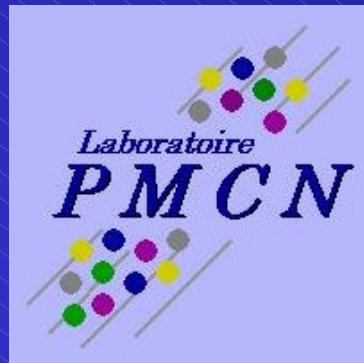


Étude du dopage de matériaux covalents cages nanostructurés

Florent Tournus

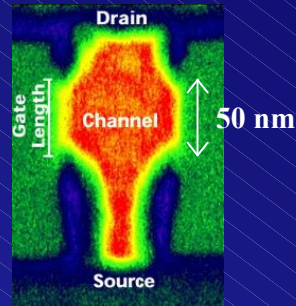
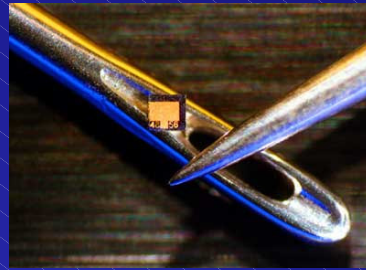
**Laboratoire de Physique de la Matière Condensée
et Nanostructures**

UMR 5586, CNRS-Université Claude Bernard-Lyon 1



« Étude du dopage de matériaux covalents cages nanostructurés »

Nanotechnologies :

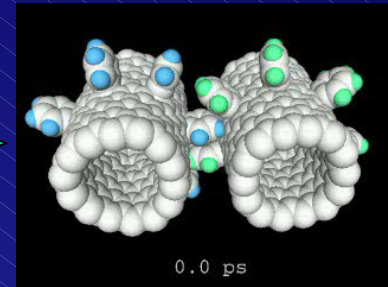


micromètre

nanomètre

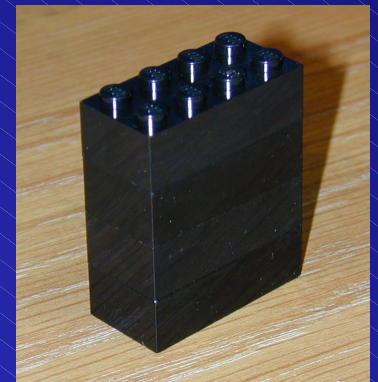
10^{-6} m

10^{-9} m



Miniaturisation : approche « top-down »

Autre approche : « bottom-up »

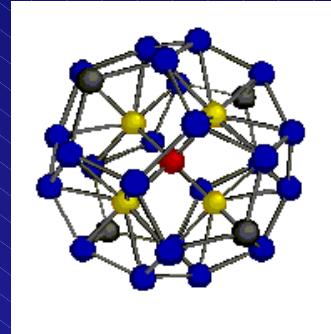


Il faut bien connaître les « briques » et savoir comment elles s'assemblent.

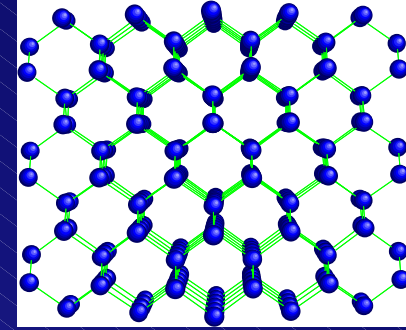
« Étude du dopage de matériaux covalents cages nanostructurés »

Agrégats :

État intermédiaire de la matière, entre la molécule et le cristal massif.

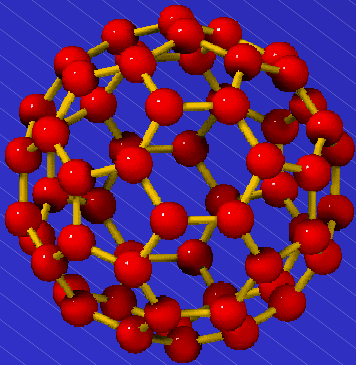


Si₃₃



Si diamant

Éléments « covalents » : C et Si



Liaison forte et directionnelle, permet d'avoir des structures en forme de cage.

Dopage : Modifier les propriétés d'un matériau en y ajoutant quelque chose en faible quantité.

Plan



- Présentation
- Production du film
- Résultats d'EXAFS
- Calculs
- Discussion

Clathrates de silicium



- Présentation
- Résultats d'EXAFS
- Calculs
- Discussion

Le C₆₀

Fullerène, découvert en 1984.

Icosaèdre tronqué :

- 20 faces hexagonales
- 12 faces pentagonales

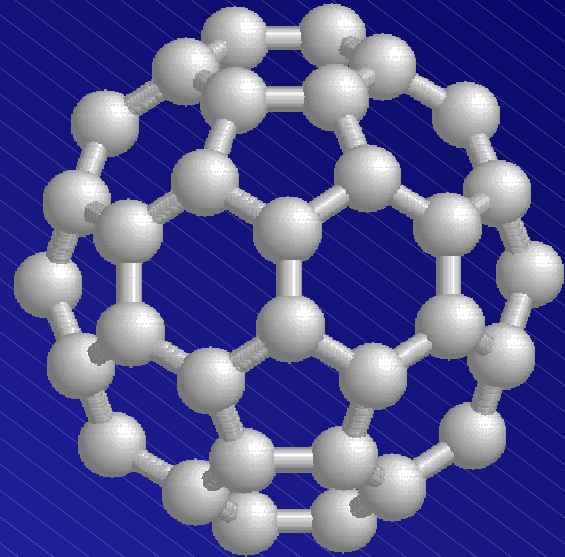
2 types de liaisons :

- hexagone-hexagone (courte)
- pentagone-hexagone (longue)

Angles des liaisons C-C intermédiaires entre ceux du graphite et ceux du diamant.

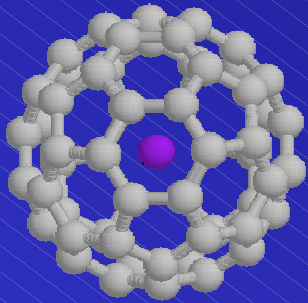
Rayon du C₆₀ = 3,5 Å ; dC₆₀-C₆₀ = 10 Å

Le C₆₀ forme habituellement un **crystal moléculaire**, où les cages sont faiblement liées par des **interactions de van der Waals**.

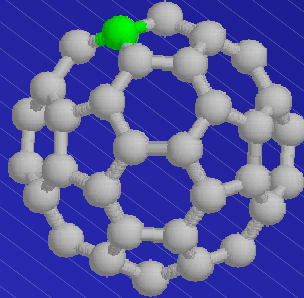


Différentes possibilités de **dopage** :

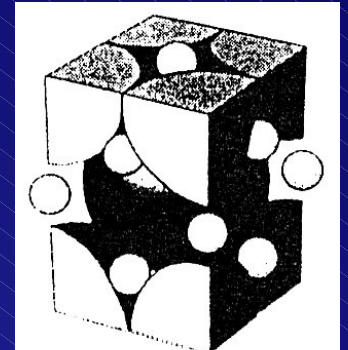
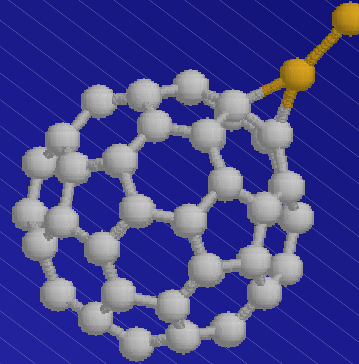
endoèdre



substitution



exoèdre / intercalation

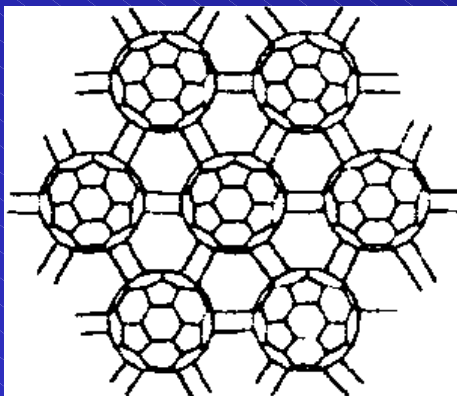


M.S. Dresselhaus *et al.*, in *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press (1996)

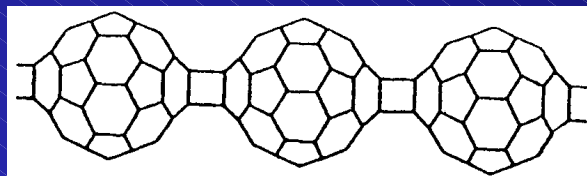
Le dopage par **intercalation** a beaucoup été étudié, avec des alcalins ou des alcalinoterreux. M_3C_{60} (M = alcalin) est supraconducteur.

Le dopage **endoèdre** avec des terres rares ou des alcalinoterreux et le dopage par **substitution** avec Si ont également été étudiés.

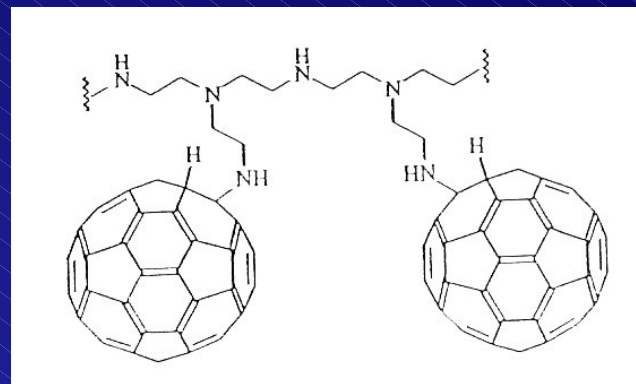
La **polymérisation** du C_{60} et sa **fonctionnalisation** sont des domaines de recherche actifs.



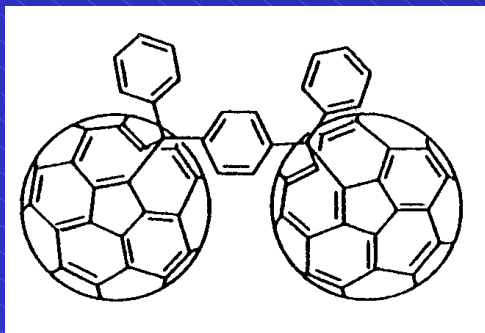
M. Nuñez-Regueiro *et al.*,
Phys. Rev. Lett. **74**, 278 (1995)



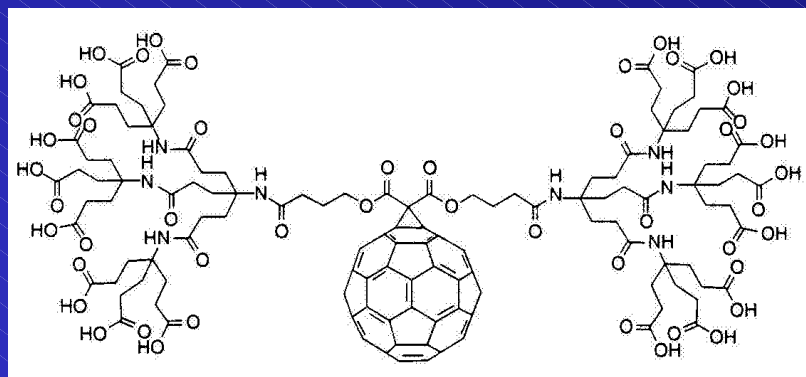
S. Pekker *et al.*, *Science*
265, 1077 (1994)



K. E. Geckeler *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*
115, 3850 (1993)



F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*
25, 157 (1992)

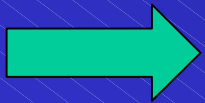


S. R. Wilson, in *Perspective of Fullerene Nanotechnology*,
Kluwer Academic Publishers, 155 (2002)

Applications potentielles :

matériaux ultra-durs, synthèse de diamant, catalyse, protection thermique, applications biologiques et médicales (drug delivery), stockage d'hydrogène, lubrification, limitation optique...

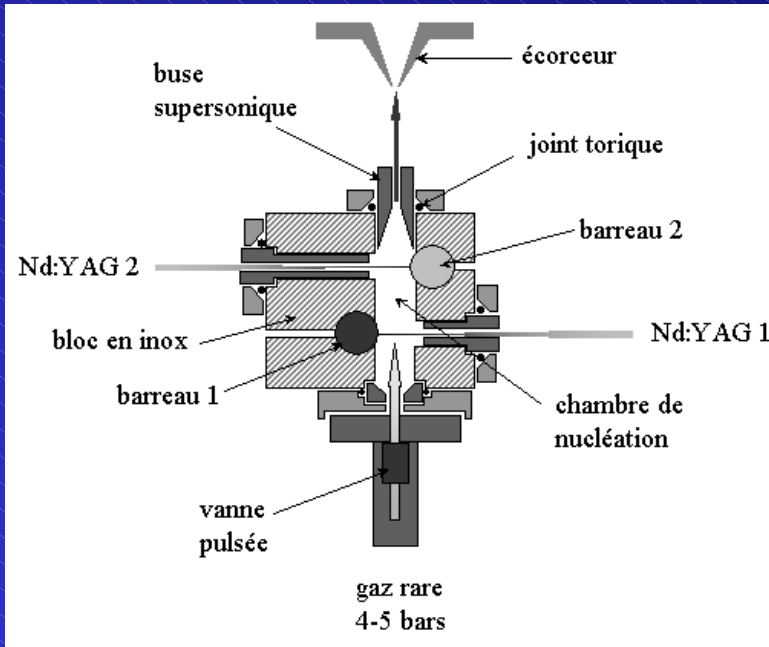
Il existe très peu d'études de dopage exoèdre avec des éléments du groupe IV.



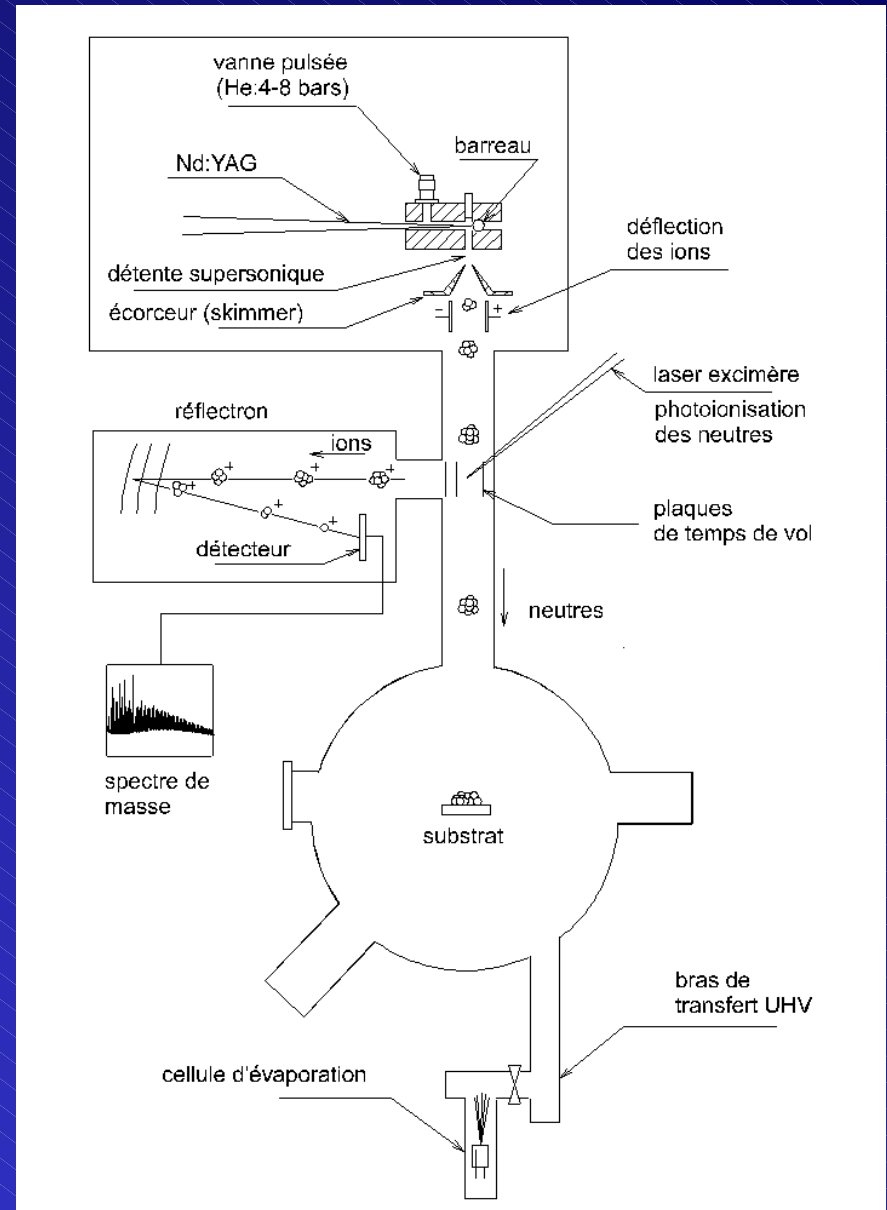
Le dopage avec du silicium peut être très intéressant :

- Aspect **fondamental** de la liaison Si-C₆₀
- **Polymérisation** du C₆₀ avec Si ?
- Chimie du C₆₀ et **fonctionnalisation**

Production du film



- Vaporisation laser
- Source à double barreau
- Détente supersonique
- Vitesse de trempe de 10^{10} K/s
- Dépôt des agrégats neutres en ultravide





Des structures hors équilibre peuvent être obtenues.

Technique développée au laboratoire : dépôt d'agrégats par faisceau de basse énergie.

L'**effet mémoire** permet d'obtenir des matériaux originaux.

Caractéristiques de l'échantillon

- Environ **100 nm** d'épaisseur
- Substrat de **silicium** recouvert d'**argent**
- Stœchiométrie : environ **un atome de Si par C₆₀** (mesures XPS)
- Les **C₆₀** ne sont pas cassés (étude en spectroscopie Raman)

Quel est l'environnement local des atomes de silicium ?

Résultats d'EXAFS

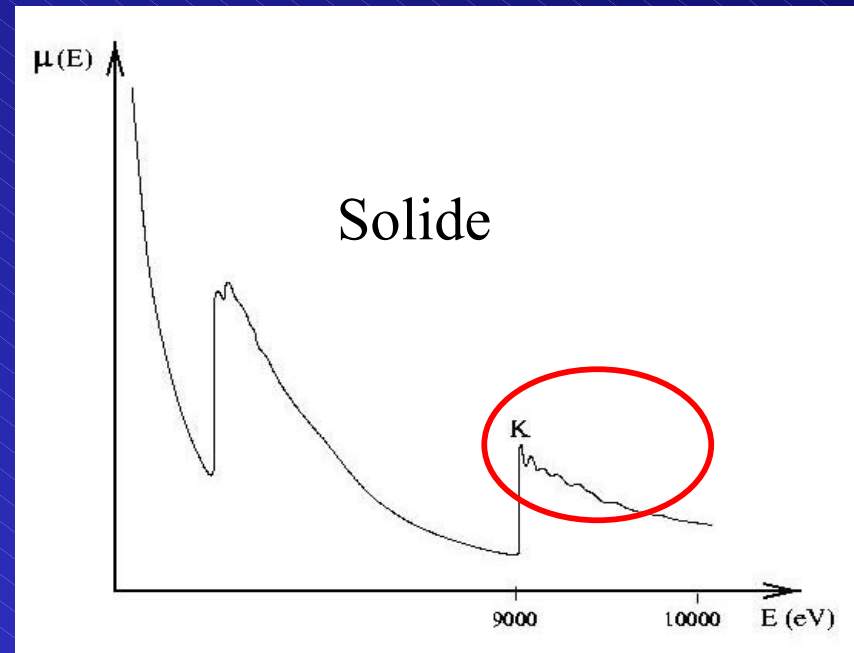
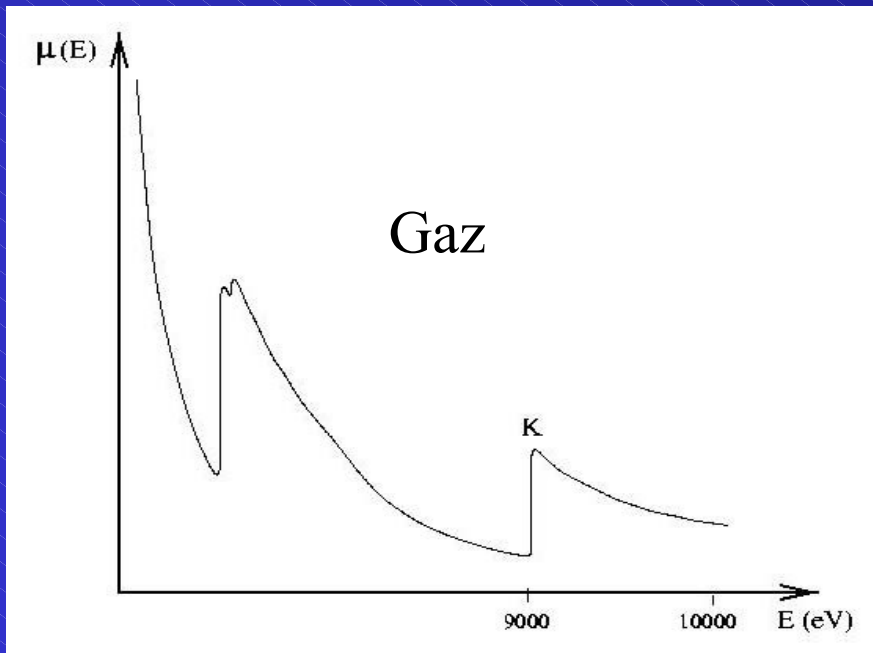
EXAFS = **E**xtended **X** ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure

Spectre d'absorption X : $\mu(E)$

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu x)$$

- décroissance
- pics (seuils)
- oscillations

← Structure fine



La structure est due à l'environnement local de l'atome absorbant.

$$\chi(\mathbf{E}) = \frac{\mu(\mathbf{E}) - \mu_0(\mathbf{E})}{\mu_0(\mathbf{E})}$$

$$\mathbf{E} - \mathbf{E}_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

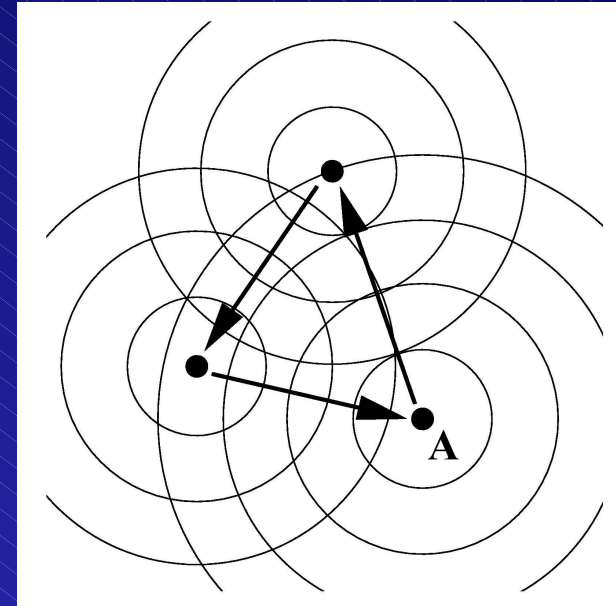
$$\mathbf{E}_0 = \text{seuil}$$

Le calcul est équivalent à considérer qu'un photoélectron libre est **rétrodiffusé par les atomes environnants**.

Le libre parcours moyen λ est petit lorsque \mathbf{E} est éloignée du seuil d'absorption.



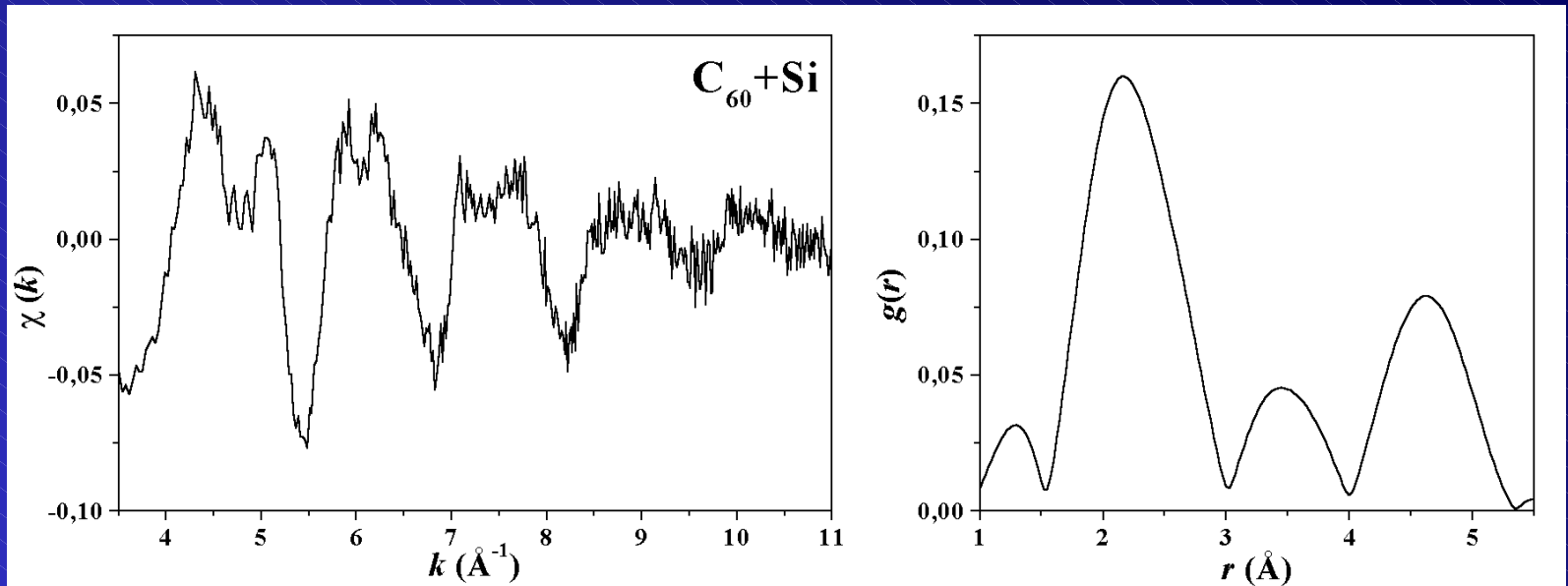
Sonde locale



Formule théorique :

$$\chi(k) = \sum_{\Gamma} \chi_{\Gamma}(k)$$

$$\chi_{\Gamma}(k) = \text{Im} \left(\frac{S_0^2 N_{\Gamma}}{k R_{\Gamma}^2} F_{\Gamma}(k) \exp(-2 k^2 \sigma_{\Gamma}^2) \exp\left(-\frac{2 R_{\Gamma}}{\lambda(k)}\right) \exp(i [2 k R_{\Gamma} + \phi_{\Gamma}(k)]) \right)$$

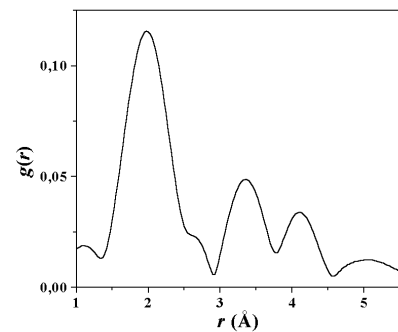
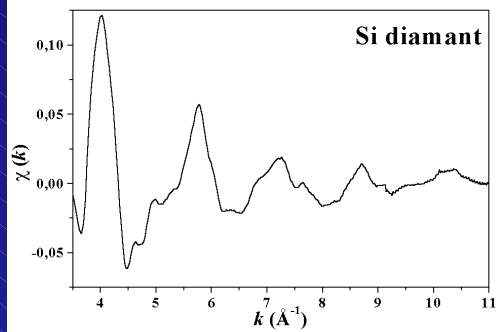


On utilise $\chi(k)$ et $g(r)$ (transformée de Fourier).
 $g(r)$ est une pseudo-distribution radiale de paire.

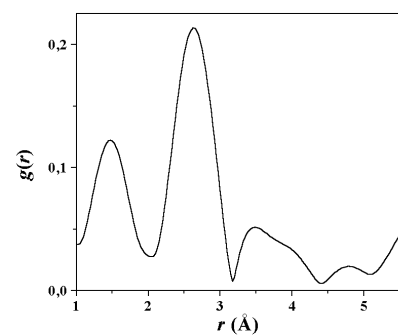
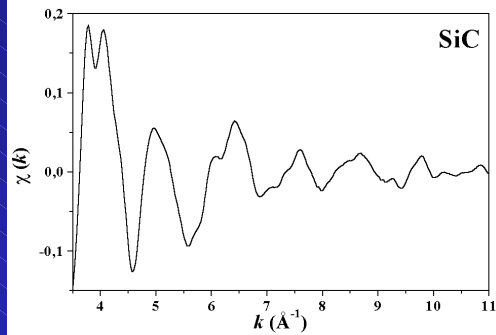
Simulation de $\chi(k)$ à partir d'une **structure hypothétique**, à l'aide d'un programme de calculs *ab initio* (FEFF8).

➔ On essaye d'accorder au mieux expérience et simulation.

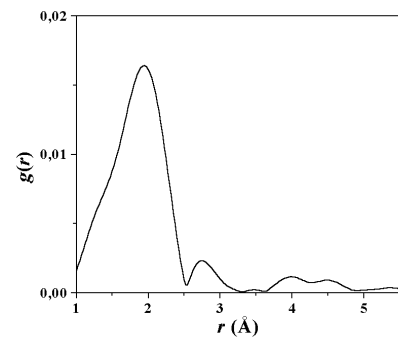
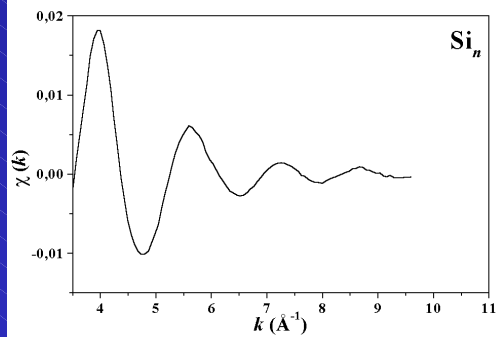
Silicium diamant



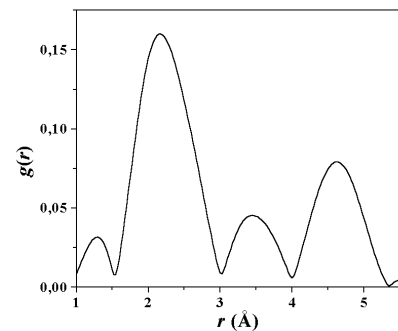
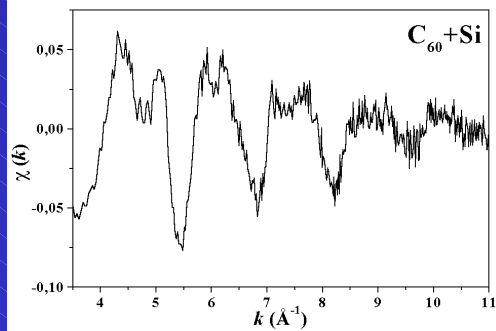
SiC



Film d'agrégats de silicium



Film C₆₀+Si



Nous cherchons à reproduire le spectre expérimental avec des simulations.

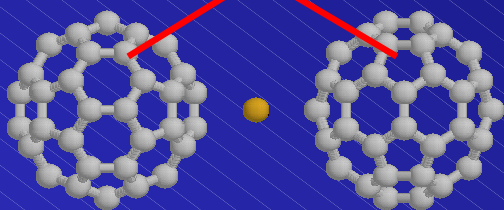
Hypothèses :

- Uniquement un seul type de Si
- Tous les atomes de carbone appartiennent à des C_{60}

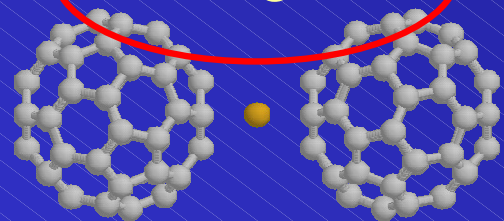
Les premiers voisins ne sont pas des atomes de Si  C_{60}

Avec un atome de silicium entre deux C_{60} , le pic de premiers voisins de $g(r)$ peut être reproduit.

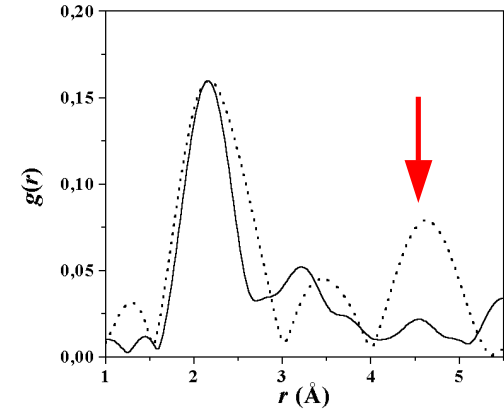
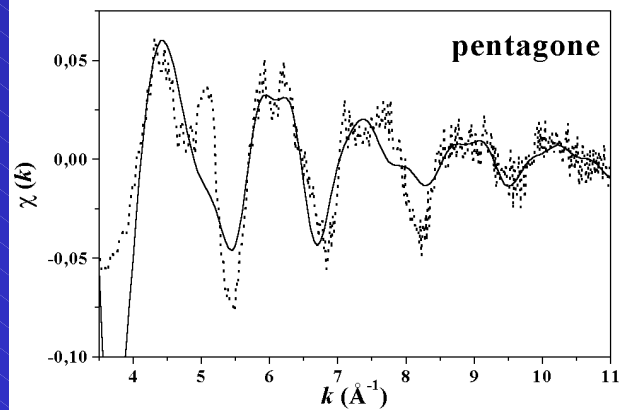
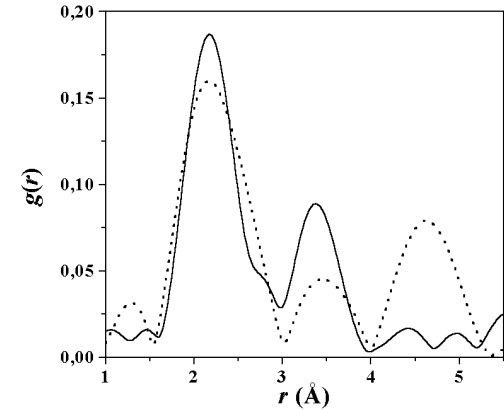
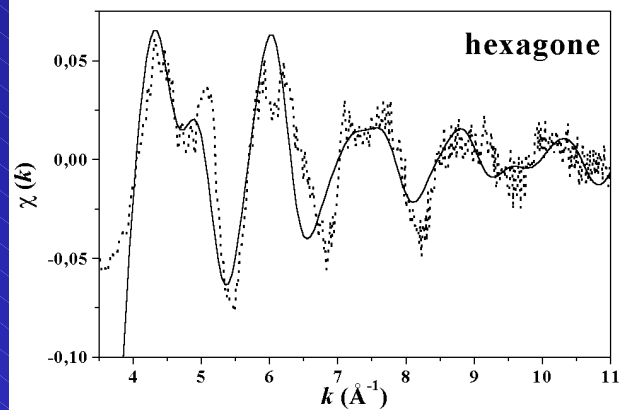
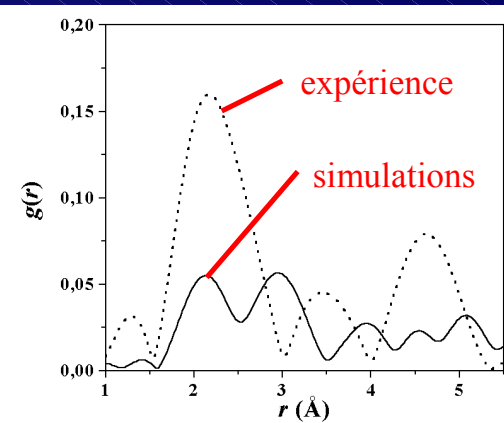
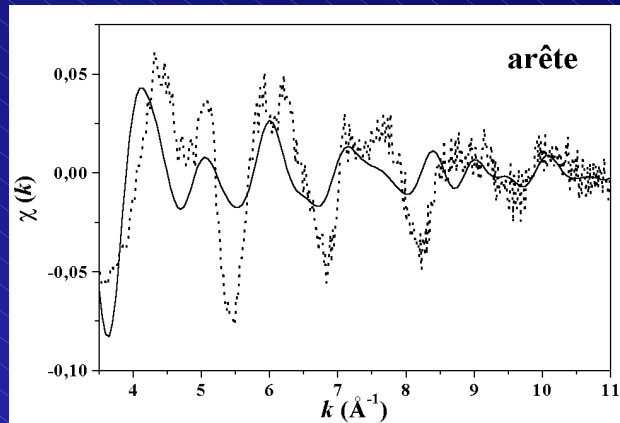
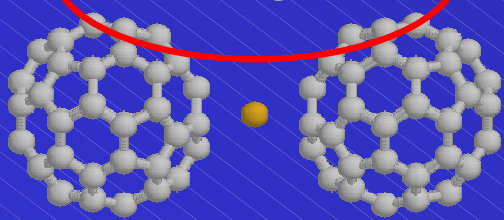
~~Arête HH~~



Hexagone

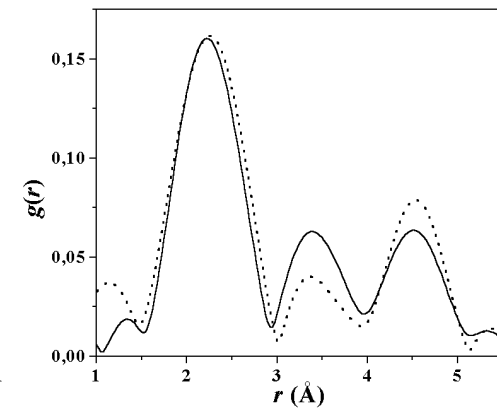
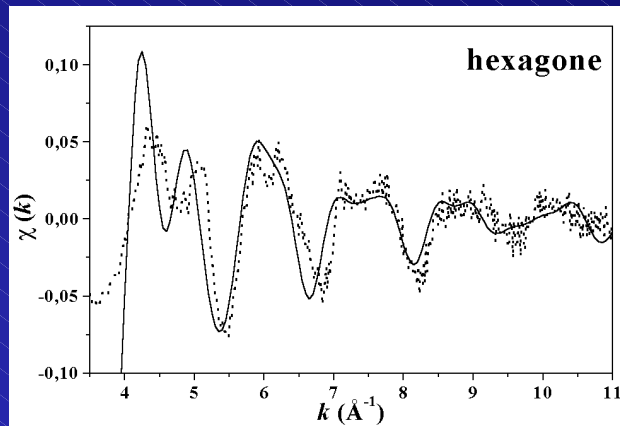
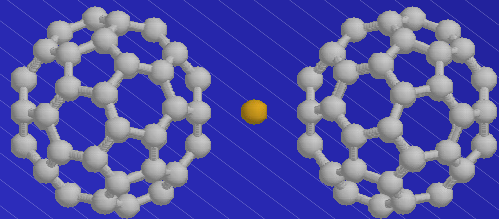


Pentagone

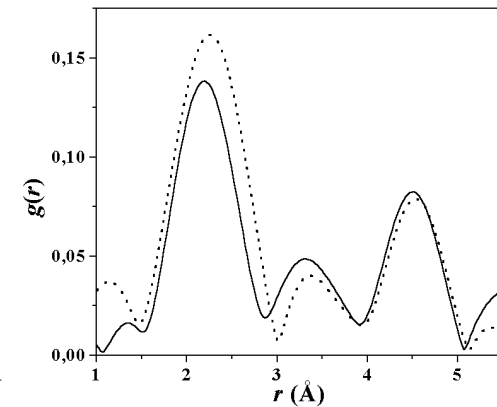
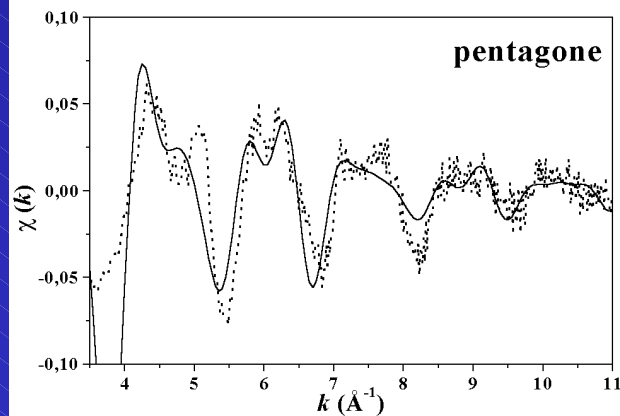
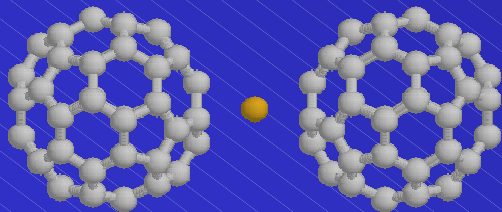


Avec 5 C_{60} lointains (présentant des pentagones au silicium) :

Hexagone



Pentagone



Les deux configurations sont envisageables.



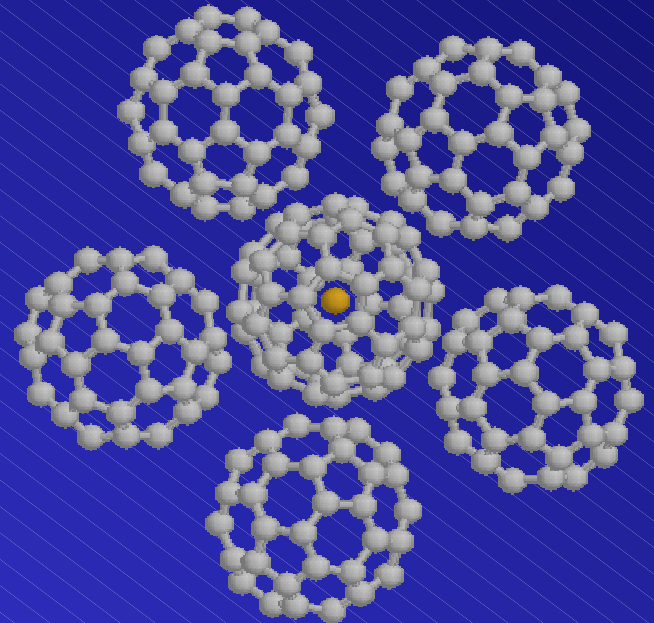
Si possède 10 à 12 voisins carbone,
avec $d_{\text{SiC}} = 2,53 \text{ \AA}$
(dans SiC, $d_{\text{SiC}} = 1,88 \text{ \AA}$)

On doit ajouter cinq C_{60} loin de l'atome de Si pour obtenir le pic vers $4,5 \text{ \AA}$.

C'est incompatible avec un cristal cubique à faces centrées de C_{60} .

Cela peut correspondre à un décaèdre de C_{60} .

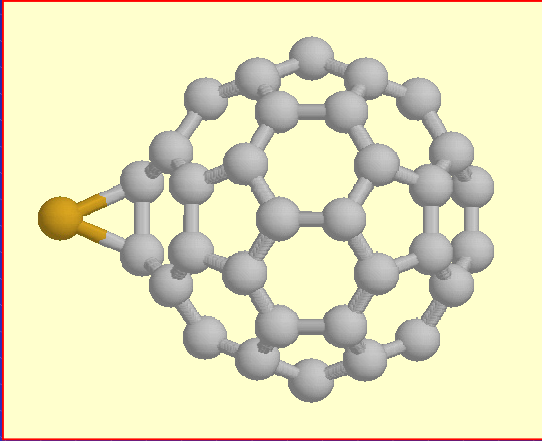
Bonnes distances $\text{C}_{60}\text{-C}_{60}$.



Calculs

- Calculs *ab initio* en **DFT-LDA** (parfois GGA)
- Les électrons de cœur sont remplacés par des **pseudo-potentiels**
- Base : pseudo orbitales atomiques (\Rightarrow **localisées**)
- Relaxation structurale complète (**C₆₀ non rigides**) avec un algorithme de gradient conjugué
- Code utilisé : **SIESTA** (D. Sanchez-Portal *et al.*, Int. J. Quantum Chem. **65**, 453 (1997))
- Étude de systèmes mixtes **C₆₀/Si**

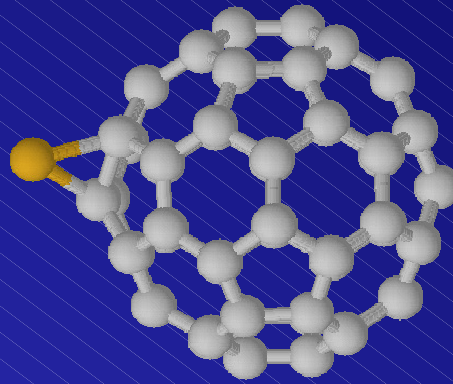
C₆₀-Si



HH

$$E_{\text{liaison}} = 2,82 \text{ eV}$$

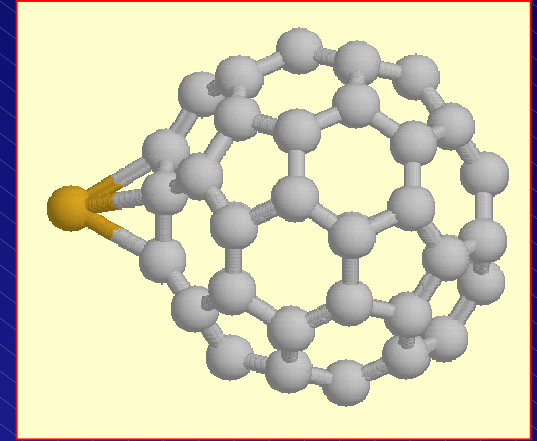
$$d_{\text{Si-C}} = 1,93 \text{ \AA}$$



PH

$$E_{\text{liaison}} = 1,97 \text{ eV}$$

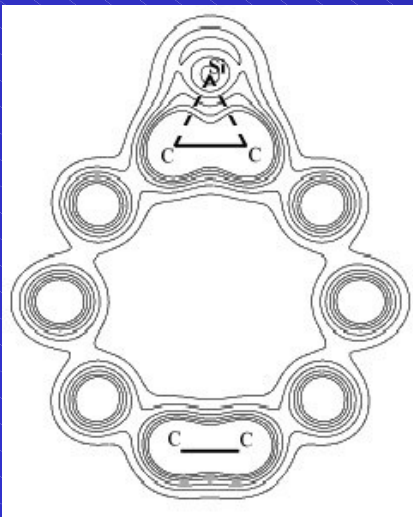
$$d_{\text{Si-C}} = 1,93 \text{ \AA}$$



P

$$E_{\text{liaison}} = 1,44 \text{ eV}$$

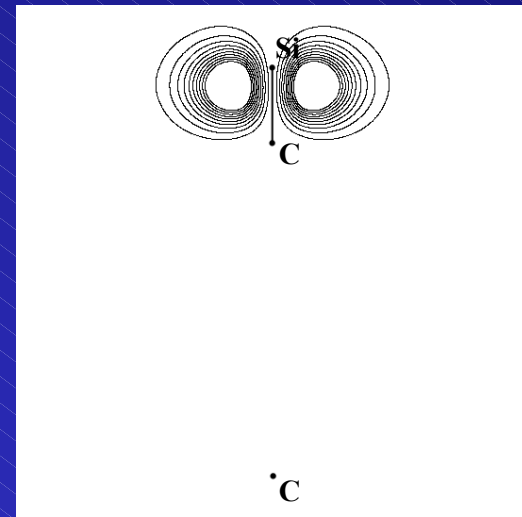
$$d_{\text{Si-C}} = 2,31 \text{ \AA}$$



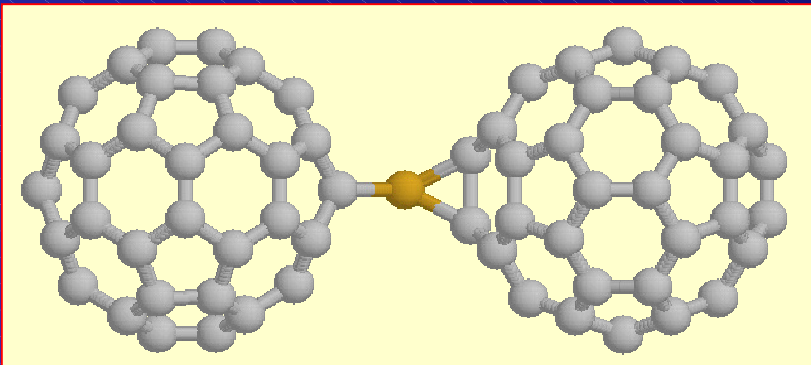
Hybridation + transfert de charge du silicium vers le C₆₀ (moment dipolaire).



La liaison Si-C₆₀ est **iono-covalente**.



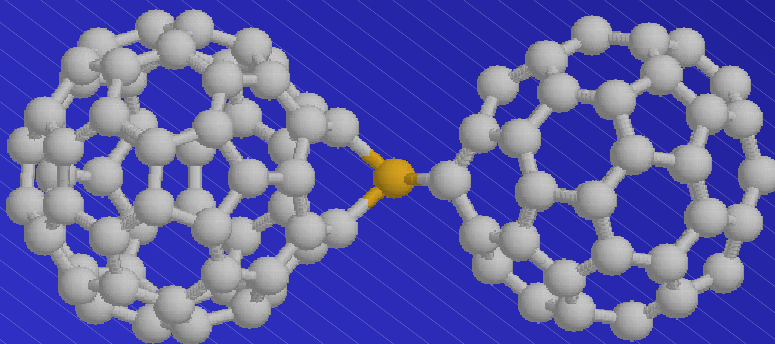
C_{60} -Si- C_{60}



HH-HH

$$E_{\text{liaison}} = 3,66 \text{ eV}$$

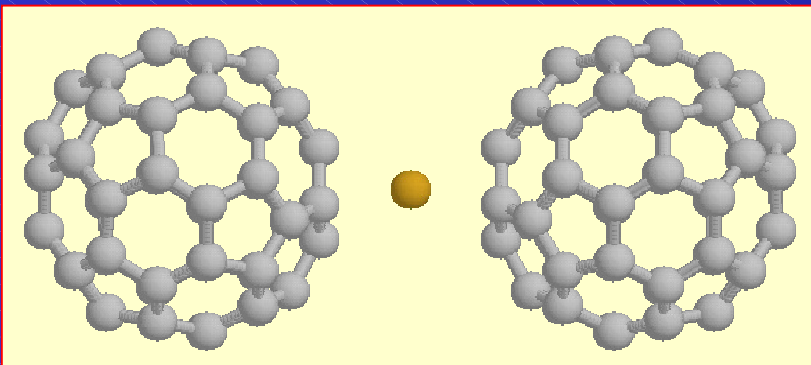
$$d_{\text{SiC}} = 1,82 \text{ \AA}$$



PH-PH

$$E_{\text{liaison}} = 2,77 \text{ eV}$$

$$d_{\text{SiC}} = 1,80 \text{ \AA}$$

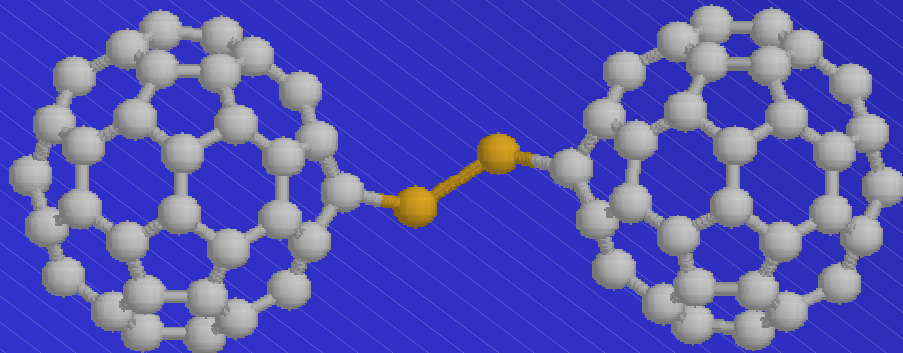
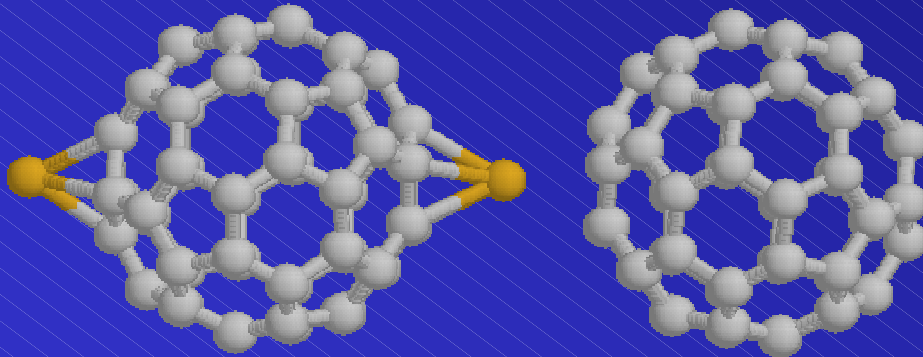
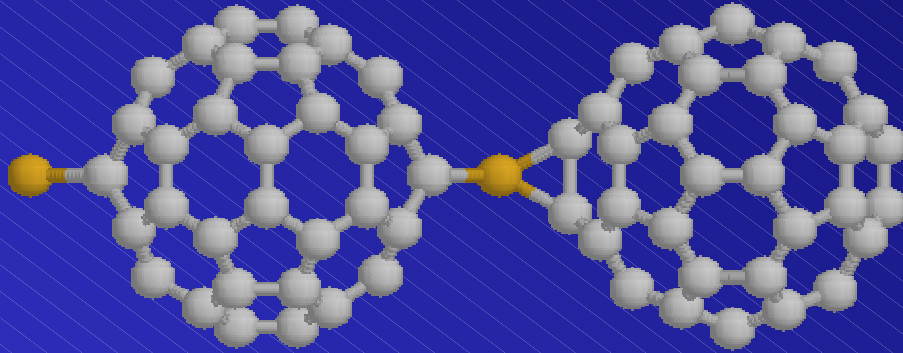


P-P

$$E_{\text{liaison}} = 1,94 \text{ eV}$$

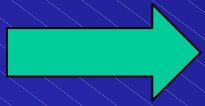
$$d_{\text{SiC}} = 2,53 \text{ \AA}$$

Polymérisation

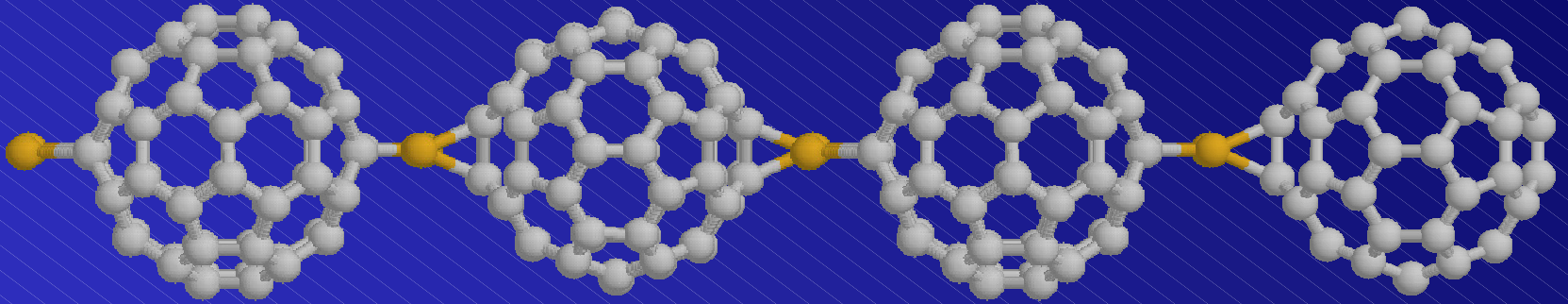


La croissance peut se poursuivre :

- interaction Si-C₆₀ locale
- système « additif »
- croissance linéaire favorisée (contrôle de charge)



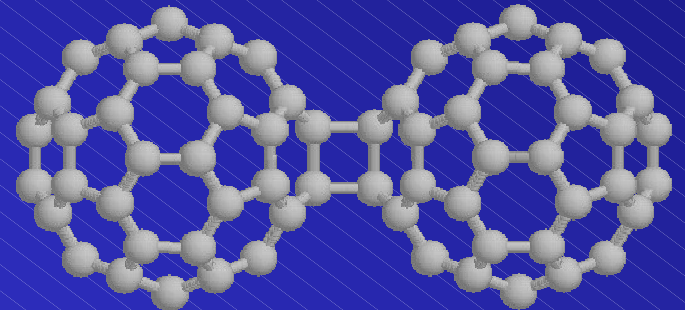
On peut envisager un processus de **polymérisation**.



Le silicium peut ponter deux C_{60} , avec une énergie de liaison bien plus grande que les 0,28 eV de la liaison de van der Waals habituelle.

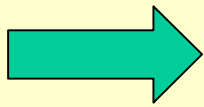
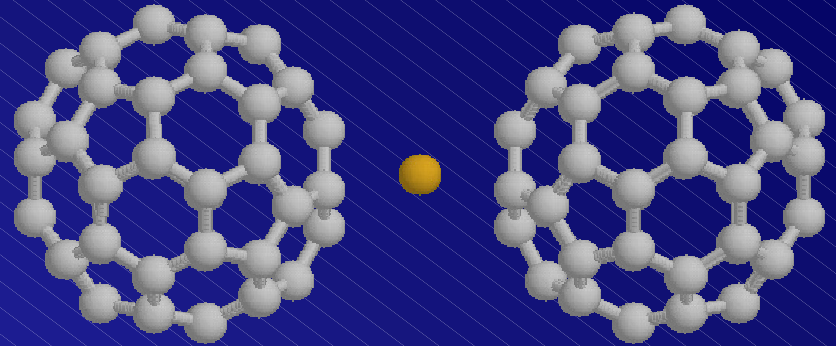
L.A. Girifalco, J. Phys. Chem. **96**, 858 (1992)

Cette énergie de liaison peut même être plus grande que celle de C_{60} polymérisés, par **cycloaddition**.



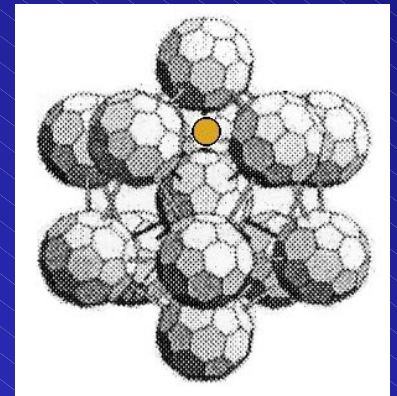
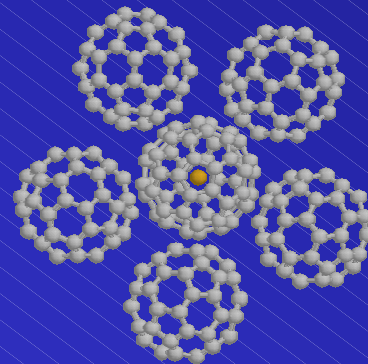
Discussion

Dans notre film, le silicium doit être entre deux C_{60} dans la configuration métastable P-P.



Le silicium possède 10 voisins carbone, avec $d_{SiC} = 2,53 \text{ \AA}$ et $E_{\text{liaison}} \sim 2 \text{ eV}$

La présence des cinq C_{60} lointains suggère que le silicium pourrait être à l'intérieur d'un **décaèdre** (ou un icosaèdre) de C_{60} . Une telle structure a déjà été prédite pour les agrégats $(C_{60})_N$ en phase gazeuse.



- T.P. Martin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **70**, 3079 (1993)
J.P.K. Doye *et al.*, Chem. Phys. Lett. **269**, 408 (1997)
J. García-Rodeja *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 6466 (1997)

Comment se fait la croissance ?

La structure P-P peut être favorisée par l'arrangement des C_{60} , s'ils se font face par des pentagones.



Le silicium vient alors s'insérer entre 2 C_{60} .

Problème : C_{60} déposé tout seul cristallise et les C_{60} ne peuvent pas tous se présenter des pentagones.

Pour les agrégats en vol :

L'orientation mutuelle des C_{60} est très délicate à étudier, effet fin.

Les agrégats $(C_{60})_N$ doivent avoir des structures **décaédriques**.

 favorise orientation P-P ?

Pas évident, mais cela respecterait les **symétries**.

Effet mémoire lors de la croissance du film ?

En conclusion, expérimentalement, le silicium dans notre film possède un **environnement local bien défini et inédit**.

Nos calculs *ab initio* ont montré que **le silicium peut ponter deux C₆₀** avec plusieurs configurations métastables. Le silicium peut induire une **polymérisation** du C₆₀, avec une énergie de liaison appréciable.

En conséquence, le dopage avec Si est une voie prometteuse vers l'obtention de matériaux à base de C₆₀ non van der Waals.

L'éventualité d'un **environnement décaédrique** pour le silicium, le **vieillissement** du film, le **mécanisme de croissance** et les **propriétés de transport** restent à éclaircir.

D'un système à l'autre...

C_{60}

Clathrates de silicium

Carbone

Silicium

Film mince

Cristaux

Cages séparées

Cages « collées »

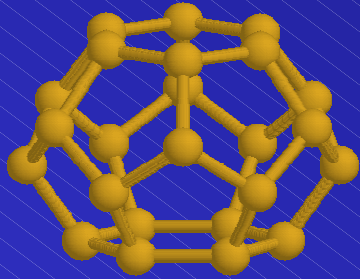
Dopage exoèdre

Dopage endoèdre

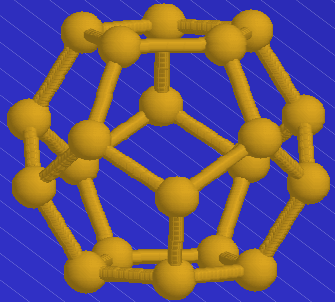


Clathrates de silicium $\text{Na}_x\text{Si}_{34}$

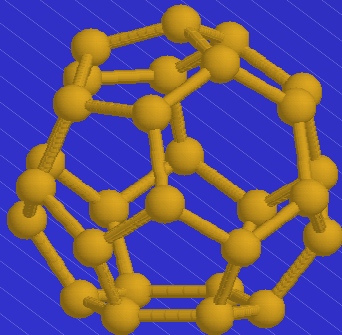
Présentation : Les clathrates de silicium sont exclusivement constitués de cages partageant leurs faces.



Si_{24}



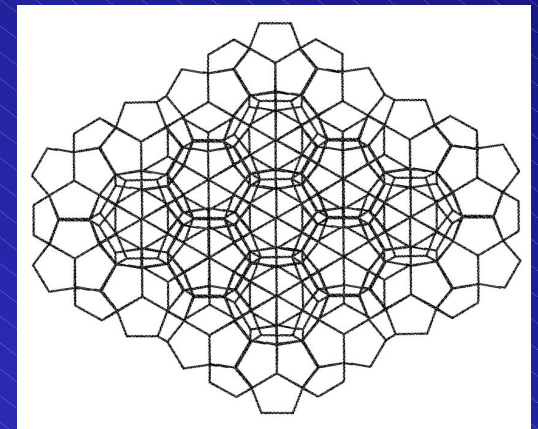
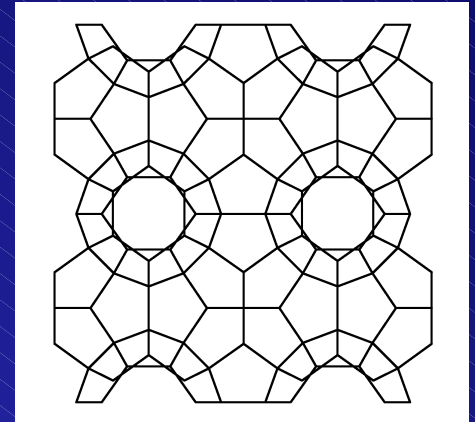
Si_{20}



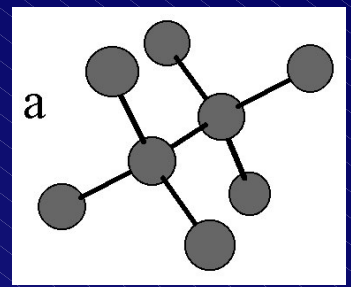
Si_{28}

Type I : Si_{46}
(cs)

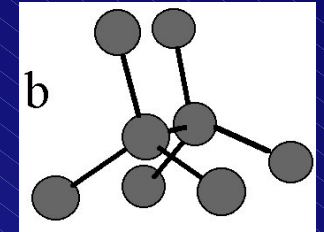
Type II : Si_{34}
(cfc)



Ce sont des phases **crystallines**, où les liaisons covalentes Si-Si sont en conformation **éclipsée**.



Ces phases sont caractérisées par la présence de **cycles pentagonaux**.



Propriétés / Applications :

- Supraconductivité Kawaji *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1427 (1995)
- Applications thermoélectriques Tse *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 114 (2000)
- Semi-conducteurs à large gap Adams *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 8048 (1994)
- Matériaux ultra-durs San Miguel *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 054109 (2002)
- Possibilité de dopage endoèdre des cages avec des éléments variés (Na, Ba, I...)



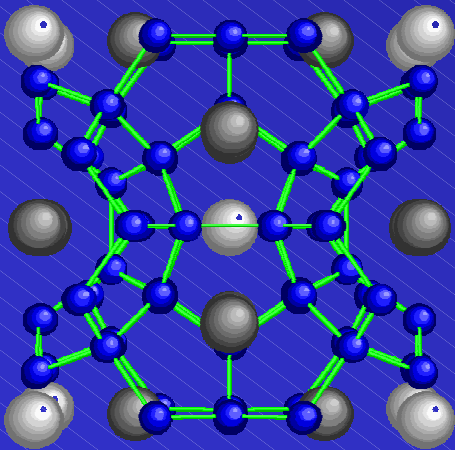
Élaborer des matériaux compatibles avec la **technologie basée sur le silicium** pour l'électronique.

- Synthèse :**
- Synthèse du précurseur NaSi
 - Pyrolyse de NaSi

Dans le cas du type II, la stœchiométrie peut être ajustée, avec une vapeur alcaline.



$x = 2$: les cages de Si_{28} sont remplies
 $x = 6$: toutes les cages sont remplies



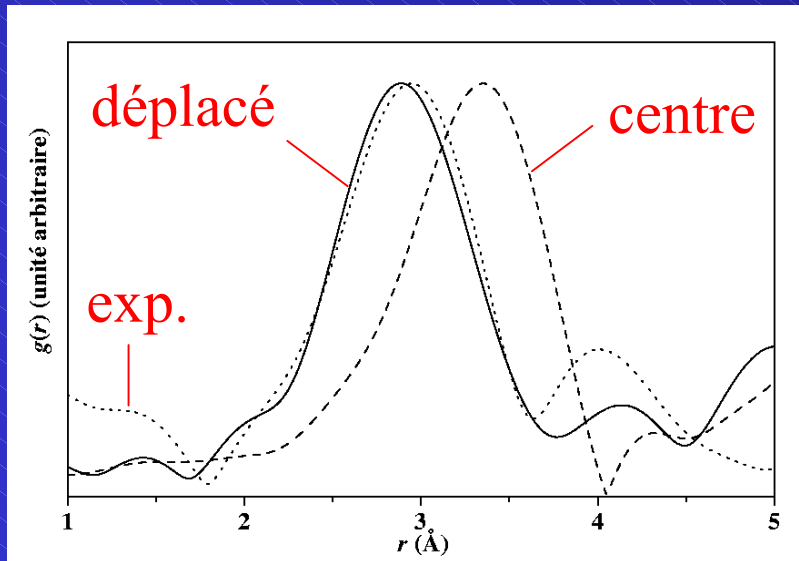
Pour les clathrates de type I, juste M_8Si_{46}
(synthèse possible par haute pression)

Pour l'instant, uniquement de la poudre microcristalline.

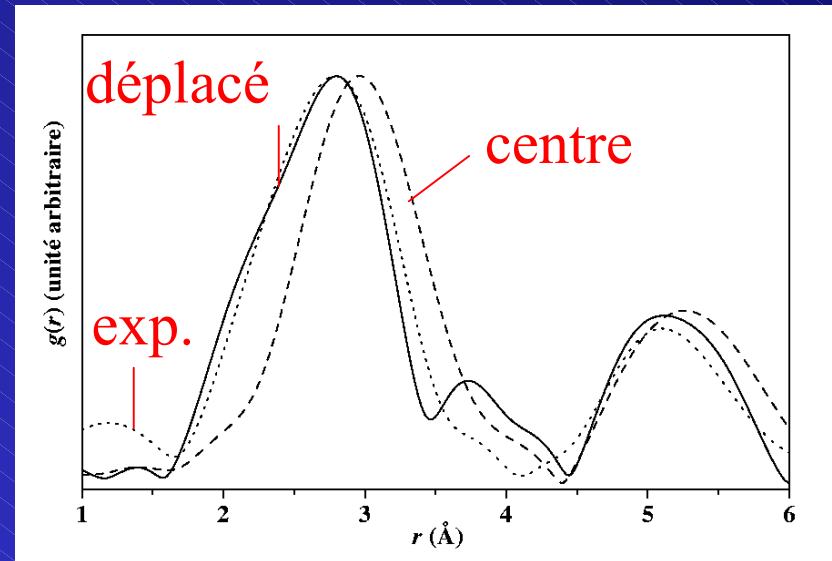
Résultats d'EXAFS

Transition **isolant-métal** (pour $x > 2$) mal comprise, discutée en terme de distorsion de Jahn-Teller.

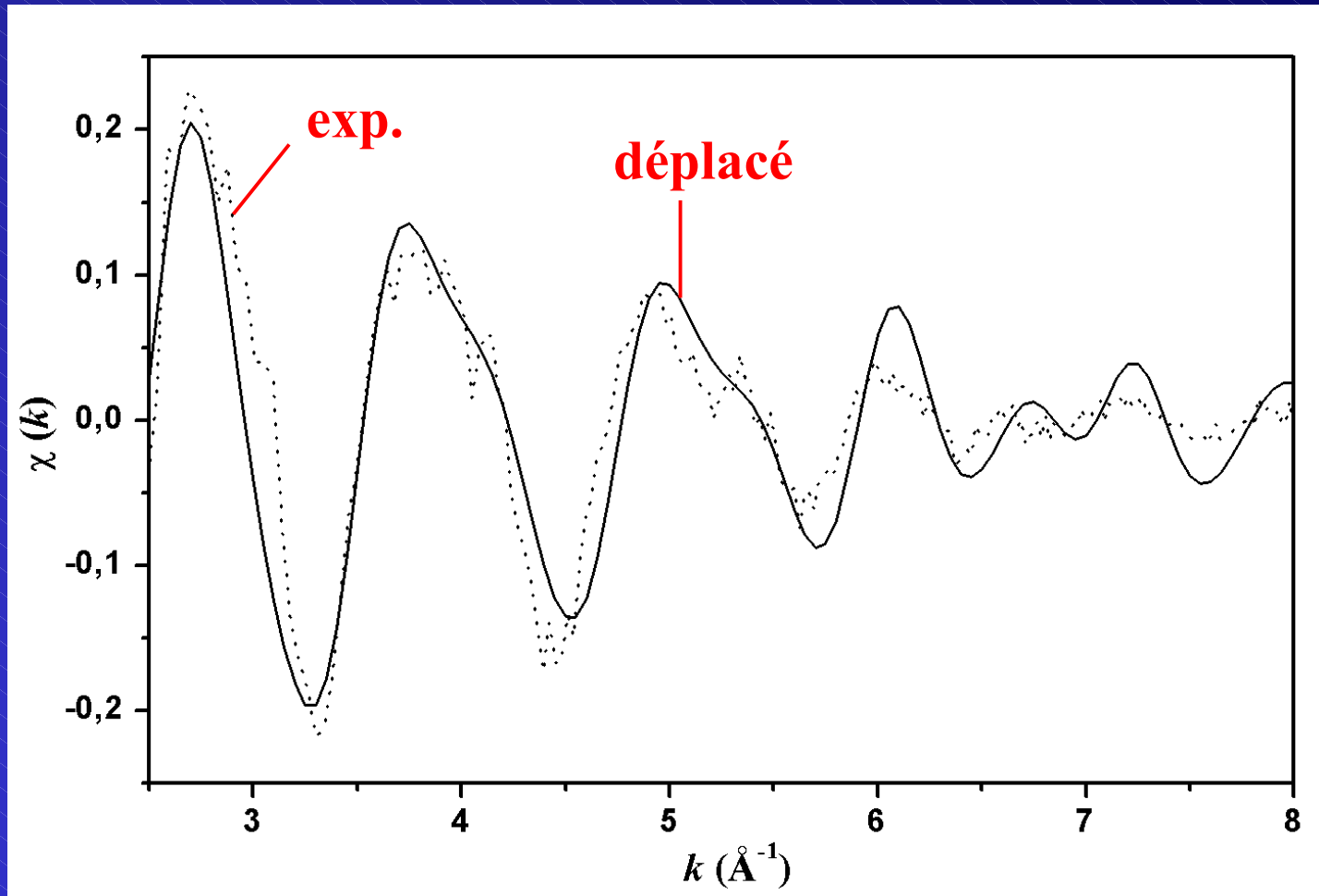
- Les atomes de Na sont-ils au **centre des cages** ?
- Quelle est l'**influence de la concentration** en sodium ?



Déplacement : 0,9 Å



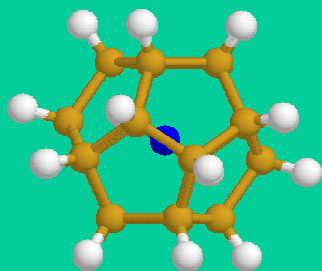
Déplacement : 2,0 Å



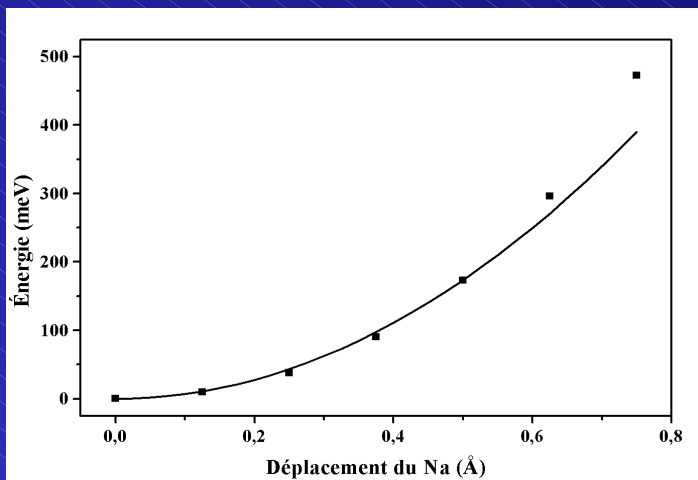
Le sodium ne reste pas au centre des cages de Si₂₈. Pourquoi ?

Calculs

Une cage : on utilise des cages hydrogénées pour simuler le clathrate.

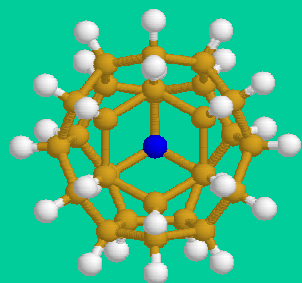


Na@Si₂₀H₂₀

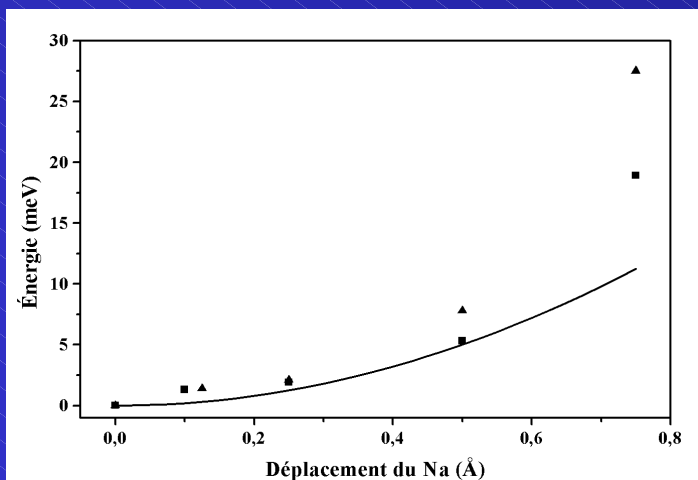


Déplacement vers le centre d'une face pentagonale.

$$\omega = 15,9 \text{ meV}$$



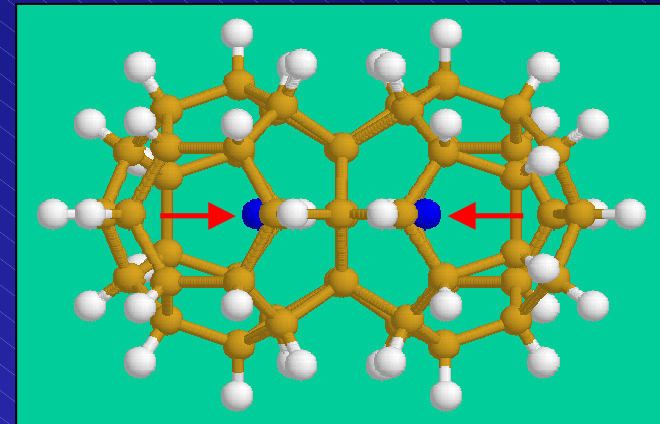
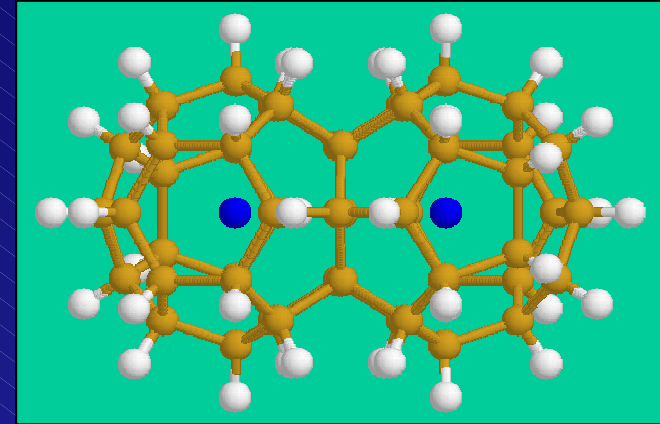
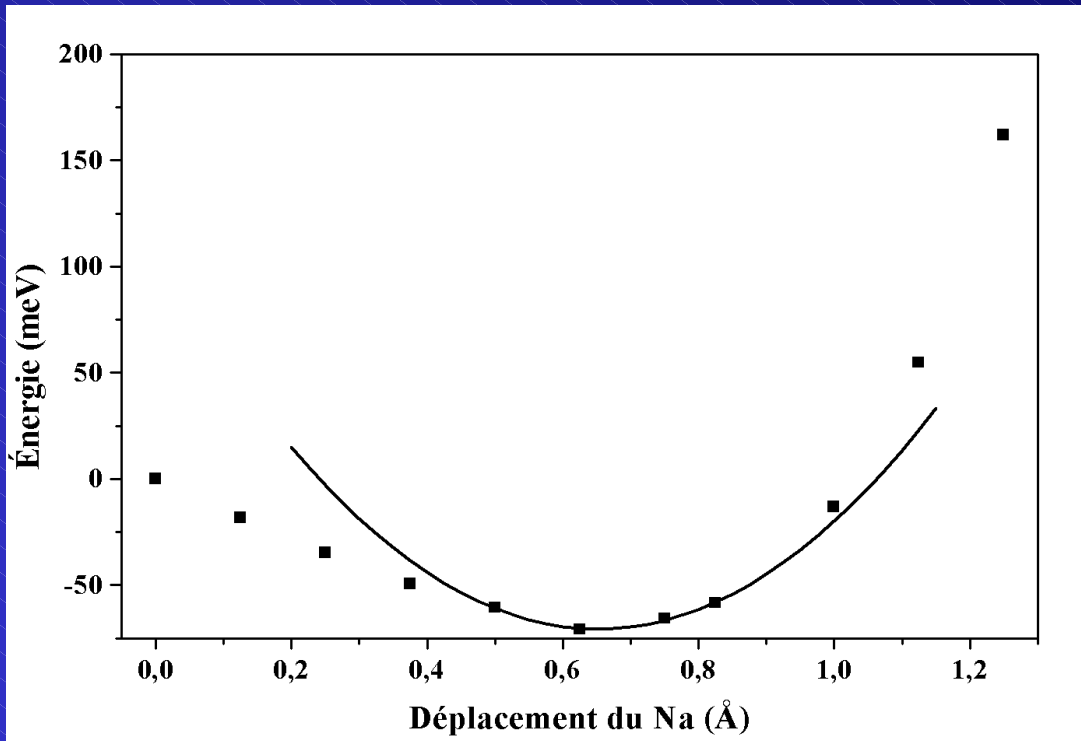
Na@Si₂₈H₂₈



Déplacement vers le centre d'une face hexagonale.

$$\omega = 2,7 \text{ meV}$$

Deux cages :



Puits de potentiel : minimum pour un déplacement de $0,65 \text{ \AA}$

Gain énergétique : $70,5 \text{ meV}$ ($> kT$)

Ajustement parabolique : $\omega = 8,7 \text{ meV}$

Discussion

Les expériences d'EXAFS montrent clairement que les atomes de sodium ne restent pas au centre des cages de Si_{28} .

Les déplacements sont-ils corrélés d'une cage à l'autre ?

Les calculs *ab initio* sur un système réduit sont capables de reproduire cet effet.

➡ « dimérisation » du sodium.

Légitimité du calcul ?

Expérimentalement, phonon pour $\text{Na}@Si_{28}$: 6,6 meV

➡ Meilleur accord avec Na déplacé qu'avec Na au centre.

Est-ce un effet de cage, un effet local ou un effet collectif ?

- Pas un effet de cage : d'après la courbe de potentiel pour $\text{Na}@\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$, Na reste au centre.
- Le déplacement peut être compris sans considérer le cristal entier : il est obtenu avec seulement deux cages de Si_{28} avec des Na voisins.
- **Effet local** : Na « voit » son voisin et peut s'en rapprocher en se déplaçant à l'intérieur des « grandes » cages de Si_{28} .

Dynamique du déplacement ?

L'atome peut « sauter » d'un minimum à un autre.

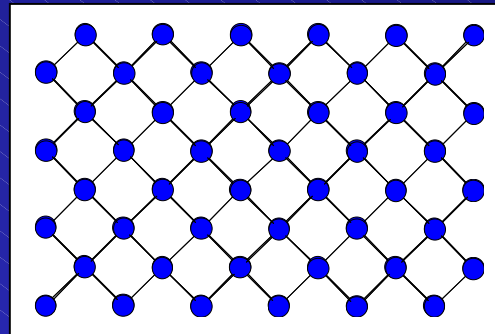
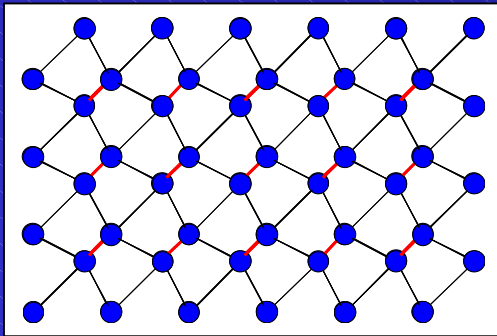
La dimérisation ne devrait pas avoir lieu si le sodium dans Si_{28} n'a pas de voisin Na dans les cages de Si_{28} adjacentes.

Le déplacement des atomes de Na implique une **nouvelle cristallographie des clathrates de type II**.



Réseau de cages de Si + réseau diamant déformé de Na dans les cages de Si₂₈.

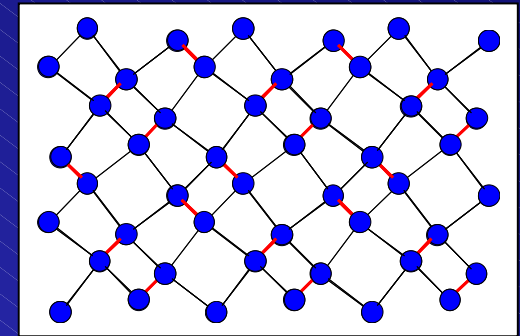
Selon la direction
(111)



Sous-réseau non dimérisé.



Selon les quatre
directions



- ⇒ Meilleur accord avec les spectres de **diffraction X** expérimentaux.
- ⇒ Cohérence avec les mesures de **RMN** ?
- ⇒ Importance de ce déplacement pour le **comportement sous pression** des clathrates et pour leurs **propriétés électroniques**.

Conclusion

Les matériaux cages offrent de nouvelles opportunités de dopage.

→ Des matériaux covalents peuvent être fortement dopés, avec toute une variété d'éléments.

Limites à donner au terme de dopage ?

→ Élaboration de matériaux nouveaux.

Il est primordial d'avoir une bonne connaissance des interactions et de la structure à l'échelle nanométrique.

Il faut se pencher sur les briques élémentaires

→ Maîtrise des matériaux.

→ Connaissance de la matière.



Remerciements

LPMCN :

L. Bardotti, O. Boisron, G. Guiraud,

B. Masenelli, P. Mélinon

Équipe agrégats

X. Blase, D. Connétable

Équipe théorie et modélisation

A. Merlen, A. San Miguel

Équipe matériaux sous conditions extrêmes

A.-M. Flank, P. Lagarde

LURE, Orsay

C. Cros, M. Pouchard

ICMCB, Bordeaux

M. Pellarin

LASIM, Lyon

B. Champagnon

LPCML, Lyon