images Raman de la bande 2D; (E, J, O) Images Raman concentration ¹³C selon le déplacement de la bande G. Echantillons Ni/MgO_3 (A-E), Ni/MgO_4 (F-J) et Ni/MgO_6 (K-O), respectivement.



Avec des énergies par atome de carbone de 20 keV il est possible d'implanter le carbone à une dose proche de la monocouche de graphène, soit $3.6 \cdot 10^{15}$ at/cm², dans la matrice de carbone. Avec un traitement thermique à 600°C, on fait diffuser le carbone en surface, formant du graphène multicouche. Cependant nous nous sommes rapidement aperçus que le bilan carbone final, déterminé par analyse de réactions nucléaires (NRA), par imagerie Raman et XPS, dépassait la concentration attendue en carbone. C'est pourquoi nous avons mis en œuvre l'implantation de ¹³C et développé une série d'analyses par spectroscopie Raman et NRA impliquant ¹²C et ¹³C. C'est ainsi que l'incorporation de ¹²C sous forme d'impuretés induit une nucléation rapide de fragments graphène, tandis que le ¹³C précipite puis se graphénise [P90]. Sur des films épitaxiés de nickel on augmente fortement la surface des fragments, mais la vitesse de nucléation reste trop forte liée à la forte sursaturation en carbone et à la présence plus faible mais encore effective de joints de grain (Figure 24).

F2 Caractérisations et applications du graphène

Par ailleurs nous sommes intervenus sur d'autres travaux concernant le graphène en collaboration avec le Laboratoire de Catalyse et de Chimie de l'Environnement de Strasbourg (ICPEES, coll I. Janowska, S. Zafeiratos). Dans le cadre du coencadrement de la thèse de Azhar Pirzado, nous avons réalisé des électrodes transparentes pour le photovoltaïque organique à base de graphène préparé par abrasion mécanique, déposé par vaporisation, seuls ou en présence de nanotubes de carbone. Nous avons obtenu des résistances de ces films inférieures au kΩ/cm² et des transmissions de l'ordre de 80%, ce qui est correct pour des électrodes transparentes conductrices. Par contre le dispositif photovoltaïque obtenu n'a pas donné un dispositif redresseur attendu. Ceci est lié à la trop grande rugosité des films ainsi obtenus, engendrant des court-circuits entre les différentes couches du dispositif. Nous avons également étudié l'interaction par spectroscopie Raman entre des particules catalytiques de cobalt et du graphène obtenu par exfoliation du graphite HOPG. Les interactions (rétrodonation d'électrons) sont spectaculaires avec des déplacements de la bande G importants.