

Trajectoire de Recherche

(les renvois en italiques sont détaillés dans la partie titres et travaux)

Dans une première partie notre parcours scientifique est retracé en une dizaine de pages en précisant le contexte et les principaux résultats obtenus. Un synopsis (page précédente) permet également de détailler les mobilités thématiques et géographiques. Une analyse plus détaillée des résultats est alors proposée (environ 35 pages). Enfin nous terminons par les perspectives de recherche. *Références utilisées : P : article ; AC : actes de congrès ; T : thèse ; D : DEA ou Master II ; Co : Collaborations contractuelles.*

Introduction

Nos recherches commencées en 1978 ont constamment évolué depuis l'étude des mécanismes de réactions catalytiques d'hydrocarbures saturés jusqu'à la nucléation-croissance de matériaux carbonés par dépôt d'une phase vapeur carbonée activée, en passant par l'étude des matériaux catalytiques et par la nucléation-croissance du diamant CVD. Nonobstant la diversité des moyens d'élaboration et des thèmes abordés, il existe un fil conducteur dans ces évolutions thématiques que l'on peut lier à **la réactivité du carbone en vue de la catalyse ou en vue de l'élaboration de matériaux carbonés (diamant, Diamond Like Carbon, nitrures de carbone, agrégats (oignons, tripodes), nanotubes, graphène plus récemment)**. Les points communs suivants peuvent être soulignés :

- 1) **Les transformations à une interface gaz-solide** a conduit à la mise en oeuvre de dispositifs expérimentaux (réacteurs catalytiques, chambre de nucléation-croissance) couplés à des techniques d'analyse (XPS, EXAFS, XAS, mesures électriques, mesures plasma) visant à suivre ces dynamiques d'évolution dans les conditions les plus proches de la transformation.
- 2) **La transformation des composés du carbone et de l'hydrogène ou la formation de phase carbonées** ont été obtenues essentiellement en faisant varier la nature de l'activation (qu'elle soit catalytique, ou thermique, ou par plasma, ou ionique plus récemment)
- 3) Enfin la nature des applications à long terme visées par ces travaux ont pu être bien différentes (catalyse de raffinage, dépollution automobile, enfin plus récemment matériaux pour l'électronique et le magnétisme).

Soulignons par ailleurs que toutes ces recherches ont mis en évidence combien l'étonnante labilité dans l'hybridation des liaisons du carbone conduit à des matériaux fascinants et notamment la forme, l'état chimique et structural en surface peuvent être fortement

influencés par l'environnement chimique en cours de croissance, ce qui a donné lieu à des études de croissance passionnantes.

Déroulement des recherches

1 Réaction catalytique des hydrocarbures.

J'ai préparé à partir de 1977 une thèse d'Ingénieur-Docteur soutenue en 11/1980 au Laboratoire de Catalyse et de Chimie des Surfaces de Strasbourg, alors dirigé par le Prof. F.G. Gault. Le sujet portait sur la réactivité d'hydrocarbures saturés (hexanes) catalysée par un composé superacide, le pentafluorure d'antimoine inséré dans le graphite. Ce travail a d'abord comporté la synthèse de ce composé d'insertion de graphite du premier stade ($\text{SbF}_5\text{C}_{6,5}$). Puis, en utilisant une technique de marquage isotopique au carbone 13, nous avons pu élucider et classer les mécanismes d'isomérisation de squelette et de dégradation de ces hydrocarbures et préciser la nature des intermédiaires réactionnels de type ions carboniums [P1-P3, AC1, AC2].

A la suite de mon entrée au CNRS (10/1982) dans le même laboratoire, j'ai démarré un nouveau sujet de recherches portant sur la catalyse de composés intermétalliques à base de terres rares et de métaux de transition, en particulier CePd_3 , où la forte densité d'états au niveau de Fermi permettait d'espérer une forte activité catalytique intrinsèque [P4, P6]. Par la suite, ma contribution propre à l'étude des mécanismes de réactions catalytiques s'est focalisée sur la catalyse d'isomérisation et d'hydrocracking des alcanes sur palladium déposé sur différents supports (Al_2O_3 , oxydes de terre rare, TiO_2) ou promoteurs (terres rares). J'ai pu rendre compte des sélectivités catalytiques sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en m'appuyant sur **la chimie très riche des complexes réactionnels du palladium** [P14]. J'ai ensuite utilisé ces réactions modèles comme sonde de l'interaction entre le palladium et le promoteur ou le support [P9, P21, P34, P37, P42, T1]. J'ai également participé à l'étude de l'hydrogénation des alcènes insaturés sur intermétalliques [P12, T2] et à la sélectivité dans le gaz de synthèse $\text{CO} + \text{H}_2$. J'ai en particulier postulé et vérifié une sélectivité renforcée en alcools lourds en utilisant des catalyseurs d'oxydes de terres rares de structure fluorite (Ce, Pr, Tb) [P9-P10].

2 Nouveaux matériaux catalytiques : Etudes chimiques et physiques (XPS, EXAFS, XAS)

J'ai alors rapidement évolué vers l'étude physique des matériaux catalytiques et plus particulièrement des métaux de transition déposés sur oxydes de terres rares, systèmes catalytiques importants, **pour la dépollution automobile** en particulier. C'est à cette époque

que nous avons démarré des études systématiques par spectroscopie de photoélectrons (XPS), notamment les fluctuations de surfaces des états d'oxydation de la terre rare (cérium plus particulièrement) dans des systèmes modèles pour la dépollution automobile tel que MT/ReO_x et $MT-ReO_x/Al_2O_3$ (MT : métal de transition tel que Pd, Pt, Rh; ReO_x : oxyde de terre rare tel que La_2O_3 , CeO_2 , PrO_x , TbO_x , Nd_2O_3 , etc...) [P5]. Citons entre autres résultats la réduction du support oxyde de terre rare de structure fluorite (CeO_2 , Pr_6O_{11} et Tb_4O_7) activé par le métal de transition et le rôle du chlore dans l'activité catalytique. **Cette réduction de la terre rare, très difficile en l'absence de métal de transition, est réversible, et elle est à la base des interprétations sur le rôle du cérium dans la dépollution automobile [P7, P16, P17, T3, T4].** Celui-ci joue le rôle d'un volant d'inertie avec stockage puis libération d'oxygène lorsque les effluents gazeux du cycle moteur sont faiblement oxydants puis faiblement réducteurs, respectivement. Après ma soutenance de doctorat d'Etat (06/1985), je suis parti une année en stage post-doctoral au Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Synchrotron (LURE) à Orsay pour acquérir les techniques d'EXAFS et d'absorption X (XAS), plus particulièrement sur ce thème. En effet ces méthodes présentent l'avantage de pouvoir étudier la structure des matériaux divisés à l'échelle de nanoparticules et/ou d'amorphes et de pouvoir étudier leur comportement en cours de réaction. J'ai pu ainsi mettre au point un réacteur expérimental sur une ligne DCI du LURE dédiée au cas spécifique très absorbant du seuil L_{III} du cérium. Les fluctuations d'oxydation de la cérine en présence ou non d'un métal de transition dans des conditions réductrices ou oxydantes ont pu ainsi être étudiées in situ [T3, AC5, AC8-9]. Un modèle de réduction de la terre rare a alors pu être proposé, rendant compte des propriétés très particulières de celle-ci en présence d'un métal de transition [P18]. Celui-ci dissocie l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique, qui agit alors comme un puissant agent de réduction de la cérine. Une collaboration contractuelle fructueuse a été nouée sur ce sujet avec Rhône-Poulenc (1988-1990) et d'autres laboratoires universitaires aux compétences complémentaires [Co2] où notre contribution dans le domaine des spectroscopies XPS et XAS a été essentielle. Elle a abouti, entre autres, à une publication qui fait référence encore aujourd'hui pour des catalyseurs d'oxydo-éducation [P11, citée près de 500 fois].

Nous avons également pu démarrer au LURE de nouveaux sujets de recherche qui se sont poursuivis après mon stage post-doctoral au Laboratoire de Catalyse de Strasbourg. Nous avons ainsi étudié par EXAFS au seuil L_{III} du platine **la formation in situ de particules de platine ultra-dispersées sur Al_2O_3 (taille < 1 nm) à partir de la réduction d'un complexe hexachloroplatinique $PtCl_6^{2-}$ ancré sur le support (naissance d'une particule métallique**

supportée). On a pu décrire les différentes étapes du processus: dépopulation de ligands, diffusion de particules atomiques et coalescence [AC6, AC7]. Ce thème a ensuite été repris dans le cadre d'un PICS Franco-Argentin sur la stabilité et la dispersion des catalyseurs hétérogènes, nanoparticules de platine dispersées sur un support [Co4]. Nous avons abordé l'étude du frittage et de la redispersion à haute température sous différentes atmosphères réactionnelles corrosives (HCl, H₂O et O₂). Un complexe hydroxochloroplatinate a pu être postulé à partir de ces expériences, ainsi que l'existence de deux phases dispersées (2D et agrégat) dont les proportions sont fonctions de la concentration relative de surface d'ions chlore et hydroxyles, respectivement, et induisent de ce fait soit le frittage, soit la redispersion de la particule catalytique [P23, P39].

3) Nucléation-croissance CVD du diamant

En 1991, j'ai rejoint le Groupe Surfaces et Interfaces (GSI) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) récemment créé afin d'y développer une nouvelle thématique concernant la **nucléation-croissance de films diamant par dépôt chimique de vapeur activée par filaments chauds (HF CVD)**.

Parmi les nombreuses applications potentielles du diamant, la mise au point de dispositifs électroniques de haute puissance capables de travailler dans des atmosphères radiatives, corrosives ou thermiques sévères était une des plus prometteuses. Postulée depuis bien longtemps, la mise en oeuvre de ces potentialités se heurtait entre autres à un problème de cristallogénèse. On peut le résumer ainsi: Comment obtenir des couches diamant hétéroépitaxiées de grande pureté cristallographique et chimique, et ceci alors

- Que la structure diamant est en compétition avec le graphite, autre variété allotropique du carbone, et plus stable dans les conditions de dépôt.
- Que les très grandes énergies de surface du diamant privilégient une croissance par ilots de type Volmer-Weber.
- Que les hétérosubstrats adéquats stables sont rares (hBN cubique, ...) avec la grande densité atomique du diamant.
- Que les conditions thermiques et corrosives du dépôt HF CVD sont sévères.
- Que l'adhésion du film au substrat est en général faible, ceci étant du entre autres à la grande inertie chimique du diamant et à la grande différence des coefficients de dilatation thermique.

Un préalable à la croissance épitaxiale impliquait donc l'élucidation du mécanisme de nucléation compétitive du diamant (vitesse, densité à saturation, sélectivité). Il était convenu à

l'époque dans la littérature que seule la présence et la réactivité en surface de l'hydrogène atomique, dissocié par les filaments chauds, contribuait à stabiliser cette phase métastable de diamant par rapport au graphite, sans fournir à cet égard d'explications vraiment convaincantes.

Nous avons mis au point un dispositif expérimental unique en France à l'époque dans le cadre du Réseau national "Diamant et Matériaux dérivés" piloté par le PIRMAT/CNRS et la DGA/DRET [Co5, Co6]. Ce dispositif permettait

- de préparer, de modifier et de contrôler la surface de départ de l'hétérosubstrat
- de réaliser des dépôts de carbone à partir d'un procédé HF CVD dans des conditions contrôlées
- de suivre de façon séquentielle le dépôt de carbone par spectroscopie de photoelectrons (XPS), spectroscopie des électrons Auger (AES) et spectroscopie de pertes électroniques (ELS), ces deux dernières techniques se révélant très sensibles à la nature du carbone (graphite, diamant, carbure).

Ce dispositif, associé à d'autres études morphologiques (MEB, AFM, TEM) et spectroscopiques (Auger à balayage, Raman) nous a permis de mettre en évidence, de quantifier et de modéliser les étapes de la nucléation-croissance du diamant sur différents substrats. En particulier nous avons conduit les premières études systématiques sur des surfaces monocristallines de silicium Si(100) et Si(111) [T5, P15, P19, P25-27] et de cuivre (111) [T6, P28, AC12, AC18]. D'autres études ont concerné des surfaces polycristallines : silicium dopé en surface par le carbone [P22, P38], cuivre [P70], titane et ses alliages [T7], WC-Co [P35, AC19, Co7], nickel [T8, AC44], iridium [P43]; puis des couches minces orientées telles que siliciures de nickel NiSi₂/Si(100) et Ni₃Si(111)/Si(111) choisis pour leurs paramètres de maille favorables avec Si(100) et diamant(111), respectivement [Co10, T8, P41] et de cobalt CoSi₂ [P30]. Ces substrats étaient supposés mieux adaptés à la croissance hétéroépitaxiale du diamant en termes d'accord cristallographique, de coefficients relatifs de dilatation thermique et d'énergies de surface.

D'une manière générale, **la nucléation du diamant** est toujours observée dans les conditions HF CVD mais avec des cinétiques extrêmement variables suivant la nature chimique et cristallographique du substrat, et des prétraitements subis. **Elle est due à la fois à la réactivité sélective de l'hydrogène atomique vis-à-vis du carbone, et à la nature et à la réactivité du substrat avec le carbone.** Rien n'a mieux illustré cette double interaction que les études conduites sur monocristaux de silicium (100) et (111) [P19, P25, P26] et de cuivre (111) [P28].

Sur silicium, nous avons observé

- 1) La formation d'une couche de carbure de silicium d'épaisseur variable suivant l'état de surface du silicium, mais toujours de l'ordre de quelques nm.
- 2) La gravure sélective du substrat par l'hydrogène radicalaire conduisant à la formation de figures d'attaque de symétrie 3 sur Si(111) ou de symétrie 4 sur Si(100). L'attaque est inhibée par le carbone [P32].
- 3) La mise en évidence d'une population d'embryons coexistant avec les germes de diamant. Ceux-ci se localisent au bord des figures d'attaque sur les substrats propres et aléatoirement sur les substrats préalablement traités (mécaniquement ou ultrasoniquement) ou dopé au carbone en surface. Leur nature propre a ensuite pu être précisée par des études de microscopie électronique sur des lames amincies [T10, P44, AC24, AC25].

Nous avons alors postulé un mécanisme de nucléation de type Avrami impliquant les étapes successives de transformation de phase du carbone en surface [P38]: i) Création des sites de nucléation soit par traitement préalable ex situ (sites extrinsèques obtenus par prétraitements), soit en cours de déposition, notamment par gravure (sites intrinsèques) ; puis ii) formation d'un embryon carboné au niveau de ces sites de type carbure de silicium ou carbone DLC (diamond-like carbon), suivant les conditions expérimentales HF CVD ; enfin iii) création d'un nucléus stable par transformation de l'embryon sur le site de nucléation.

On a pu alors montrer que la croissance des nucléi s'effectue suivant deux processus dont l'importance varie suivant le taux de recouvrement de diamant en surface S . En dessous d'un seuil critique ($S \approx 0.03$), la croissance s'effectue par adsorption, diffusion de surface et réactivité à l'interface (alimentation indirecte par le support). Au dessus de ce seuil critique, elle s'effectue par réactivité directe des espèces carbonées et hydrogénées (alimentation directe par le gaz).

A l'inverse du silicium, le cuivre ne peut donner de carbure ni ne dissout le carbone. Il se forme alors initialement une fine couche de carbone graphitique (de fait une monocouche de graphène) remarquablement stable dans les conditions du dépôt [P28, AC12], et cela même si l'on introduit préalablement des germes de diamant [P70]. La nucléation du diamant a lieu suivant le mécanisme de Lambrechts, sur des faces prismatiques de ce graphite en bon accord structural avec des faces du diamant. Ce mécanisme a été observé sur monocristal et polycristal de cuivre [P70], mais avec des vitesses de nucléation très variables suivant les deux cas. Pour le nickel, la situation est encore plus complexe car il y a alors coexistence à la fois d'une phase graphitique (quelques couches de graphène), de carbure de nickel et de diamant, avec une cinétique dont on n'a pu que récemment obtenir une description satisfaisante [AC44].

Ces résultats ont contredit l'explication classique suivant laquelle la nucléation du diamant n'est que le fruit de la réactivité compétitive supérieure de l'hydrogène avec le graphite. Il a illustré combien **la nucléation est le résultat d'un processus de transformation de phases carbonées en surface impliquant des états intermédiaires différents suivant les conditions de croissance et la nature du substrat**. Cependant ces études ne nous permettaient pas d'obtenir des vitesses et des densités de nucléation très grandes, même en dopant par le carbone pour créer des embryons ou en modifiant la surface pour stabiliser des sites de nucléation. C'est pourquoi nous avons **par la suite développé le procédé de nucléation par polarisation qui s'est avéré radicalement plus performant** [T8, T11, AC26, AC33]. La polarisation négative du substrat par rapport au gaz conduit à une décharge incandescente et à un bombardement de la surface du substrat par les ions carbonés. Cette technique a été reconnue très tôt pour augmenter et orienter les nucléi de diamant. Nous avons mis au point un tel dispositif dans une chambre UHV en le perfectionnant par une double décharge plasma en courant continu : l'une permet de créer un plasma primaire tandis que l'autre permet d'extraire, de focaliser sur le substrat et de contrôler l'intensité du faisceau d'ions (dispositif de type triode). Nous avons également ajouté d'autres techniques d'études : mesures électriques in situ et analyses angulaires XPS [P96], mesure de l'émission optique dans le visible [P63]. Nous avons alors pu montrer que la nucléation induite par polarisation négative du substrat était liée à l'implantation superficielle du carbone suivie d'une nucléation dans le volume du diamant et enfin de son émergence à la surface due au processus en continu de gravure chimique et de pulvérisation du substrat de silicium [T11].

Des **collaborations** ont été initiées avec d'autres équipes en France et à l'étranger, utilisant notre expertise dans les spectroscopies d'électrons (XPS, AES, ELS, XAS). Elles nous ont permis d'apporter quelques contributions significatives sur la dégradation des films diamant suivant les conditions expérimentales de croissance [P29], l'oxydation des surfaces de diamant [P20], les détecteurs diamant de l'expérience LHC du CERN [P40, AC14, AC16]. Plus récemment nous avons étudié en partenariat avec l'Institut de Saint Louis (ISL) la formation de poudre de nanodiamants (environ 5nm) produits par onde de chocs en mettant en évidence par un thermogravimétrie la périphérie graphitique du cœur diamant [P72], et avec l'Université de Lille l'hydrogénation de surfaces de diamant par HF CVD [P77, P81].

4) Croissance de nouveaux matériaux carbonés

Les développements expérimentaux liés à la croissance de diamant nous ont permis d'apporter quelques contributions significatives à la formation de nouvelles phases carbonées.

Ainsi, la croissance de diamant sur cuivre a mis en évidence la coexistence avec les couches graphitiques de nouvelles nanostructures carbonées : **monocouche de graphite ou graphène reconnue dès 1995 [P28]**, **agrégats de carbone** graphitique de type sphérique (oignons de carbone) [P36], agrégats de type polyhédrique **présentant des surfaces négatives**, mises en évidence à notre connaissance pour la première fois [P33]. Ces agrégats de carbone chauffés et bombardés par le faisceau intense des électrons d'un TEM se transforment en diamant [P48].

Nous avons également fortement contribué (col PHASE, Strasbourg), à l'étude des films de Diamond-Like-Carbon (DLC) préparés par ablation laser, plus ou moins dopés à l'azote [P45, AC20-22]. Plus particulièrement nous avons développé des analyses conjointes XPS et XAS qui, quoique difficiles d'interprétation, se sont révélées riches d'information sur la nature des liaisons carbone-carbone et carbone-azote [P46]. Nos travaux dans ce domaine font référence. Nous avons contribué à clarifier ces difficultés d'interprétation pour les spectres XPS aux niveaux de cœur C1s et N1s, mais il nous reste à confirmer par des calculs ces prédictions et à entreprendre la même démarche pour les spectres XAS aux seuils K du carbone et de l'azote.

5) Croissance de films de nanotubes de carbone orientés

Depuis 2001 environ, nous nous sommes réorientés vers la croissance de films de nanotubes de carbone en utilisant les procédés d'élaboration CVD activée par plasma et/ou par filaments chauds utilisés pour la croissance du diamant. Expérimentalement l'évolution fut assez facile par adjonction de cellules d'évaporation de catalyseurs (Fe, Co) à notre réacteur. Il est fascinant d'ailleurs de constater combien de faibles modifications des paramètres d'élaboration CVD et/ou des paramètres du substrat (nature, forme,...) conduisent à la croissance de matériaux carbonés aux morphologies aussi différentes que les oignons (0D), les nanotubes de carbone (1D), le graphène (2D) ou le diamant (3D). Les nanotubes de carbone constituent un matériau de référence dans les nanotechnologies, par sa facilité (apparente) d'élaboration, son fort rapport d'aspect, ses propriétés électroniques finement variables (de semi-conducteur à métallique), ses propriétés mécaniques, thermiques, chimiques remarquables. Une des méthodes les plus utilisées pour faire croître des nanotubes fut la CVD assistée catalytiquement par des métaux de transition tels que Fe, Co, Ni. Avec des filaments chauds et une décharge plasma nous avons pu obtenir des films alignés de nanotubes multiparois individuels, et orientés verticalement par rapport au substrat avec une très grande sélectivité. Ce procédé a été appelé Plasma-Enhanced Hot Filaments Catalytic CVD ou PE HF CCVD [T9, T13, P59, AC32]. Ceci nous a permis d'en déduire un modèle, basé sur le

mécanisme Vapour Liquid Solid (VLS), dans lequel nous avons distingué une étape de nucléation distincte d'une étape de croissance, en particulier **nous avons mis en évidence la formation de « nids » de carbone graphitique à l'interface entre une particule catalytique et le substrat**, dont la propagation sur le substrat est empêchée par la réactivité très grande des radicaux. Dès lors, le carbone s'accumule sur les faces métalliques protégées de cette gravure chimique par ségrégation puis condensation, conduisant au soulèvement de la particule si l'interaction catalyseur-substrat via le « nid » est faible (mécanisme de croissance par le sommet) [P59]. Plus récemment, en collaboration avec l'Université de Bratislava (Slovaquie), nous avons étudié l'activation de la phase gaz à la fois d'un point de vue expérimental par mesures d'émission optique dans le visible (OES) et par modélisation du plasma et de l'interaction substrat plasma [T13, P53, P73, AC37-38]. La modélisation encore en cours actuellement nous a conduit à l'identification d'espèces actives de la croissance et à la prédiction de vitesses de croissance suivant les modes d'activation du gaz pouvant varier jusqu'à 5 ordres de grandeur, en bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous avons également développé la croissance de films denses de nanotubes « tapis » orientés sur substrat SiO₂/Si(100) et TiN/Si(100) [P51], la couche de TiN conductrice étant développée pour s'affranchir de la couche de SiO₂ isolante.

Nous nous sommes intéressés (col ICPEES, Strasbourg) à l'étude in situ de la cinétique de croissance par CCVD classique (sans activation), utilisant une thermobalance de haute précision, et à la modélisation de cette croissance par un modèle de différences finies [T12]. Nous avons ainsi pu déterminer les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation, les ordres de réaction par rapport aux réactifs. **Ces données sont cohérentes avec une vitesse de croissance limitée par l'adsorption du précurseur carboné sur la surface du catalyseur.** La nucléation du nanotube est quant à elle très dépendante de l'état physique (solide, quasi liquide) et chimique (carbure) du catalyseur. Nous avons également prédit que la nucléation de nanotubes pourrait être conditionnée par la présence de chaînes carbynes sp¹ [P58, P78].

Le mode de croissance spécifique PE HF CCVD privilégiant une croissance orientée et les applications pour l'émission de champ et le magnétisme nous ont conduit à **l'étude spécifique de l'alignement mutuel des nanotubes de carbone dans ces films. Pour cela nous avons développé deux techniques originales** : la diffraction aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) et la spectroscopie d'absorption X au seuil du carbone (**XAS**). L'analyse des images GISAXS réalisée dans les modes Distorted-Wave Born Approximation (DWBA) and Effective Layer Born Approximation (ELBA) a permis de déterminer des paramètres importants tels que la densité de CNTs, les longueurs caractéristiques, la dispersion atomique

du Co le long des CNTs, apportant des informations sur la structure (distribution des diamètres et des longueurs) et sur les corrélations (densité, alignement mutuel et orientation moyenne) [P66, P69]. La spectroscopie d'absorption permet pour sa part de déterminer semi-quantitativement le degré d'alignement des couches de carbone formant le nanotube suivant un modèle géométrique développé à partir de nos résultats expérimentaux [P94]. La aussi notre expertise en spectroscopies XPS et XAS nous a été utile pour étudier de façon approfondie en collaboration avec des laboratoires de Montpellier et de Nancy la fonctionnalisation des nanotubes [P62, P64, P80, P91] ou dans le cadre d'un contrat OTAN [Co 25] sur l'écrantage magnétique de composites à base de nanotubes de carbone [P75, P85, P97].

Ces films de nanotubes orientés possèdent une forme géométrique idéale (orientation 1D) et des propriétés électroniques (conductivité électrique, stabilité thermique ...) qui étaient très prometteuses pour l'émission de champ [AC27]. Cependant l'obtention de véritables prototypes nécessitent une croissance localisée. Nous avons pu étudier dans le cadre d'un contrat RMNT piloté par Thalès [Co11] les conditions d'obtention d'un réseau de nanotubes uniques orientés verticalement par approche lithographique top-down [P76]. Ces réseaux se sont avérés pouvoir émettre avec une densité approchant l'ampère au cm^2 , et ceci en dépit d'une probabilité d'émission par nanotube faible, pour des raisons encore mal expliquées.

Une autre application intéressante a concerné **les propriétés magnétiques de ces films**. Ici nous avons utilisé une propriété liée à son mode de croissance top-down. Le nanotube incorpore alors le catalyseur à son sommet dans le procédé CVD activé par plasma et filaments chauds. Celui-ci est un matériau fortement ferromagnétique : Fe, Co, Ni et alliages. A cet égard, avec un axe de facile aimantation perpendiculaire à la surface du film, une absence de contact physique lors de la lecture/écriture (fatigue réduite du dispositif), une grande densité de stockage et une grande résistance à l'environnement, les films hybrides de nanotubes de carbone avec une particule ferromagnétique (MT) encapsulée au sommet des nanotubes de carbone (MT@CNT/SiO₂/Si(100)) sont de bons candidats. Ces nanoparticules métalliques prennent toujours une forme très anisotrope après croissance avec des rapports d'aspect (longueur/diamètre) compris entre 3 et 10 [AC 39, AC41, AC45, T14]. Nous avons pu montrer par XPS que l'encapsulation dans des matériaux non magnétiques telles que les couches graphitiques des nanotubes garantissent une bonne stabilité thermique et chimique et par dichroïsme magnétique (XMCD) que le moment magnétique par atome métallique reste élevé. Les propriétés magnétiques de ces films mesurées par SQUIDD dans différentes orientations du champ montrent une forte anisotropie avec la formation d'un axe de facile aimantation le long du grand axe de la particule ferromagnétique, Un faible couplage dipolaire est mis en évidence

par microscopie à force magnétique. Nous avons déterminé l'influence des interactions par couplage dipolaire entre ces particules ainsi que l'influence de l'effet de l'anisotropie de forme des particules ferromagnétiques par calculs de type Monte-Carlo [T12]. Il est ainsi démontré qu'au delà d'une densité de 10^{11} cm^{-2} , le couplage dipolaire entre les particules ne devient plus négligeable. Plus récemment ces études ont été étendues à d'autres modes de croissance CVD de nanotubes (pyrolyse laser) dans lesquels le métal catalytique est incorporé de façon continue, sans perdre l'essentiel de l'orientation normale au substrat. Dans le cadre de collaborations fructueuses avec l'Université de Kiev [Co15, Co16, Co20], et surtout l'Université de Minsk (Contrat Européen Mobilité FP7) [Co21, Co23], nous avons pu déterminer tous les paramètres macroscopiques magnétiques de ces matériaux. Une interaction faible entre les moments, représentés par chaque particule est obtenue pour les faibles concentrations métalliques. Un modèle d'anisotropie moyenne a permis de déterminer les paramètres micromagnétiques. L'étude des lois du magnétisme dans le domaine proche de la saturation (LAS) a permis de distinguer une anisotropie cohérente causée par l'influence prépondérante de l'alignement à basse concentration. Par contre les mêmes nanotubes sous forme de poudre ont un comportement privilégié par le mécanisme d'échange [P88, P95, AC48, LI]. L'étude structurale des ces nanoparticules est toujours activement en cours.

5) Croissance de graphène

A la suite d'un stage d'une année en 2011 au LPICM à l'Ecole Polytechnique puis d'une mutation effective en 2012 dans le nouvel Institut ICube de l'Université de Strasbourg et du CNRS (Département INSIS), où je suis responsable-adjoint de l'équipe MATériaux pour les Composants Electroniques et le PhotoVoltaire (MaCEPV), j'ai 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 thermique celui-ci en surface ou à l'interface. Ce 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 et la rugosité. 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 $3.6 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, dans la matrice de carbone. Après un traitement thermique à 600°C, on obtient 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 C^{13} et développé une série d'analyse par spectroscopie Raman et NRA impliquant ^{12}C et ^{13}C . C'est ainsi que l'incorporation de ^{12}C sous forme d'impuretés induit une nucléation rapide de fragments graphène, tandis que le ^{13}C précipite puis se graphénise [P90]. Sur des films épitaxiés de nickel on augmente fortement la surface des fragments, mais on reste limité en termes de vitesse de nucléation, ce qui est liée à la pression partielle de carbone très faible. Dans ce procédé nous évoluons vers la croissance à une interface par implantation profonde (voir Perspectives).

Depuis l'année dernière, nous avons développé un nouveau procédé d'obtention de fines couches de graphène sur DLC (pure tetrahedrous carbon a :C), un substrat qui possède quelques propriétés fort intéressantes comme une grande transparence, une très faible rugosité, un band gap variable et modulable, et une grande dureté. En effet des résultats anciens nous avaient indiqué que la surface de films DLC obtenus par ablation laser générait toujours une surface riche en carbone graphitique. Par des traitements thermiques sous vide consécutifs à des températures n'excédant pas $900^{\circ}C$, il a été possible d'obtenir des films graphéniques sur substrats transparents (verre, quartz) qui se révèlent potentiellement intéressants comme électrodes transparentes pour des cellules photovoltaïques. La figure de mérite obtenue est du même ordre de grandeur que le conducteur transparent le plus utilisé actuellement (ITO), dont on recherche activement un substitut. L'optimisation du procédé est activement en cours et nous comptons mettre en œuvre d'autres modes de traitement (laser, ...) sur les surfaces de ces films (voir Perspectives).