



HAL
open science

Agrégats comme sondes : caractérisation de surfaces carbonées, vieillissement de nanostructures métalliques

Julie Lion

► To cite this version:

Julie Lion. Agrégats comme sondes : caractérisation de surfaces carbonées, vieillissement de nanostructures métalliques. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASP060 . tel-03572596

HAL Id: tel-03572596

<https://theses.hal.science/tel-03572596v1>

Submitted on 14 Feb 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Agrégats comme sondes : Caractérisations de surfaces carbonées, Vieillessement de nanostructures métalliques.

*Aggregates as probes: Characterization of carbon surfaces, Aging of
metallic nanostructures.*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°572, ondes et matière (EDOM)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Laboratoire Aimé Cotton** (Université Paris-Saclay, CNRS), sous la direction de **Alain SARFATI**, Professeur et le co-encadrement de **Nouari KEBAILI**, Maître de conférence

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 09 décembre 2021, par

Julie LION

Composition du Jury

| | |
|--|---------------------------|
| Séverine BOYE-PERONNE Professeure, Université Paris-Saclay | Présidente |
| Caroline ANDREAZZA Professeure, Université d'Orléans | Rapporteur & Examinatrice |
| Michel PELLARIN Directeur de Recherche CNRS, ILM Lyon | Rapporteur & Examineur |
| Robert MOREL Chercheur CEA, SPINTEC Grenoble | Examineur |
| Odile STEPHAN Professeure, Université Paris-Saclay | Examinatrice |
| Alain Sarfati Professeure, Université Paris-Saclay | Directeur de thèse |

Titre : Agrégats comme sondes : Caractérisation de surfaces carbonées, Vieillessement de nanostructures métalliques.

Mots clés : agrégats, dépôts sous UHV, auto-organisation, états de surface, vieillissement, corrosion.

Résumé : L'objectif principal du dépôt d'agrégats, préformés en phase vapeur sur substrat, est l'élaboration contrôlée, reproductible et transposable à l'échelle industrielle de matériaux nanostructurés ouvrant ainsi la possibilité à une ingénierie des matériaux à l'échelle nanométrique. Dans cette approche, les briques élémentaires sont des agrégats et leur assemblage par auto-organisation détermine les propriétés finales du matériau. Cette auto-organisation étant lié étroitement à l'interaction entre les agrégats et la surface, la problématique peut être inversée et offrir ainsi au travers des agrégats de véritables sondes pour une caractérisation fine des états de surfaces. Ce travail de thèse illustre cette approche par le dépôt d'agrégats métalliques (Ag) et semi-métallique (Sb) sur différentes surfaces carbonées (carbone amorphe, graphite, graphène, nanotubes de carbone). Les agrégats sont obtenus à l'aide d'une source à condensation gazeuse, les dépôts effectués sous ultra-vide et l'analyse par imagerie aux microscopes électroniques (MEB) et champ proche (AFM). Ceci a permis de mettre en évidence, par nucléation hétérogène, les défauts ponctuels des

surfaces (lacune, inclusion, défauts de Stones-Wales) ou structuraux (marche, joints de grains, plis, champ de contrainte élastique,...). Le prolongement de ces travaux serait de déposer ces agrégats sur d'autres matériaux présentant des états de surface particuliers, topographiques (surfaces vicinales, porosité, rugosité,...) et/ou physico-chimique (corrosion, polluants et contaminants, différences d'adhésion et d'adhérence, ...). D'autres part, les nanostructures obtenues sont le plus souvent des structures topologiques métastables, possédant une très grande sensibilité aux variations de températures et/ou de compositions chimiques. Cela nous a permis d'étudier le vieillissement, de nanostructures fractales d'argent. Les résultats montrent la capacité de fixation de ces nanostructures, d'agents polluants (soufre, chlore) même présents uniquement sous forme de traces dans l'environnement, permettant d'envisager leur valorisation comme filtres et/ou capteurs ultra-sélectifs. Cette étude, nous a permis également de proposer un mécanisme hypothétique pour la corrosion de l'argent à l'échelle nanométrique.

Title : Aggregates as probes: Characterization of carbon surfaces, Aging of metallic nanostructures.

Keywords : clusters, deposition under UHV, self-organization, surface state, aging, corrosion.

Abstract : The main goal of vapor phase preformed clusters on a substrate, is the controlled, reproducible and industrial scale production of nanostructured materials, opening, thus, the possibility of materials engineering at the nanometric scale. In this approach, the elementary bricks are the clusters and their assembly by selforganization determines the final properties of the material. As their self-organization is closely linked to the interaction between them and the surface, the problem can be reversed and thus offer, through the deposited clusters, real probes for a detailed characterization of surface states. This thesis illustrates this approach by depositing metallic (Ag) and semi-metallic (Sb) clusters on different carbonaceous surfaces (amorphous carbon, graphite, graphene, carbon nanotubes). The clusters are obtained using a gas aggregation source, the deposition carried out under ultra-high vacuum and analysis done by electron microscope (SEM) and near field (AFM) imaging. This made it possible to highlight, through heterogeneous

nucléation, the point surface defects (lacuna, inclusion, Stones Wales defects) or structural (steps, grain boundaries, curvatures, elastic stress fields,...). The extension of this work would be to deposit these clusters on other materials presenting particular surface states, topographic (vicinal surfaces, porosity, roughness, etc.) and / or physico-chemical (corrosion, pollutants and contaminants, differences in adhesion and grip,...). On the other hand, the nanostructures obtained are most often metastable topological structures, having a very high sensitivity to variations in temperature and / or chemical compositions. This allowed us to study the aging of silver fractal nanostructures. The results show the capacity of these nanostructures, to fixate polluting agents (sulfur, chlorine) even present only in the form of traces in the environment, making it possible to consider their use as ultra-selective filters and / or sensors. This study also allowed us to propose an hypothetical mechanism for the corrosion of silver at the nanoscale.

Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Aimé Cotton, successivement dirigé par M. Jean-François Roch, M. Djamel Benredjem et Olivier Dulieu. Je tiens à les remercier tous les trois de m'avoir permis de poursuivre ces années de travaux de recherches, dans les meilleures conditions possibles.

Je remercie, également, mon directeur de thèse Alain Sarfati et mon co-encadrant Nouari Kebaili de m'avoir accueillie dans l'équipe Nano3, ainsi que de leur soutien et de leur aide durant toute la durée de ma thèse. Merci d'avoir été présent malgré leur emploi du temps parfois chargé et compliqué. Merci, aussi, à eux, pour m'avoir permis d'évoluer à mon rythme au sein de l'équipe et du laboratoire. Leur bienveillance m'a permis de découvrir la vie au sein d'une équipe de recherche et de comprendre le fonctionnement d'un laboratoire. Merci d'avoir accepté que je sois représentante des doctorants au sein du laboratoire et de l'école doctorale, malgré le temps que cela m'a pris. Merci de m'avoir conseillé dans ces fonctions, qui n'ont pas toujours été de tout repos. Et, enfin, merci de m'avoir accompagné dans cet apprentissage de la recherche.

Dans un second temps, j'aimerais exprimer ma reconnaissance aux membres de mon jury de thèse :

- Merci à Séverine Boye-Peronne de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, merci de sa bienveillance. ·
- Merci aux deux rapporteurs de cette thèse, Caroline Andreazza et Michel Pellarin, de l'intérêt qu'ils ont témoigné pour ce travail. Merci du temps qu'ils y ont consacré avant, pendant et après la soutenance. Leur avis et préconisations m'ont été précieux pour la finaliser. Et enfin, merci pour leur aide, sans commune mesure, pour la correction et l'amélioration de ce manuscrit. ·
- Merci aux deux examinateurs, Robert Morel et Odile Stephan. Je leur suis reconnaissante de toute l'attention portée à mon travail et de la pertinence de leurs remarques qui ont contribué à l'amélioration de ce manuscrit.

Je remercie, aussi, toute le personnel du Lactech et plus spécifiquement Bruno Vivan, du bureau d'étude ainsi que les membres de l'atelier technique sans qui le dispositif expérimental n'aurait jamais pu être amélioré et sans qui cette thèse n'aurait finalement jamais aboutie. Merci à Christophe Siour pour les discussions autour d'un café ou dans un couloir qui m'ont souvent permis de souffler et de me ressourcer, plus particulièrement, après les Conseil de Laboratoire. Et, afin de ne pas risquer d'oublier quelqu'un, je remercie l'ensemble des chercheurs « permanents », pour les discussions que nous avons pu avoir, pour l'expérience humaine et professionnelle partagée.

L'ensemble des doctorants que j'ai pu rencontrer durant ma thèse mériteraient d'être tous cités dans mes remerciements mais j'aurais peur d'oublier quelqu'un, alors merci à tous. Ensemble, nous avons réussi à créer une unité de groupe malgré les aléas. Ces moments partagés m'ont permis de continuer malgré les difficultés et freins rencontrées. Merci à

Clément Favey pour m'avoir donné l'envie de prendre la responsabilité de représentant (sans ironie pour une fois). Grâce à lui, j'ai pu découvrir le fonctionnement interne du laboratoire. Un merci particulier à Lucile Ourcin-Chaix, Mélissa Vieille-Grosjean et Hiba Diab avec qui j'ai eu des conversations aussi bien scientifiques que personnelles et qui m'ont permis d'avancer dans les bons comme les mauvais moments. Leur soutien m'a été d'un grand secours, plus qu'elles ne pourraient l'imaginer. Alors merci d'avoir été des collègues autant que des amies exceptionnelles et de le rester encore aujourd'hui.

Enfin, je tiens à remercier ma famille. Un merci particulier à ma mère, Sylvie Métrope, pour les nombreuses relectures et corrections de ce manuscrit. Ce manuscrit y aura sûrement gagné en lisibilité et en clarté. Merci à mon mari, Maxime Lion, pour sa présence, sa patience et son soutien durant toute la durée de cette thèse. Et enfin, merci à mon fils Valérian qui m'a donné la motivation et le courage pour aboutir ce travail de thèse.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Remerciement | 1 |
| Introduction..... | 7 |
| Partie 1 : Dépôts d'agrégats préformés sur surfaces | 11 |
| 1. Chapitre 1 : Les agrégats libres et leur physique..... | 13 |
| 1.1. Physique des agrégats..... | 13 |
| 1.2. Modèle de la goutte liquide..... | 13 |
| 1.3. Propriétés physiques des agrégats, de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique..... | 17 |
| 1.3.1. Température de fusion | 17 |
| 1.3.2. Paramètre de maille..... | 19 |
| 1.4. Propriétés optiques des agrégats : les plasmons de surface | 20 |
| 1.4.1. Propriétés optiques matériau massif | 20 |
| 1.4.2. Effet de l'échelle nanométrique | 21 |
| Chapitre 2 : Dispositifs expérimental | 25 |
| 2.1. Sources d'agrégats..... | 25 |
| 2.1.1. Source à jet d'agrégats ionisés | 25 |
| 2.1.2. Sources à jet d'agrégats neutres | 26 |
| 2.2. Jouvence du dispositif | 29 |
| 2.3. Protocoles de production des agrégats et des dépôts..... | 33 |
| 2.3.1. Protocole de production des agrégats | 33 |
| 2.3.2. Protocole de dépôt..... | 36 |
| 2.4. Caractérisation des dépôts..... | 38 |
| 2.4.1. Balance à Quartz | 38 |
| 2.4.2. Caractérisation microscopique..... | 39 |
| 2.4.3. Spectrométrie de masse..... | 45 |
| Chapitre 3 : Dépôt d'agrégats sur surfaces | 49 |
| 3.1 La diffusion des agrégats..... | 49 |
| 3.1.1 Les agrégats bidimensionnels | 51 |
| 3.1.2 Les agrégats tridimensionnels..... | 55 |
| 3.2 La nucléation et la croissance..... | 57 |
| 3.2.1 La densité d'îlots à saturation | 59 |
| 3.2.2 La morphologie des îlots..... | 63 |
| Partie 2 : Agrégats, sondes d'états de surface..... | 75 |
| Chapitre 4 : Les substrats carbonés et leurs défauts | 77 |

| | | |
|---|--|-----|
| 4.1. | Graphite HOPG | 78 |
| 1.4.1. | Structure et synthèse | 78 |
| 1.4.2. | Défauts | 79 |
| 4.2. | Graphène | 82 |
| 4.2.1. | Structure et propriétés | 83 |
| 4.2.2. | Synthèse | 84 |
| 4.2.3. | Défauts | 93 |
| 4.3 | Nanotubes..... | 101 |
| 4.3.1. | Structure et Propriétés..... | 102 |
| 4.3.2. | Synthèse | 105 |
| 4.3.3. | Défauts | 106 |
| Chapitre 5 : Dépôt sur défauts | | 115 |
| 5.1 | HOPG..... | 115 |
| 5.1.1 | Défauts structuraux | 115 |
| 5.1.2. | Défauts étendus..... | 122 |
| 5.1.3. | Défauts ponctuels..... | 123 |
| 5.2. | Graphène | 125 |
| 5.2.1 | Analyse des surfaces de graphène..... | 125 |
| 5.2.2. | Dépôts sur graphène..... | 126 |
| 5.2.3. | Défauts ponctuels..... | 129 |
| 5.2.4. | Défauts 1D | 131 |
| 5.3. | Nanotubes de carbone | 132 |
| 5.3.1 | Etuvage des nanotubes de carbones | 132 |
| 5.3.2. | Dépôts sur nanotubes de carbone..... | 132 |
| Partie 3 : Étude du vieillissement de nanostructures d'argent | | 137 |
| Chapitre 6 : La relaxation | | 139 |
| 6.1. | La relaxation..... | 139 |
| 6.1.2. | L'évaporation condensation..... | 140 |
| 6.1.3. | La diffusion périphérique..... | 141 |
| 6.1.4. | Le flux visqueux | 142 |
| 6.2. | Stabilité thermique et chimique de nanostructures d'argent | 143 |
| 6.2.1. | Stabilité thermique | 143 |
| 6.2.2. | Stabilité chimique | 152 |
| Chapitre 7 : Le vieillissement, combinaisons d'effets | | 161 |
| 7.1. | Etude morphologique des nanostructures | 161 |

| | |
|---|-----|
| 7.2. Analyse chimique des nanostructures | 163 |
| 7.3. Compétition cinétique entre relaxation thermique et chimique | 166 |
| Conclusion Générale et Perspectives | 169 |
| Les perspectives | 170 |
| Annexe | 173 |
| Pression de vapeur saturante | 173 |
| Bibliographie..... | 179 |

Introduction

“La liaison fortuite des atomes est l'origine de tout ce qui est.”, nous dit Démocrite (philosophe grec 460 - 370 av. J.-C.). Cette définition concerne particulièrement les agrégats, eux-mêmes composés d'atomes liés entre eux. Cet assemblage, très différent de celui d'une molécule, possède une structure particulière, (de quelques atomes à plusieurs milliers d'atomes) qui lui confère des propriétés spécifiques.

Les agrégats sont étudiés depuis de nombreuses années, notamment pour leurs dimensions ajustables (de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres) et pour leurs propriétés physiques et chimiques uniques, dues à leur taille et à leur dimension comprises entre celle de l'atome et du solide massif. La possibilité de pouvoir fabriquer des agrégats et de les trier ou filtrer en fonction de leur taille a ainsi permis de suivre de nombreuses propriétés (potentiel d'ionisation, énergie de liaison, capacités calorifiques, propriétés optiques, catalyse...) depuis quelques atomes, jusqu'à la limite du bulk.

D'abord étudiés de manière théorique, puis expérimentalement, en jet libre sans interaction, les agrégats ont, ensuite, été utilisés comme modèles pour « comprendre la matière en la reconstruisant ». Une des idées principales étant par exemple de comprendre comment les propriétés atomiques et moléculaires donnaient naissance aux propriétés de la matière condensée (lien entre potentiel d'ionisation et travail de sortie par exemple). Les agrégats ont également servi de modèle pour le problème à N corps, et certaines prédictions comme les super-couches de stabilité en physique nucléaire (lié à l'existence d'un potentiel central moyen) par exemple, ont pu être démontrées expérimentalement sur des agrégats. Ils présentent, depuis les années 1990, un intérêt tout particulier dans de nombreux domaines de la physique appliquée comme la physique biomédicale ou encore dans les nouvelles technologies (pour les batteries ou les condensateurs, les supports d'information ou les panneaux solaires). En effet, il s'est avéré que, dans certaines conditions les agrégats déposés sur des surfaces s'auto-organisent en structures ramifiées dites dendritiques ou fractales avec une dimensionnalité non entière. Ce phénomène n'existe que lorsque le dépôt est effectué à faible énergie, permettant de garder intacte la structure des agrégats et celle de la surface. Ce type de structure est particulièrement intéressant pour le transport d'énergie lorsque les agrégats déposés sont conducteurs par exemple.

Dans cette optique, une étude expérimentale systématique a été menée, au laboratoire Aimé Cotton, en déposant, à très faible énergie, des agrégats contenant de quelques centaines à quelques milliers d'atomes de semi-métaux ou de métaux nobles sur du graphite principalement. Cette étude repose essentiellement sur l'analyse morphologique des objets individuels et sur une approche statistique globale des dépôts. L'imagerie est réalisée soit par microscopie à champ proche à effet tunnel ou à force atomique, soit par microscopies électroniques STEM ou MEB.

Les informations, ainsi obtenues, ont permis d'appréhender les mécanismes de synthèse pilotée par l'auto-organisation sur surface nous permettant d'envisager ultérieurement leur contrôle par l'organisation induite. En effet, l'intérêt d'utiliser comme briques

d'assemblage des agrégats plutôt que des atomes est double : d'une part les effets liés à la taille (diffusion, coalescence) constituent des paramètres supplémentaires pour piloter la morphologie finale, d'autre part l'inclusion, dans le projectile, d'impuretés de nature et de stœchiométrie déterminées, offre de nouvelles possibilités quant à la construction des nanostructures. Nous obtenons ainsi, de véritables bras de levier pour le contrôle que sont ses guides de nucléation (pilotage de l'organisation) et ses filtres de formes (pilotage de la morphologie). De plus, du fait d'une sensibilité spécifique des agrégats à la nature de la surface, induit par des variations topologiques, structurelles ou électroniques, les nanostructures à base d'agrégats déposés peuvent également être pilotées via l'interaction agrégats-surface. Cela a permis notamment, ces dernières années :

- d'étudier les mécanismes de l'auto-organisation avec notamment l'effet de la topologie et de la courbure de la surface sur la morphologie des nanostructures obtenues [1], [2]
- d'observer la stabilité des nanostructures fractales et les mécanismes de leur relaxation face à une activation chimique [3] ou thermique [4]
- de mettre en évidence l'existence d'un champ de force induit par le dépôt déjà formé sur les agrégats libres au cours de leur diffusion permettant de comprendre les différences quantitatives entre les résultats des modèles (DLA) et les données expérimentales dans le cas de dépôt d'agrégats d'argent [5]

Cette compréhension des mécanismes de l'auto-organisation et de la stabilité de ces nanostructures, nous permet ainsi d'accéder à un large spectre de configurations morphologiques permettant de nombreuses applications notamment pour la biologie et l'environnement. L'une des morphologies, les plus prometteuses dans ce cas, concerne les nanostructures fractales, où la réduction de la taille, de la dimensionnalité non-entière, un rapport surface/volume très important, et une sensibilité accrue de toute variation topologique, permettent l'émergence de propriétés exceptionnelles.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons fait le choix d'élargir nos études à différentes surfaces carbonées comme le graphène ou les nanotubes de carbone, en sus du graphite. En effet, les surfaces carbonées présentent un grand intérêt pour des domaines comme la médecine ou les nouvelles énergies, du fait de l'abondance du carbone et de sa facilité à être retraité[6]–[9]. Le graphène et les nanotubes de carbone sont étudiés pour être utilisés dans les batteries ou dans les filtres à particules[9], [10]. Il est, néanmoins, indispensable, quel que soit le domaine d'application, de connaître la stabilité des structures fractales formées par les agrégats pour en déterminer la résistance à l'usage et au vieillissement. Différentes simulations effectuées au sein de l'équipe ont montré que des fractales d'agrégats d'argent dans des conditions ambiantes, (à pression atmosphérique et à une température de 25°C), avaient une très grande stabilité, pouvant se compter en années. En cela, l'étude du vieillissement de ces structures est d'un intérêt primordial. L'étude de dépôts d'argent sur du graphite synthétisés, il y a de cela plusieurs années, a été effectué grâce à différents types de microscopie (microscope électronique et spectroscopie de perte d'énergie des électrons) afin d'analyser les effets du vieillissement de ces structures dans des conditions ambiantes.

Les agrégats ont un intérêt, non seulement, en tant que briques élémentaires de structures plus complexes dont les propriétés peuvent être exploitées mais également comme sondes de surface. En effet, à leur échelle nanométrique, les agrégats sont de la même dimension que certains défauts de surfaces difficilement observables par des techniques microscopiques classiques, à l'aide de microscopes électroniques à balayage ou microscopes à force atomique. Lorsque leur taille est proche de celle des défauts à observer, ils vont préférentiellement venir s'y attacher par nucléation hétérogène. Les agrégats vont donc marquer et révéler les défauts en formant un îlot devenant, ainsi, détectables avec les techniques classiques. C'est pourquoi, ils sont déposés sur les surfaces d'intérêts que sont les nanotubes de carbone et le graphène dont la surface est souvent difficile à caractériser.

Les expériences menées durant cette thèse, utilisent le dépôt d'agrégats d'antimoine et/ou d'argent sur des surfaces carbonées que sont le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG), les nanotubes de carbone et le graphène.

La première partie décrit le dépôt d'agrégats préformés en phase vapeur et produit en jet ensemencé. Nous y reprenons la définition d'un agrégat, sa physique particulière dû à son échelle intermédiaire, en nous appuyant sur l'exemple de quelques-unes de ses propriétés clés dans le premier chapitre. Dans le deuxième chapitre, nous décrivons différentes sources possibles pour produire des agrégats et le protocole de dépôt utilisé pour les assembler sur des surfaces. Nous décrivons ensuite le dispositif expérimental et les améliorations techniques qui lui ont été apportées pour mener à bien les travaux réalisés dans cette thèse. Nous terminons par la caractérisation des dépôts d'agrégats et la définition des phénomènes physiques qui ont lieu lors de ces dépôts, dans le chapitre 3.

La partie suivante présente les potentialités offertes par les agrégats comme sondes de surface. Nous y décrivons, les différents types de défauts pouvant exister sur les surfaces carbonées, dans le chapitre 4, et les résultats comparés des dépôts effectués sur ces surfaces pour comprendre la diffusion et l'interaction des agrégats avec ces différents défauts observés, dans le chapitre 5.

La dernière partie présente, dans le chapitre 6, la stabilité thermique et chimique des fractales d'argent afin de pouvoir étudier, dans le chapitre 7, les phénomènes de dégradation dus aux effets du vieillissement et de la corrosion. Ces deux chapitres nous permettent de démontrer que ce vieillissement résulte d'une combinaison d'effets thermiques et chimiques combinés et propose un mécanisme de corrosion de l'argent à l'échelle nanométrique.

Partie 1 : Dépôts d'agrégats préformés sur surfaces

Dans cette partie, de description des prérequis, la physique des agrégats est présentée de façon non exhaustive, ainsi que celle des dépôts d'agrégats préformés. Nous y retrouvons également la description du dispositif expérimental, de sa jouvence et de son optimisation nécessaire à l'avancement des travaux de cette thèse.

Chapitre 1 : Les agrégats libres et leur physique

L'agrégat est un assemblage allant de quelques unités à plusieurs dizaines de milliers d'atomes dont le diamètre varie d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres, plaçant l'agrégat comme état intermédiaire entre l'atome, ou la molécule, et le solide massif. Les nombreuses études dont les agrégats font l'objet depuis le début des années 1970, montrent qu'ils possèdent des propriétés uniques et originales, dues à leur taille et à leur structure. L'intérêt porté à ces objets est aussi bien fondamental qu'appliqué. La compréhension de leurs structures nanométriques et de leurs propriétés physico-chimiques a permis de faire de grandes avancées. Par exemple, en physique quantique, elle a permis d'observer les effets du confinement électronique. L'agrégat est également un système modèle tant pour l'étude de la fragmentation que pour les transitions de phases nanométriques. D'un point de vue industriel, les propriétés des agrégats sont extrêmement intéressantes. Leur ratio surface/volume important en font de très bons catalyseurs [11], [12]. Les nanoparticules d'argent sont étudiées pour leur propriétés bactéricides [13], [14], les agrégats de cuivre peuvent, par exemple, servir pour des biocapteurs. Un autre exemple d'étude des agrégats de cobalt et de cuivre est leur utilisation possible dans les domaines du biomédical et de l'électronique (GMR) [15], [16]. Les agrégats peuvent également servir dans le domaine de la cosmétique ou de la nano structuration de surface [17], [18].

1.1. Physique des agrégats

Dans cette première partie, nous allons nous intéresser aux agrégats libres et à leurs propriétés afin de mieux comprendre l'intérêt porté à ces objets. Le premier point abordé est le modèle de la goutte liquide, modèle le plus souvent utilisé car l'un des plus appropriés et des plus simples pour modéliser un agrégat métallique. Ensuite, à titre d'exemple, certaines propriétés physiques et optiques seront détaillées afin de comprendre l'impact que peut avoir l'échelle nanométrique sur ces propriétés.

1.2. Modèle de la goutte liquide

La physique des agrégats se positionne entre la physique atomique et la physique de la matière condensée. Le modèle de la goutte liquide, utilisé pour décrire les agrégats, est originellement utilisé en physique nucléaire pour décrire les nucléons dans le noyau atomique. L'analogie faite est celle des électrons et des ions confinés dans le volume fini des agrégats, par le potentiel coulombien, comme les nucléons le sont dans le noyau atomique, par l'interaction forte [17], [18].

L'agrégat est considéré comme une goutte sphérique composée de n atomes où chaque atome occupe un même volume au sein de cet agrégat. Il est possible de définir le rayon de l'agrégat R_0 comme étant :

$$\frac{4}{3}\pi R_0^3 = n \left(\frac{4}{3}\pi r_0^3 \right) \quad (1.1)$$

$$R_0 = r_0 n^{1/3} \quad (1.2)$$

Ce qui signifie que la taille des agrégats varie en $n^{1/3}$. Avec r_0 , le rayon défini pour un atome.

Pour les alcalins, les métaux nobles (Cu, Ag, Au) et les métaux trivalents (Al, Ga, In), r_0 peut être choisi comme le rayon de Wigner-Seitz, r_s , associé au volume moyen occupé par les électrons de conduction au sein du solide cristallin. Il peut être défini grâce à la masse volumique, ρ_m , du métal étudié [17], [19] :

$$\frac{V}{N} = \frac{1}{n_{e^-}} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (1.3)$$

où $n_{e^-} = \frac{N_A \times Z \rho_m}{M}$, est la densité électronique, avec N le nombre d'électrons, M la masse molaire du métal, N_A le nombre d'Avogadro et Z le nombre d'électrons de conduction par atome. Dans ce cas :

$$r_s = \left(\frac{3}{4} \frac{n_{e^-}}{\pi} \right)^{1/3} \quad (1.4)$$

Pour d'autres types d'éléments, il est possible de prendre pour r_0 , le rayon atomique (r_a) dans le cas de liaisons covalentes tétraédriques dans le solide massif [20].

| Elément | Z | r_a (Å) | r_s (Å) |
|---------|---|-----------|-----------|
| Ag | 1 | 1,52 | 1,60 |
| Sb | 5 | 1,36 | / |
| Te | 6 | 1,32 | / |

Tableau 1.1 : Rayon atomique des éléments étudiés

Pour les agrégats d'argent, le rayon r_0 correspond au rayon de Wigner-Seitz r_s et pour ceux de l'antimoine et du tellure, r_0 correspond au rayon atomique r_a .

De plus, les agrégats métalliques peuvent être considérés comme des atomes géants ou des super-atomes. En effet, il a été observé sur des spectres de masse, en premier lieu de sodium puis sur d'autres éléments métalliques, que certaines tailles sont plus stables que d'autres. Les agrégats ont donc une structure en couches qui peut être comparée à celle des atomes. Tout comme pour les atomes, cette structure en couche est la conséquence de la quantification des niveaux électroniques dans un potentiel effectif de symétrie sphérique V_{eff} . Il est possible de montrer par le calcul que ce potentiel est de type courbe de Woods-Saxon en première approximation [17], [18]:

$$V_{eff}(r) = - \frac{V_0}{\left(1 + \exp \left[\frac{(r - R_{N_e})}{a} \right] \right)} \quad (1.5)$$

V_{eff} est un puit de potentiel de profondeur infinie (V_0), à fond plat avec des bords arrondis, caractérisé par le paramètre de peau a . Ce potentiel est illustré en figure 1.1a. Dans l'expression 1.5, $R_{N_e} = r_s N_e^{1/3}$ est le rayon de l'agrégat, N_e le nombre d'électrons confinés. Ce potentiel effectif est quasi indépendant de la taille. Pour les agrégats, comme pour les atomes, il y a une dégénérescence des niveaux électroniques qui est en $2(2l+1)$ (l étant le

moment angulaire). Les tailles de plus grandes stabilités relatives, appelées tailles magiques (ou parfaites), sont celles ne comportant que des niveaux électroniques remplis par $2(2l+1)$ électrons, soit une couche électronique complète.

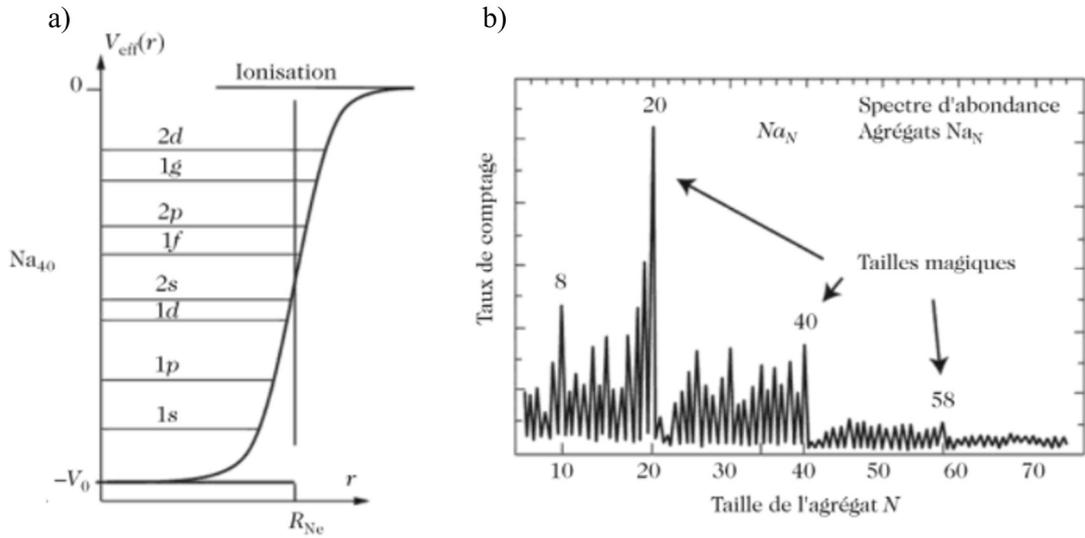


Figure 1.1 : a) Exemple de puits de potentiel central $V_{eff}(r)$ de forme simple illustré avec l'agrégat de Sodium Na_{40} . [17] b) Spectre de masse d'agrégats de sodium chaud produit par une source thermique [17]

Pour les petits agrégats, l'ordre des niveaux d'énergie remplie est quasiment universel :

1s, 1p, (1d, 2s), (1f, 2p), (1g, 2d, 3s), ... les niveaux entre parenthèses sont très proches en énergie et se comportent comme un seul niveau de dégénérescence. Ces niveaux correspondent aux nombres magiques : $N_p = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, \dots$ Illustrés en figure 1.1b.

Pour les petites tailles, les plus stables mesurées expérimentalement (par spectroscopie de masse généralement) peuvent être associées au remplissage séquentiel des couches électroniques les plus basses. Pour les plus grandes tailles, les niveaux d'énergie se rapprochent et leur remplissage individuel est difficile à mettre en évidence (figure 1.2a). Par contre, ils se regroupent en "paquets" suffisamment séparés pour mettre en évidence une super-structure de couches électroniques comme l'illustre la figure 1.2b- [17], [18], [21]

Les atomes de l'agrégat sont maintenus sous forme de goutte par l'énergie de cohésion qui est définie comme suit [17] :

$$E_{agr} = E_{solide} - S_{agr}\gamma \quad (1.6)$$

Avec E_{solide} l'énergie de cohésion dans le solide massif, γ la tension de surface et S_{agr} la surface de l'agrégat $S_{agr} = 4\pi R_0^2 = n^{2/3}4\pi r_0^2$.

A partir de cette énergie, il est possible de définir une énergie de cohésion par atome[17] :

$$\frac{E_{agr}}{n} = \frac{E_{solide}}{n} - \frac{4\pi r_0^2 \gamma}{n^{1/3}} = E_{coh} - \frac{4\pi r_0^2 \gamma}{n^{1/3}} \quad (1.7)$$

Avec $E_{co} = \frac{E_{solide}}{n}$, l'énergie de cohésion par atome dans le solide massif.

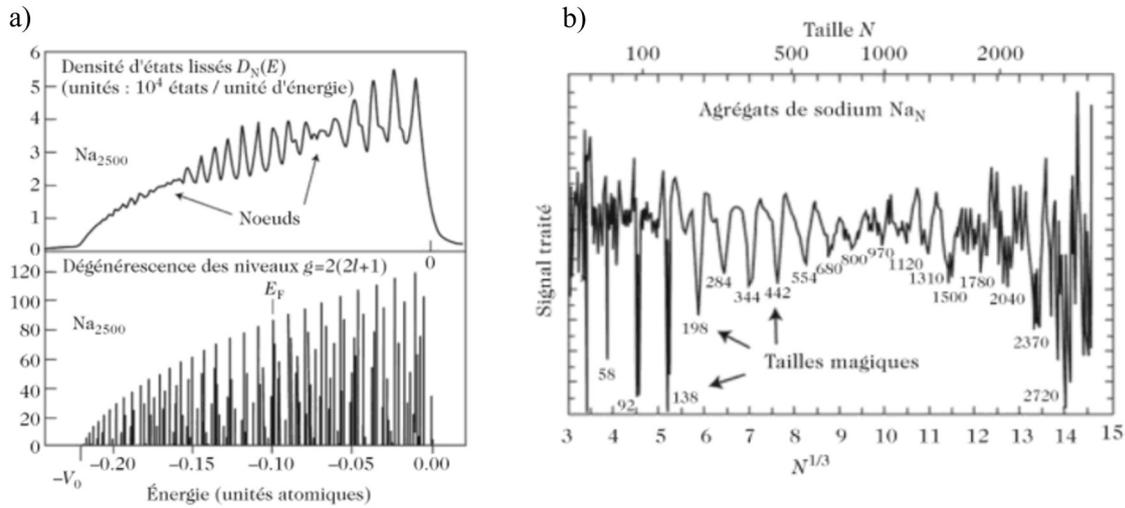


Figure 1.2 : a) Niveau d'énergie $E_{n,l}$ dans un puit carré de profondeur $V_0 \approx 6eV$ pour un agrégat Na_{2500} , E_f est le niveau de Fermi. [17] b) Spectre de masse d'agrégats de sodium révélant la structure en super-couches électroniques. [17]

Il a été montré de façon empirique que le paramètre de surface $4\pi r_0^2 \gamma = 0,82 E_{co}$. On obtient finalement une énergie par atome [17] :

$$\frac{E_{agr}}{n} = E_{coh} \left(1 - 0,82 n^{-1/3} \right) \quad (1.8)$$

L'énergie de cohésion des agrégats varie, comme l'inverse du rayon, en $n^{-1/3}$.

Quand la taille des agrégats diminue, la tension de surface augmente. C'est pourquoi, elle a une grande influence sur l'énergie de cohésion. Le ratio surface/volume des agrégats est grand, contrairement à celui des solides massifs, ce qui les rend plus réactifs. Pour les métaux de transition, il est possible de définir une loi empirique afin d'obtenir la proportion d'atomes de surface [18] :

$$\frac{n_{Sur}}{n_{Vol}} \approx \frac{1}{2R_0} \quad (1.9)$$

Cette loi est valable pour des diamètres supérieurs à 1nm.

En réalité, l'empilement de sphère formant l'agrégat ne peut pas donner une structure sphérique. La structure réellement formée est un polyèdre avec des facettes externes dont la forme et la structure dépendent de l'énergie de cohésion des atomes. Dans le cas des agrégats qui sont des structures 3D, la réponse est donnée par la construction de Wulff dont le paramètre le plus important est le nombre d'atomes par unité de surface. Pour que l'énergie de cohésion soit maximale, il faut que la surface du polyèdre soit minimale et que chaque facette soit la plus compacte possible. Le cas le plus connu de polyèdre de Wulff est l'octaèdre tronqué (figure 1.3) qui est obtenu pour la maille cubique face centrée, comme le cobalt et le platine pour des agrégats de 100 à 1000 atomes. L'empilement sous forme de polyèdre de Wulff permet de voir qu'il existe également une structure en couches atomiques, en plus de la structure en couches électroniques. Une structure en couches

atomiques complètes sera plus stable. En cas de couche incomplète, la structure ne sera pas forcément un polyèdre de Wulff. [17], [22]

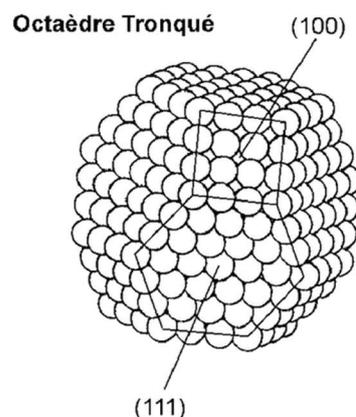


Figure 1.3 : Polyèdre de Wulff le plus stable pour la structure cubique face centrée : l'octaèdre tronqué avec les facettes (111) et (100) [22]

Le modèle de la goutte liquide étant suffisant pour comprendre les interactions et les phénomènes de nos dépôts, nous ne détaillerons pas ici le modèle de Wulff. [17], [22]

Le fait qu'une grande partie des atomes de l'agrégat soit en surface permet de voir apparaître de nouvelles propriétés très intéressantes comme des propriétés catalytiques. Il permet également de comprendre la modification de propriétés du matériau, comme la température de fusion ou encore un changement de paramètre de maille.

1.3. Propriétés physiques des agrégats, de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique

Les propriétés des agrégats sont différentes de celles du solide massif en raison du grand nombre d'atomes de surface des agrégats. Il est nécessaire, pour comprendre l'intérêt porté aux agrégats, de comprendre l'origine et la dépendance de ces modifications. A titre d'exemple, la température de fusion et le paramètre de maille sont présentés ci-dessous. La température de fusion comme le paramètre de maille jouent un rôle majeur dans le comportement des matériaux et leur utilisation, c'est pourquoi ils sont présentés ici.

1.3.1. Température de fusion

Pour les agrégats, comme énoncé plus haut, les effets de surfaces ne sont pas négligeables et nécessitent l'ajout de termes de tensions superficielles de surface aux potentiels thermodynamiques. Pour cela, les modèles classiques des paramètres thermodynamiques pour les petites particules sont basés sur la loi de Gibbs-Duhem et la pression de Gibbs, dérivée de l'équation de Laplace, qui prend en compte la tension de surface de la goutte [17], [18] :

$$\mu(T, P) = \mu(T_0, P_0) + \frac{\delta\mu}{\delta T} (T - T_0) + \frac{\delta\mu}{\delta P} (P - P_0) \quad (1.10)$$

$$\text{à partir de l'équation : } -VdP + SdT + md\mu = 0 \quad (1.11)$$

$$\text{on obtient } \frac{\delta\mu}{\delta T} = -\frac{S}{m} \text{ et } \frac{\delta\mu}{\delta P} = \frac{1}{\rho} \quad (1.12)$$

La formule de Laplace donne la différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur de la goutte sphérique à l'équilibre :

$$P - P^0 = \frac{2\gamma}{R_0} \quad (1.13)$$

En partant du point triple du solide massif comme pression (P_0) et une température (T_0) de départ, il est possible de définir l'égalité :

$$\mu_l(T_0, P_0) = \mu_s(T_0, P_0) \quad (1.14)$$

Et la condition d'équilibre à la température de fusion de l'agrégat:

$$\mu_l(T, P) = \mu_s(T, P) \quad (1.15)$$

Il est possible de calculer les potentiels chimiques, les phases solides et liquides, grâce à l'équation 1.10 et de définir la variation de la température de fusion des agrégats en fonction de leur taille grâce aux équations 1.10 à 1.15. Cela permet de calculer la différence de potentiel chimique entre la phase liquide μ_l et la phase solide μ_s :

$$\begin{aligned} \mu_l(T, P) - \mu_s(T, P) = & \quad (1.16) \\ \mu_l(T_0, P_0) - \mu_s(T_0, P_0) + \frac{\delta\mu_l}{\delta T}(T - T_0) - \frac{\delta\mu_s}{\delta T}(T - T_0) + \frac{\delta\mu_l}{\delta P}(P - P_0) - \frac{\delta\mu_s}{\delta P}(P - P_0) \end{aligned}$$

Avec la chaleur latente L et les pressions de Gibbs :

$$L = \frac{S_l - S_s}{m} \quad (1.17)$$

$$P_l - P_0 = \frac{2\gamma_l}{R_l} \quad (1.18)$$

$$P_s - P_0 = \frac{2\gamma_s}{R_s} \quad (1.19)$$

Les grandeurs des phases solides et liquides sont respectivement : P_s, T_s, ρ_s, S_s et P_l, T_l, ρ_l, S_l

Dans le modèle de la goutte liquide $R_l = R_0$, il existe une relation simple qui lie R_s à R_0 :

$$R_s = \left(\frac{\rho_l}{\rho_s}\right)^{1/3} R_0 \quad (1.20)$$

On a donc finalement :

$$1 - \frac{T}{T_0} = \frac{2}{\rho_s L R_0} \left[\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_l}{\rho_s}\right)^{2/3} \right] \quad (1.21)$$

Où T est la température de changement d'état de solide à liquide. L'équation (1.21) peut également s'écrire sous la forme suivante :

$$T = T_{f\ agr} = T_0 \times \left(1 - \frac{A}{R_0}\right) \quad (1.22)$$

$$\text{Avec } A = \frac{2}{L\rho_s} \left[\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_l}{\rho_s}\right)^{2/3} \right].$$

La température de fusion des agrégats T_{f-agr} est dépendante de leur taille. Le rayon de l'agrégat est le paramètre dominant. En ramenant au nombre d'atomes, la température de fusion varie en $n^{-1/3}$ signifiant que tant que l'agrégat est en dessous d'une certaine taille, sa température de fusion est inférieure à la température de fusion du solide massif. Cela permet, par exemple, d'abaisser la température de frittage des matériaux et donc d'abaisser le prix de certaines technologies (comme les condensateurs par exemple) [18].

1.3.2. Paramètre de maille

Un autre paramètre qui varie avec la taille de l'agrégat est son paramètre de maille. L'équation de Gibbs est associée à la compressibilité χ [18] :

$$\chi = - \frac{\Delta V}{v \Delta P} \quad (1.23)$$

v est le volume atomique du solide.

En revanche, pour le paramètre de maille du solide, la tension de surface γ sera remplacée par la contrainte de surface dans un solide g :

$$g = \gamma + \frac{a^3 d\gamma}{da^3} \quad (1.24)$$

Pour simplifier, le solide est supposé avoir une structure cubique simple. Ainsi γ est isotrope et $v = a^3$.

On a donc :

$$\frac{\Delta a}{a} = 3V \frac{\Delta v}{v} \quad (1.25)$$

Et en utilisant 1.12 et 1.22 on a :

$$\frac{\Delta a}{a} = \left(-\frac{2}{3}\right) \times \frac{\chi g}{R_0} \quad (1.26)$$

La contraction du paramètre de maille est, là encore, proportionnelle à $1/R$ et donc à $n^{-1/3}$. Un changement de paramètre de maille permet une modification de structure cristalline. Cela signifie qu'en abaissant le paramètre de maille, il est possible d'avoir des matériaux dans une nouvelle phase qui ne serait pas stable pour le solide massif [18].

Ces deux exemples montrent que pour les agrégats, la tension de surface et le volume doivent être pris en compte. Le modèle de la goutte liquide implique, également, qu'il faut ajouter un terme de courbure ainsi qu'un terme de structure électronique quantifiée. Ainsi, toutes les propriétés physiques, $B(N)$, des agrégats suivront une loi d'évolution générique :

$$B(N) = b_v + \frac{b_s}{N^{1/3}} + \frac{b_c}{N^{1/2}} + \Delta B_{couc} \quad (N) \quad (1.27)$$

Avec b_v terme de volume asymptotique, b_s terme de surface, b_c terme de courbure et $\Delta B_{couche}(N)$ terme dû aux effets de taille induits par le remplissage séquentiel de couches électroniques ou atomiques. [17]

Ainsi, de nombreuses propriétés, comme les propriétés optiques et magnétiques, peuvent être modifiées en changeant la taille des agrégats, rendant l'étude des agrégats extrêmement

intéressante pour les nouvelles technologies s'appuyant sur les propriétés à l'échelle nanométrique des matériaux.

1.4. Propriétés optiques des agrégats : les plasmons de surface

Les propriétés optiques des agrégats sont différentes de celles des matériaux massifs du fait de la majorité d'atomes de surface de l'agrégat. Regardons, dans un premier temps, les propriétés optiques d'un métal massif.

1.4.1. Propriétés optiques matériau massif

La réponse optique d'un matériau est déterminée par sa constante diélectrique et dépend de la fréquence ω de la lumière incidente, ainsi :

$$\varepsilon(\omega) = \tilde{n}^2(\omega) \quad (1.28)$$

Où $\tilde{n}(\omega)$ est l'indice optique complexe du matériau.

Ce qui mène à une fonction diélectrique complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega) \quad (1.29)$$

où ε_r est la partie réelle et ε_i est la partie imaginaire de $\varepsilon(\omega)$

Les propriétés optiques des métaux sont dues à deux mécanismes électroniques différents :

- Lorsque des photons $\hbar\omega$ excitent des électrons de conduction quasiment libres, de densité n_e , ces derniers vont passer de leur niveau électronique fondamental à un niveau électronique supérieur. Les deux niveaux se trouvant dans la bande de conduction, on parle alors d'un mécanisme de transition intrabande comme l'illustre la flèche verte de la figure 1.4. Dans ce cas, la fonction diélectrique est décrite par le modèle de Drude [17], [18], [23], [24] :

$$\varepsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i\Gamma)} = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2+\Gamma^2)}\right) + i \frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\omega^2+\Gamma^2)} \cong \left(1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2+\Gamma^2)}\right) + i \frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega^3} \quad (1.30)$$

Où, Γ est la fréquence de collisions instantanées subit par les électrons (appelé taux d'amortissement, $\Gamma \ll \omega_p$), ω_p est la fréquence du plasmon du métal déterminée pour la densité n_e d'électrons libres de masse effective m_{eff} et ε_0 est la permittivité du vide :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_{eff}}} \quad (1.31)$$

- Lorsque des photons $\hbar\omega$ excitent des électrons de cœur (aussi appelés électrons de valence), ces derniers vont passer de la bande de valence vers la bande de conduction. On parle, alors, d'un mécanisme de transition interbande, flèche bleue sur la figure 1.4. Ces transitions sont possibles si les photons ont une énergie seuil E_{ib} , supérieure à l'énergie de fermi E_f , $E_{ib} = \hbar\omega_{ib}$. Si on fait l'approximation du gaz d'électrons libres de Drude-Sommerfeld, alors la constante diélectrique devient la somme de deux termes [17], [18], [23]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{intra}(\omega) + \varepsilon_{inter}(\omega) - 1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i\Gamma)} + \chi_{inter}(\omega) \quad (1.32)$$

où $\chi_{inter}(\omega) = \varepsilon_{inter}(\omega) - 1 = \chi_{inter}^r(\omega) + i\chi_{inter}^i(\omega)$ est la susceptibilité électrique des électrons de cœur.

La partie imaginaire de $\chi_{inter}(\omega)$ est négligeable lorsque $\omega \ll \omega_{ib}$ (absence d'absorption)

Pour les alcalins, par exemple, ω_{ib} est repoussé très loin dans l'UV. Dans ce cas, les relations de Kramers Kronig permettront de dire que $\chi_{inter}(\omega) = \chi_{inter}^r(\omega) \cong 0$ ou bien $\varepsilon_{inter}^r(\omega) \cong 1$, pour ω dans le domaine visible.

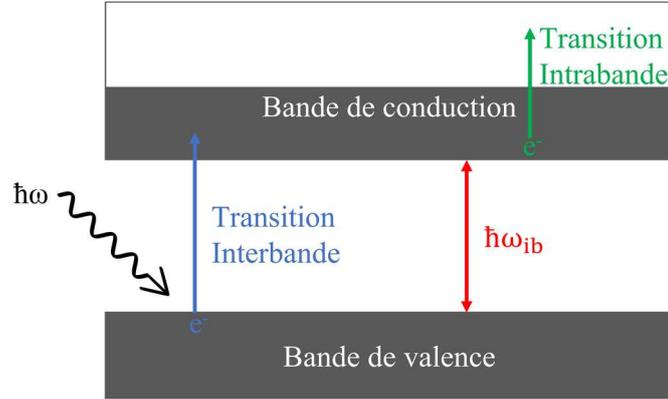


Figure 1.4 : Schéma de transition électronique suite à une excitation lumineuse

1.4.2. Effet de l'échelle nanométrique

Lorsque des agrégats de petite taille ($R < 20\text{nm}$) sont soumis à un champ électromagnétique oscillant $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$, il est possible de négliger les effets de propagation interne au matériau. Dans ce cas, on se place dans l'approximation dipolaire électrique et la réponse optique est dominée par l'absorption dipolaire. De plus, si les agrégats sont plus petits que la longueur d'onde d'excitation ($R \ll \lambda$) comme l'illustre la figure 1.5, alors le champ ressenti est uniforme pour tous les électrons de l'agrégat permettant d'ignorer la dépendance spatiale au champ incident en se plaçant dans l'approximation quasi-statique. [17], [18], [24], [25]

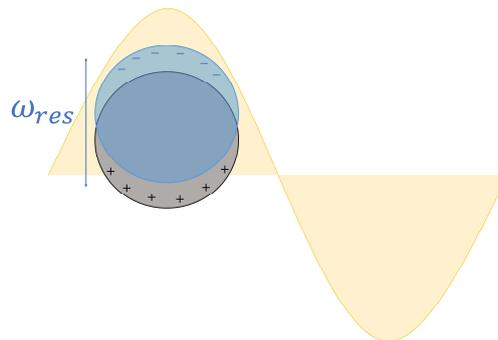


Figure 1.5 : Schéma de déplacement du nuage d'électrons d'une nanoparticule métallique dans un champ électrique oscillant

Lorsqu'un agrégat est soumis à un champ électrique $E(t)$, le champ électrique dans le volume de l'agrégat est uniforme [17], [18]:

$$E_{int} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \vec{E} = f(\omega) \vec{E} \quad (1.33)$$

où ε_m est la constante diélectrique du milieu extérieur.

Le champ extérieur est la somme du champ incident $E(t)$ et de celui créé par un dipôle ponctuel fictif $p(\omega, t)$ placé au centre de l'agrégat [17], [18], [23], [24], [26]:

$$p(\omega, t) = 3V\varepsilon_0 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E(t) = \alpha(\omega)E(t) \quad (1.34)$$

Avec V le volume de l'agrégat : $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ et $\alpha(\omega)$ est la polarisabilité du moment dipolaire.

Comme nous nous plaçons dans l'approximation quasi-statique, la longueur d'onde est considérée infinie. Dans cette configuration, la section efficace d'extinction C_{ext} est dominée par la section efficace d'absorption C_{abs} car la section efficace de diffusion C_{diff} est faible. On peut donc écrire [17], [18], [23], [25], [27] :

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{diff} = C_{abs} = 9\frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} \frac{4\pi R^3}{3} \frac{\varepsilon_i}{[\varepsilon_r(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon_i(\omega)]^2} \quad (1.35)$$

Il existe, une fréquence qui va induire une excitation collective des électrons confinés à la surface des agrégats, provoquant un pic d'absorption, appelé plasmon de surface. Ce pic correspond à une oscillation en bloc des électrons de conduction par rapport au fond ionique chargé positivement, comme l'illustre la figure 1.5. Cette fréquence est appelée fréquence de résonance ω_{res} du plasmon de surface ou résonance de Mie. Elle est associée à la condition de minimisation du dénominateur dans l'expression 1.35.

Ordinairement, pour les alcalins ou pour un métal noble comme l'argent, la condition de résonance se produit dans un domaine spectral (visible), en dessous du seuil des transitions interbandes. Comme la partie imaginaire de la contribution intrabande $\varepsilon_{intra}(\omega)$ est faible ($\Gamma \ll \frac{\omega^3}{\omega_p^2}$) et que celle de χ_{inter} peut être négligée (voir plus haut), la condition définissant la résonance de Mie sera donnée approximativement par [17], [18], [24], [25], [27] :

$$\varepsilon_r(\omega_{res}) + 2\varepsilon_m = 0 \leftrightarrow \varepsilon_r(\omega_{res}) = -2\varepsilon_m \quad (1.36)$$

, avec $\varepsilon_r(\omega) = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \Gamma^2)}\right) + \chi_{inter}^r(\omega) = \varepsilon_{inter}^r(\omega) - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \Gamma^2)} \cong \varepsilon_{inter}^r(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$

Ainsi, en prenant les équations 1.30, 1.32 et 1.36, il est possible d'en déduire la pulsation de résonance [17], [18], [23], [24]:

$$\omega_{res} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_{inter}(\omega_{res}) + 2\varepsilon_m}} \quad (1.37)$$

Il est à noter que si $\varepsilon_{inter}^r(\omega < \omega_{ib}) \cong 1$ est une approximation valable pour les alcalins, elle ne l'est plus vraiment pour les métaux nobles auxquels sont associés des valeurs de $\varepsilon_{inter}^r(\omega < \omega_{ib})$ plus importantes. Bien qu'elles varient peu au voisinage de ω_{res} , elles auront pour conséquence, un décalage de la fréquence de résonance vers le rouge (équation 1.37).

Sous l'ensemble de ces conditions, il est également possible d'exprimer la section efficace sous la forme analytique approchée [17], [23], [28]:

$$C_{abs} \propto \frac{1}{(\omega - \omega_{res})^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad (1.38)$$

Dans cette configuration, le spectre d'absorption est approximativement une courbe lorentzienne centrée sur ω_{res} , de largeur à mi-hauteur Γ . Il est visible ici que la fréquence de résonance ne varie pas avec la taille si la constante diélectrique ne varie pas.

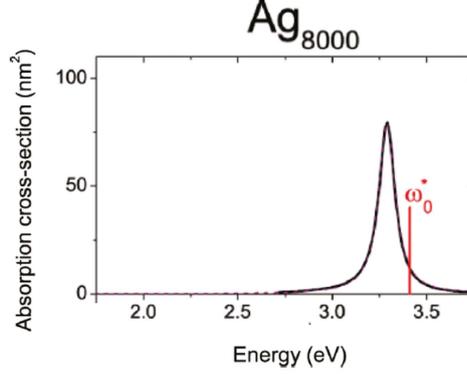


Figure 1.6 : Simulation du spectre d'absorption d'agrégats Ag_{8000} ($D = 6,4$ nm). La barre rouge représente la pulsation de résonance calculée dans la théorie classique. [26]

Les effets de tailles existent mais il faut aller au-delà de la description classique et adopter une approche semi-quantique. Or, lors des mesures expérimentales, la bande d'absorption est, en réalité, centrée sur une fréquence plus basse que celle prédite par la théorie présentée précédemment et illustrée en figure 1.6. Un déplacement de la fréquence de résonance s'opère vers des énergies plus basses entraînant un déplacement dans le rouge (Redshift en anglais). [17], [18], [26], [29]–[31] Ce déplacement s'explique par un phénomène dit de débordement (spill-out en anglais). La densité électronique $n_e(r)$ déborde du rayon classique R de l'agrégat [17], [18]:

$$R_{n_e} = r_s n_e^{1/3} \quad (1.39)$$

$$\text{Et } D_{n_e} = D + d_{so} \quad (1.40)$$

Avec D_{n_e} le diamètre de la densité d'électrons, D le diamètre de l'agrégat et d_{so} l'amplitude de débordement. Cet effet revient à diminuer la densité électronique effective et donc la fréquence de pulsation de plasma ω_p .

On observe que ce phénomène de débordement dépend de la taille de l'agrégat. Il est relativement plus important pour les petites tailles. Il impacte fortement les propriétés optiques des agrégats métalliques. [17], [18], [26], [29], [30]

Pour les agrégats de petites tailles ($R < 5$ nm), on observe qu'en plus de son déplacement dans le rouge, le pic est large et très structuré, comme l'illustre la figure 1.7. Cette observation indique une fragmentation de la bande de plasmon due au couplage entre les états discrets, correspondant à l'excitation collective des électrons, et le continuum qui lui correspond aux états excités à un électron. La mise en évidence de ces effets nécessite d'effectuer des calculs quantiques. Ce phénomène est appelé « Landau damping ». En effet, pour les petit agrégats le continuum d'excitation est discrétisé ce qui mène à la présence de pics d'absorption individualisés. Quand la taille de l'agrégat augmente alors la fragmentation se réduit jusqu'à disparaître. [17], [18], [26]

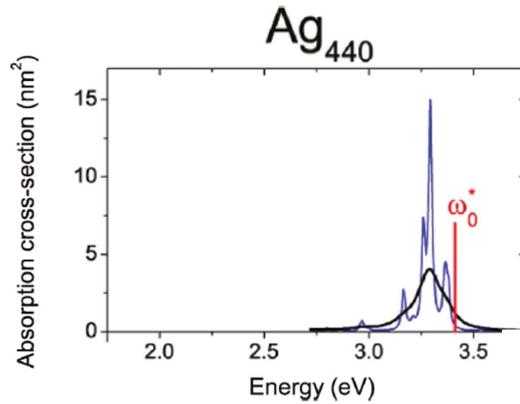


Figure 1.7 : Simulation du spectre d'absorption d'agrégats Ag_{440} ($D = 2,4$ nm). La barre rouge représente la pulsation de résonance calculée dans la théorie classique.[26]

Nous venons, donc, de faire un tour d'horizon sommaire de la physique des agrégats. Dans le chapitre suivant, cette exploration va nous permettre de mettre en lumière, dans un premier temps, les éléments et les propriétés nécessaires à la sélection du type de dispositif expérimental et de ses améliorations pour la synthèse d'agrégat et leurs dépôts. Elle nous permettra, ensuite dans le troisième chapitre, d'accéder à la compréhension des interactions entre agrégats et substrats, propre à la physique de dépôt d'agrégats, à travers la diffusion, la nucléation des agrégats et la croissance des nanostructures obtenues

Chapitre 2 : Dispositifs expérimental

2.1. Sources d'agrégats

Les méthodes de synthèses des nanomatériaux peuvent être classées en deux catégories ; les méthodes dites descendantes ou « top-down », consistant à réduire le matériau massif jusqu'à l'échelle nanométrique, et les méthodes dites ascendantes ou « bottom-up », à partir d'une construction atome par atome. Dans cette thèse, la synthèse s'effectue grâce à une méthode bottom-up. Les agrégats sont donc synthétisés en partant d'atomes assemblés. Il est possible d'effectuer des synthèses par voie physique comme c'est le cas ici, en utilisant une méthode d'évaporation-condensation, ou par voie chimique, comme par exemple, la technique sol-gel.

Différents types de sources ont été développés, depuis les années 60, pour permettre le dépôt de couches minces. Un des premiers concepts fut celui des sources à électro pulvérisation. Par la suite, différentes techniques similaires furent développées. Les agrégats métalliques et de semi-conducteur, eux, commencent à être étudiés dans les années 70. En 1980, les paramètres du jet d'agrégats sont mieux contrôlés, permettant des études plus avancées, plus simples et donc plus nombreuses, des agrégats. La première source capable de produire des agrégats métalliques neutres fût celle de Sattler et al [32]. Les sources fonctionnant sur le principe de la vaporisation par laser furent étudiées durant les années 80, notamment utilisé par Smalley et al pour la découverte du fullerène [33]. Enfin, les sources à décharges magnétron firent leur apparition dans les années 90 grâce à Haberland et al qui ont obtenu un fort jet d'agrégats ionisés sans impact électronique [34].

Le principe de fabrication des agrégats est souvent le même, quelle que soit la source. Ils sont formés à partir de solides massifs évaporés et suffisamment chauffés pour atteindre la pression de vapeur saturante. La vapeur est ensuite refroidie par détente adiabatique ou par thermalisation grâce à des gaz inertes froids qui servent également de transport aux agrégats.

Il existe différents types de sources permettant la fabrication d'agrégats. Leurs choix dépend du type d'agrégats et de la taille des agrégats souhaités. Nous allons faire un tour rapide des sources les plus utilisées. Elles sont classées en deux catégories en fonction de la charge des agrégats produits : neutres ou ionisés.

2.1.1. Source à jet d'agrégats ionisés

Il y a d'abord les sources générant un jet d'agrégats ionisés qui se divisent en deux branches, les sources fonctionnant en continu [11], [15], [17], [34]–[36]:

- Sources LMIS (Liquid-Metal Ion Source) : une pointe, généralement en tungstène, est plongée dans le métal à étudier. Les deux sont chauffés au-dessus de la température de fusion du métal ce qui fait que ce dernier mouille la pointe. Une forte tension est appliquée à l'extrémité de celle-ci qui permet d'extraire un jet de gouttelettes métalliques. Ces gouttes chaudes et multichargées refroidissent en s'évaporant permettant d'obtenir des particules plus petites.

- Sources à pulvérisation par bombardement ionique : Une cible métallique est bombardée par des ions de gaz rares à haute énergie. Les agrégats ainsi formés sont chargés et ont une température élevée. Là aussi, le refroidissement se fait par évaporation. Plus les ions utilisés sont lourds (Kr, Xe) et l'énergie d'impact élevée (20 keV et 10 mA), plus le jet sera intense.
- Sources à pulvérisation magnétron : L'élément à étudier est utilisé comme cathode qui est bombardée par des ions positifs d'argon. Les atomes détachés condensent afin de former les agrégats. Cette méthode permet d'étudier tous les types de matériaux.

Puis les sources fonctionnant en impulsions :

- Sources à vaporisation ou évaporation laser (LES) : Dans ce cas la cible du matériau étudié est un barreau ou un disque qui est érodé par un laser nanoseconde pulsé. Cela produit un plasma chaud qui est transporté par les gaz porteurs. Les agrégats formés sont à la fois neutres et chargés. Il est possible d'obtenir des agrégats allant d'un à quelques centaines d'atomes. Cette source permet d'étudier tous les types de matériaux.
- Sources PACIS (Pulsed-Arc Cluster Ion Source) : le fonctionnement de cette source est très proche de celles LES à la différence que la cible est vaporisée par une intense décharge électrique.

2.1.2. Sources à jet d'agrégats neutres

Il y a trois types de sources produisant des agrégats neutres en jet continu [15], [17], [18], [32], [35] :

- Sources à détente adiabatique : Un creuset contenant le matériau à étudier est chauffé afin de créer la vapeur métallique. Cette vapeur est refroidie par détente adiabatique dans le vide, ce qui la sature et permet la condensation d'agrégats neutres qui forment un jet continu. Cette technique convient aux matériaux à faible pression de vapeur saturante.
- SSNS (Seeded Supersonic Nozzle Source) : Les SSNS sont des sources à détente adiabatique. La différence avec la source précédente est que les vapeurs métalliques sont mélangées avec des gaz rares sous une pression de quelques atmosphères. Le mélange est amené dans le vide par une toute petite ouverture (de quelques μm à $500\mu\text{m}$). Ceci permet un refroidissement rapide de la vapeur et crée ainsi des agrégats particulièrement de grandes tailles, avec peu d'impuretés.
- Sources à condensation gazeuse (GAS) : Cette source est basée sur la pression de vapeurs saturantes des solides et la détente isentropique de la vapeur. Ainsi, en chauffant un morceau de métal massif avec un four à effet joule, on crée une vapeur composée d'atomes métalliques qui va être transportée et refroidie par un gaz

porteur pour donner des agrégats par condensation. Cette source a l'avantage de pouvoir être complètement séparée du reste du dispositif expérimental.

C'est cette dernière source qui est utilisée au sein du groupe pour la production d'agrégats métalliques et métalloïdes. Le principe de nucléation de cette source est le suivant. La vapeur va se détendre dans le vide à travers une buse dont le diamètre est beaucoup plus petit que le libre parcours moyen des atomes de l'élément, pour cela la pression de vapeur saturante doit être très élevée. Malheureusement, la plupart des éléments nécessite une température très élevée pour atteindre une pression de vapeur saturante suffisante pour créer la détente isentropique, près de 4000 K, irréalisable expérimentalement. C'est pourquoi, un mélange de gaz rares est ajouté à la vapeur afin d'augmenter la pression et donc les collisions atomiques tout en permettant également d'abaisser la température et d'induire une sursaturation de la vapeur. La chambre de nucléation est, ici, aussi refroidie afin de diminuer la température des gaz porteurs et des agrégats. Ces derniers se formant par collision, ils sont donc excités et risquent de se fractionner à nouveau. L'abaissement de la température augmente la taille et la stabilité des agrégats formés. Du fait du refroidissement de la buse, la nucléation et la croissance des agrégats en phase gazeuse, au sein de cette source, sont donc dirigées par la statistique de collisions des atomes et non par la stabilité thermodynamique. La probabilité d'évaporation est rendu négligeable par la faible température du mélange [15], [17], [21], [35].

L'étude de la fabrication des agrégats nécessite de regarder leur diagramme de phase. Pour permettre la nucléation des agrégats, il faut passer par la transition liquide-gaz (L-G). Pour faciliter le passage de cette transition, il faut se placer dans un système isentropique. Dans notre cas, cela s'effectue au moment où la détente isentropique a lieu, lors du passage de la zone à forte pression vers la zone de vide. [17]:

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\gamma/\gamma-1} \quad (2.1)$$

P_0 et T_0 sont des constantes et γ est le rapport des chaleurs spécifiques (1,66 pour les gaz parfaits).

Le dispositif utilisé durant cette thèse est présenté en figure 2.1 : le creuset en molybdène est posé sur une céramique gravée qui permet de chauffer par effet Joule (pouvant monter à 2500°C) les billes de métal massif afin de créer une vapeur métallique. Cette vapeur est transportée par un flux de gaz inertes à température ambiante (mélange hélium-argon) vers la chambre de nucléation refroidie à l'azote liquide au niveau des parois. Nous avons constaté empiriquement, que :

- l'hélium permettait la mise en place d'un flux laminaire et le transport des agrégats vers la chambre de dépôt.
- l'argon, notamment en raison de sa masse et de sa stabilité, permet des collisions plus efficaces et la nucléation des agrégats.
- il faut un mélange de ses deux gaz pour avoir un jet stable d'agrégats.

La thermalisation du mélange de gaz avec les parois froides permet la sursaturation de la vapeur. Le refroidissement à eau, mis en place autour du corps de la source, a plusieurs utilités. Il permet, d'une part, d'assurer une meilleure thermalisation des gaz, d'autre part, d'éviter la remontée en température de la chambre de nucléation lorsque la température du four est élevée ou de limiter la montée en température du four.

Poussés par les gaz porteurs, les agrégats ainsi formés quittent la chambre de nucléation par un orifice appelé buse. Ils passent ensuite dans une zone de pompage différentiel. Le jet ainsi créé est continu et effusif et les agrégats sont neutres.

Plusieurs caractéristiques de ce dispositif permettent la variation de la taille des agrégats : la température du four, la pression des gaz porteurs et le diamètre de la buse. En effet, lorsque la température du four augmente, la concentration de vapeur augmente. Il y a donc une plus forte probabilité de collisions entre les atomes. L'argon est plus lourd que l'hélium, facilitant la thermalisation et entraînant l'augmentation de la taille des agrégats. Il est aussi indispensable à la fabrication des agrégats. En son absence les agrégats ne se forment pas et restent à l'état de vapeur atomique.

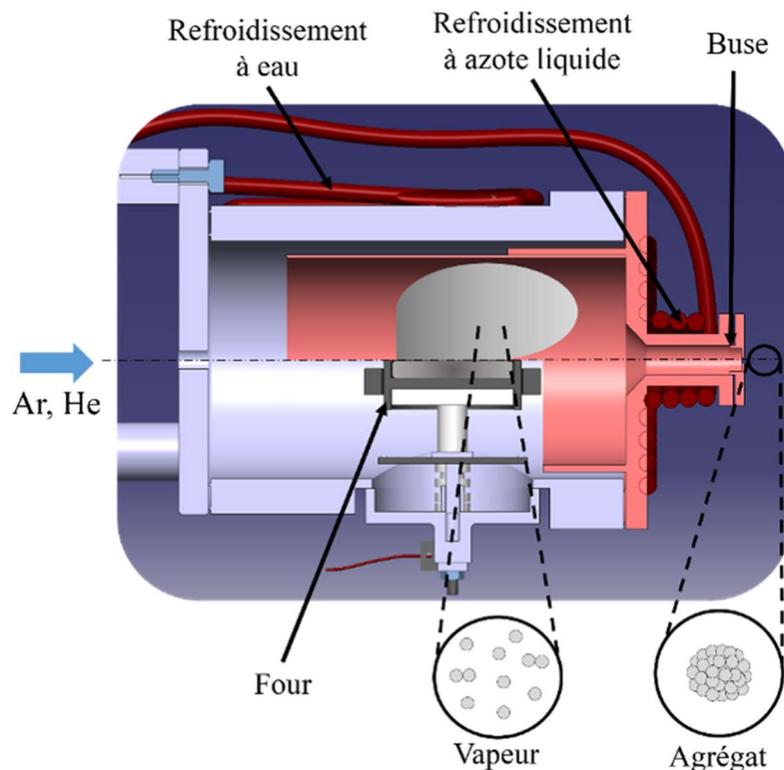


Figure 2.1 : Schéma de principe de la source à condensation gazeuse utilisée pour la production d'agrégats métalliques

Le diamètre de la buse, quant à lui, permet de modifier le temps de séjour des agrégats dans la chambre de nucléation. Plus la buse est petite, plus la taille des agrégats augmente en raison d'un séjour plus long dans la zone de nucléation et de l'augmentation de la pression de la vapeur. La distribution de taille moyenne $\langle n \rangle$ des agrégats ainsi synthétisés est pseudo-gaussienne.

2.2. Jouvence du dispositif

Le dispositif expérimental, représenté en figure 2.2, est composé de cinq parties ; la source d'agrégats (décrite précédemment), le temps de vol, la chambre de dépôt, la chambre de stockage des substrats aussi appelée torpille et enfin le sas d'entrée des substrats. Ces éléments sont des enceintes en acier inox auxquels sont raccordés des pompes turbo-moléculaires et des pompes primaires qui permettent de mettre l'intégralité du système sous ultra vide. Le vide moyen dans l'ensemble du dispositif, hors fonctionnement de la source, est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-8}$ mbar, soit en ultravide. L'ultravide est un niveau de vide très poussé, caractérisé par des pressions généralement inférieures à 10^{-6} Pa ou 10^{-7} Pa (soit 10^{-9} mbar , ou environ 10^{-9} Torr).

L'échauffement des pompes turbo-moléculaires est limité à l'aide d'un circuit de refroidissement à eau. L'air est évacué par les pompes primaires. La source possède deux couples de pompes. Le temps de vol en comprend un, tout comme le sas. La chambre de dépôt et la torpille contiennent quant à elles, chacune une pompe ionique. Un dispositif de cache au bout d'un bras (drapeau) permet de couper le jet d'agrégats au milieu du temps de vol, situé à 1 mètre de la source. Ce dispositif permet d'éviter les possibles pollutions dans la chambre de dépôts et de borner ces derniers dans le temps. Une balance à quartz, mesurant le flux d'agrégats, se situe dans la zone de dépôt. Elle est positionnée devant le substrat grâce à un bras mécanique. Il est ainsi possible de la faire monter et descendre pour réaliser les dépôts.

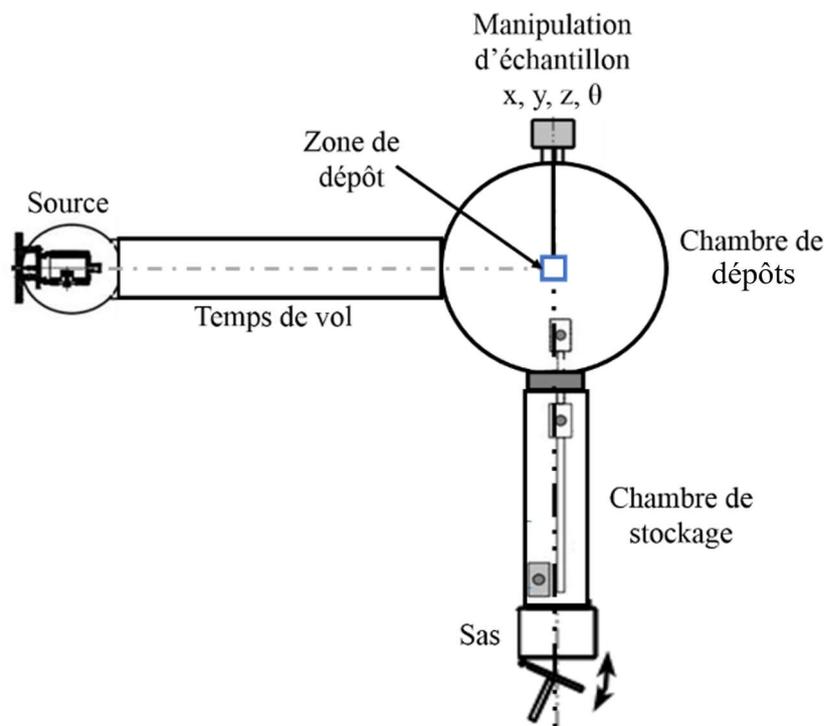


Figure 2.2 : Schéma du dispositif expérimental.

Afin d'améliorer le dispositif, le premier travail de cette thèse fut une jouvence du dispositif, vieux de nombreuses années et particulièrement impacté par les déménagements

pour cause de travaux au laboratoire. Cette mise à niveau technique a eu pour objectif principal, de faciliter son entretien et d'augmenter le rendement de dépôts effectués.

En premier lieu, les différents éléments ont été rendus indépendants les uns des autres grâce à des tables mobiles réglables en hauteur et des raccordements amovibles entre les circuits de refroidissement. Cette modularisation du dispositif l'a rendu également plus agile et a permis de cloisonner les vides des différentes parties du dispositif.

Les pompes primaires initiales à huiles, vieillissantes, manquaient de puissance et des reflux de vapeur dans les pompes turbo-moléculaires polluaient les battis. Elles ont été remplacées par des pompes à membranes.

Il a ensuite fallu réaligner le temps de vol et augmenter la robustesse de ce dispositif. Le temps de vol a été relié d'un côté à la source par un pompage différentiel provoquant un jet effusif d'agrégats et de l'autre côté à la chambre de dépôts. L'alignement du temps de vol avec la source est compliqué par la présence du pompage différentiel et de nombreux obstacles pouvant obturer ou dévier le jet d'agrégat. La mise en place d'un dispositif mécanique de réglage des hauteurs, de l'orientation et de l'assiette du module de source, a permis de régler le problème de l'alignement du jet. Il est, même, actuellement possible de le réajuster pendant le fonctionnement de la source et lors des dépôts.

Le corps de source a également fait l'objet d'une étude de jouvence, afin d'y apporter des modifications. Le corps de source initial avait un système de refroidissement directement soudé à l'acier. Ces soudures ont fragilisé les tuyaux en cuivre qui se perçaient, provoquant des impuretés dans les agrégats. Le système de refroidissement du nouveau corps de source, toujours en cuivre, n'est plus soudé mais maintenu contre la surface du corps par une plaque en acier serrée avec des vis. Les changements sont illustrés sur la figure 2.3.

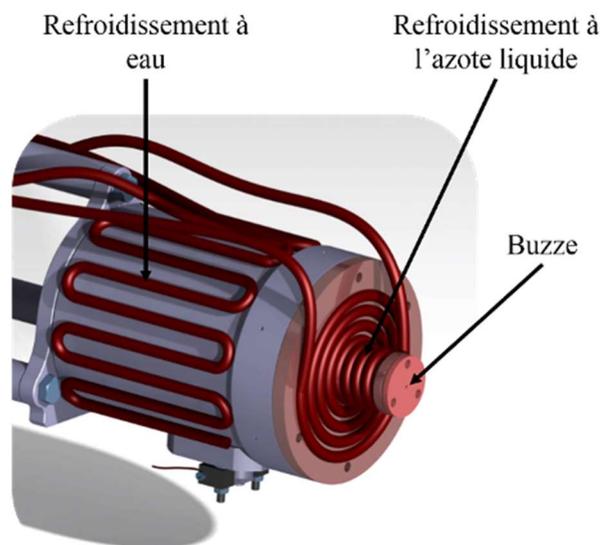


Figure 2.3 : Nouveau corps de source

En parallèle de la fabrication du corps de source, les systèmes de chauffage du four de la source et de l'étuveur ont été repensés. Les chauffages originaux étaient composés de fils de tantale placés à l'intérieur de tubes en céramique. Ce système, bien qu'efficace, ne permettait pas de monter en très haute température et réduisait ainsi le nombre de métaux

étudiés. De plus, les fils de tantale cassaient souvent, obligeant l'ouverture du dispositif régulièrement. Le système de remplacement choisi pour le four, tout comme pour l'étuveur, est une céramique gravée circulaire dont le système conducteur est du carbone, permettant de monter à 3000°C. Il a fallu repenser le four, illustrer en figure 2.4, et l'étuveur afin d'avoir un système adapté aux céramiques.

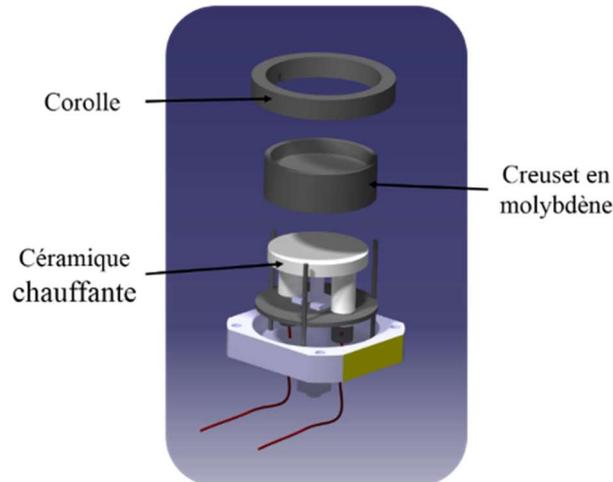


Figure 2.4 : Nouveau creuset

Ainsi, plusieurs creusets en molybdène, pour le four, ont été fabriqués. Ce dispositif permet de changer d'élément de façon simple et rapide. L'étuveur illustré en figure 2.5, peut accueillir jusqu'à 5 échantillons. Par ailleurs, un carrousel de stockage a été ajouté permettant de garder sous vide des substrats déjà étuvés ou ayant déjà eu un dépôt, et ce, avant d'être passés dans la chambre de dépôt ou d'être sortis.

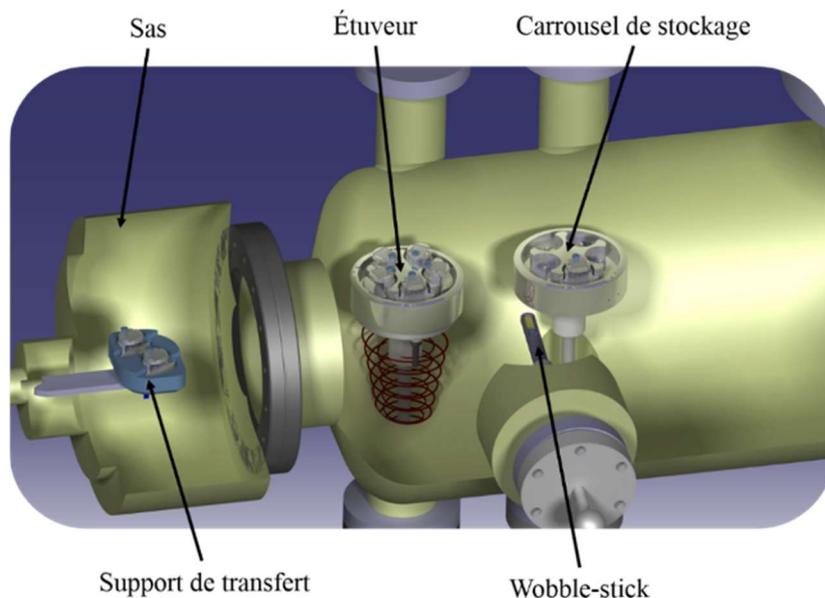


Figure 2.5 : Nouveaux systèmes d'étuvage et de transfert d'échantillon de la torpille

Dans le même temps tout le système de transport des substrats a été changé le rendant plus pratique et plus simple d'utilisation. Les portes échantillons et les supports de transfert ont été changés. Ces changements sont illustrés dans les figures 2.6 et 2.7.

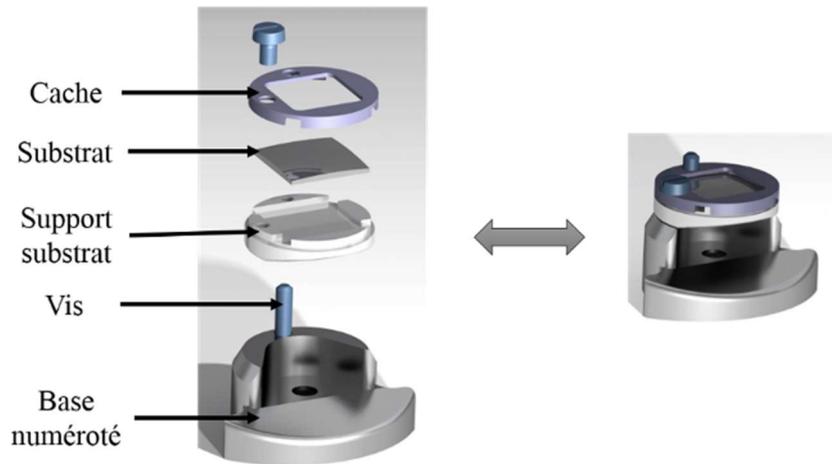


Figure 2.6 : Porte échantillons

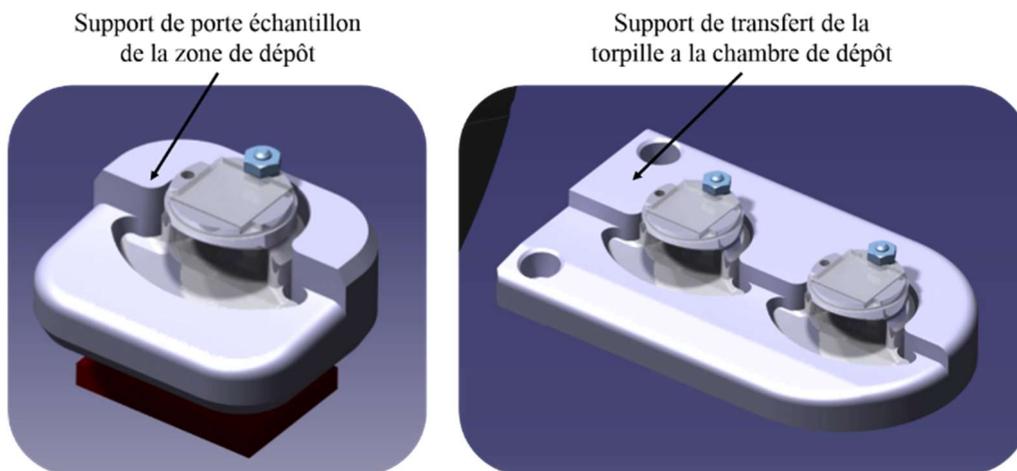


Figure 2.7 : Support de la chambre de dépôt (à gauche) et support de transfert de la torpille vers la chambre de dépôt (à droite)

Suite aux modifications, remontages et améliorations effectués sur le dispositif expérimental, nous avons vérifié que l'alignement était correct et que la source n'était pas polluée. La figure 2.8 présente les images MEB des dépôts tests effectués afin d'optimiser les réglages nécessaires aux expériences. La figure 2.8a représente le deuxième dépôt d'antimoine, après le remontage du dispositif. On y voit un dépôt d'oxyde d'antimoine ayant un aspect d'agrégats fondus, dû à la présence d'impuretés (oxydes et hydroxydes dans la source). Nous sommes progressivement passé, ensuite, à un mélange d'agrégats d'antimoine et d'oxydes d'antimoine (figure 2.8b) pour réussir à obtenir des agrégats d'antimoine pur au final (figure 2.8c).

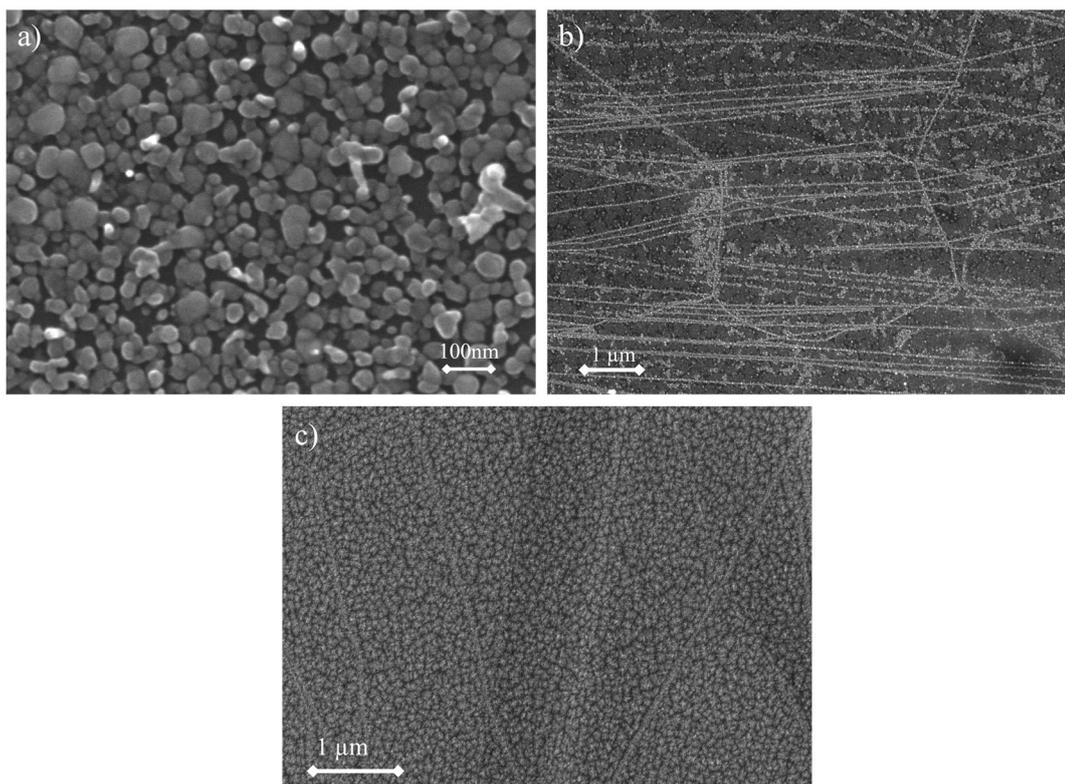


Figure 2.8 : Images MEB d'agrégats Sb déposés sur HOPG.

a) Sb_xO_y , b) $Sb_{500} + Sb_xO_y$, c) Sb_{500}

2.3. Protocoles de production des agrégats et des dépôts

2.3.1. Protocole de production des agrégats

Pour notre source, deux phases existent lors de la fabrication d'agrégats : la phase de refroidissement et la phase de montée en température. Le protocole dépend de la température nécessaire pour atteindre la température de fusion et la vaporisation du métal étudié. Deux types de protocole sont possibles : celui pour les basses températures, en dessous de 1000°C et celui pour les hautes températures, soit 1000°C et plus.

La figure 2.9 montre les courbes de vapeur de saturation pour le tellure, l'argent et l'antimoine. D'après les calculs (voir Annexe), pour arriver à une pression saturante de 10^{-2} Torr soit $1,33 \cdot 10^{-2}$ mbar, il faut une température d'environ 400°C pour le tellure, 600°C pour l'antimoine et de 1000°C pour l'argent. Ces mesures nous permettent de savoir jusqu'à quelle température nous devons aller. Ces courbes ont été obtenues selon le second protocole de calcul de l'annexe A.

En dessous de 1000°C , le refroidissement à eau n'est pas nécessaire. A ces températures la buse est d'abord refroidie grâce à l'azote liquide jusqu'à sa stabilisation entre -150°C et -160°C . Le four est ensuite chauffé grâce au courant d'une intensité de 1 A, sous hélium pour faciliter la thermalisation des vapeurs atomiques. Une fois la tension du four stabilisée, l'intensité sera augmentée ampère par ampère, jusqu'à approcher de la température de fabrication des agrégats. A un ampère de la température recherchée, l'argon est ajouté à l'hélium. L'augmentation d'intensité, dès lors, se fait plus lentement (par pas de 0,1 A). On procède ainsi pour l'antimoine et le tellure par exemple.

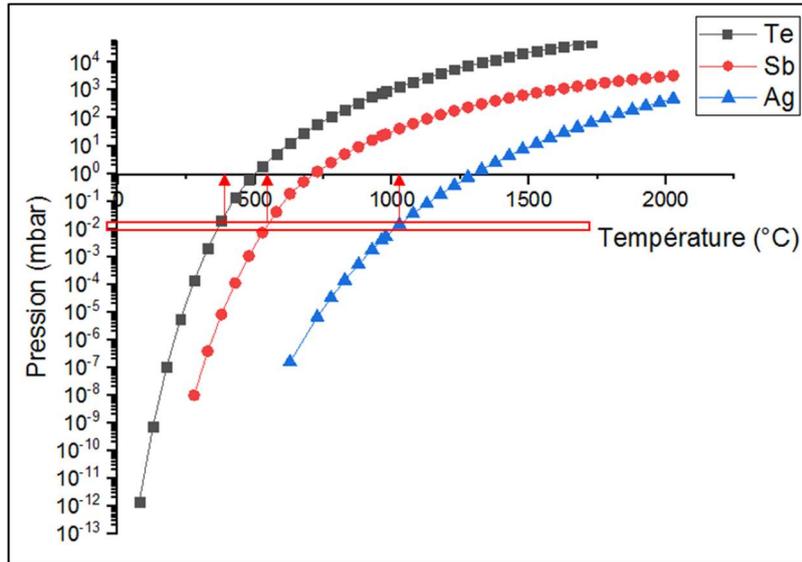


Figure 2.9 : Courbes de pression de vapeur saturante en fonction de la température pour le tellure, l'argent et l'antimoine L'encadré rouge indique la zone de fonctionnement et les flèches rouges, les températures de fonctionnement pour les différents métaux utilisés.

L'intensité et la résistance sont, ici, utilisées car elles sont plus fiables que les mesures de température, par thermocouple, effectuées au cours des dépôts. En effet, le positionnement du thermocouple et les problèmes de conduction thermique sous vide, ne rendent pas toujours reproductibles les mesures à l'aide d'un thermocouple de type S. La résistance du dispositif chauffant est, donc, apparue beaucoup plus fiable. La mesure de la résistance étant liée à la tension et à l'intensité par la loi d'Ohm, $U=RI$, nous en déduisons la température à partir de la résistance, grâce à la formule :

$$R = R_0(1 + \alpha\Delta T) \leftrightarrow \Delta T = \frac{R-R_0}{R_0 \cdot \alpha} \quad (2.2)$$

Où $\Delta T = T - T_0$, $T_0 = 20^\circ\text{C}$, R_0 est la résistance à 20°C et α est le coefficient de température du carbone ($-0,56 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Le tableau 2.1 présente les valeurs de résistances mesurées et les températures calculées pour l'antimoine et le tableau 2.2 celles de l'argent. La figure 2.10 montre une montée en température pour l'antimoine tracée en fonction de l'intensité.

| I (A) | R (W) | T ($^\circ\text{C}$) |
|-------|-------|------------------------|
| 0 | 15 | 20 |
| 1 | 13 | 218,1 |
| 2 | 11,90 | 349,0 |
| 3 | 10,23 | 547,5 |
| 4 | 8,81 | 717,0 |
| 4,2 | 8,64 | 737,6 |
| 4,3 | 8,93 | 702,6 |
| 4,4 | 9,07 | 686,2 |

Tableau 2.1 : Valeurs de résistances mesurées et de températures calculées en fonction de l'intensité pendant la montée en température sans refroidissement à eau lors d'un dépôt de Sb

| I (A) | R (W) | T (°C) |
|-------|-------|--------|
| 0 | 14 | 20 |
| 1 | 13,20 | 82,0 |
| 2 | 11,45 | 305,3 |
| 3 | 9,87 | 507,2 |
| 4 | 9,10 | 605,0 |
| 5 | 8,50 | 681,5 |
| 6 | 7,98 | 747,4 |
| 7 | 7,70 | 783,6 |
| 8 | 7,53 | 805,9 |
| 9 | 7,38 | 824,7 |
| 9,5 | 7,31 | 833,9 |
| 10 | 7,26 | 839,7 |

Tableau 2.2 : Valeurs de résistances mesurées et de températures calculées en fonction de l'intensité pendant la montée en température avec refroidissement à lors d'un dépôt de Ag

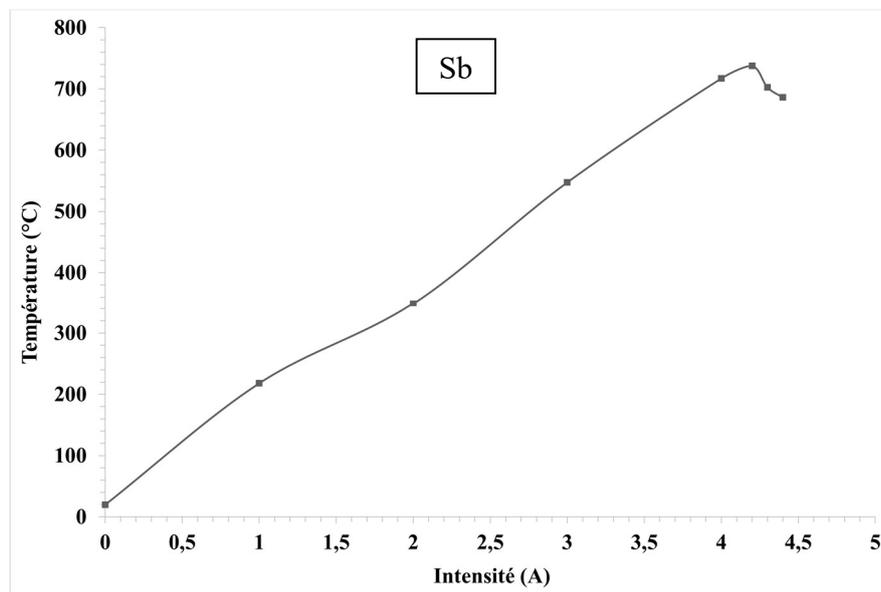


Figure 2.10 : Courbe de montée en température pour l'antimoine en fonction de l'intensité. Le décrochage pour les derniers points provient de la mise en production de la source. L'ajout d'Argon pour l'obtention d'agrégat, induit un effet plus grand de la zone de refroidissement sur la température du four.

Dans le cas des températures supérieures ou égales à 1000°C, il est nécessaire d'avoir un refroidissement à l'eau pour assurer la descente en température de la buse. Il faut donc démarrer la chauffe du four en même temps que le refroidissement à l'azote liquide de la buse pour éviter de créer un glaçon dans le refroidissement à eau. Tout comme pour les températures basses, la chauffe démarre à 1A sous hélium. En revanche, dans cette configuration, la température de stabilisation de la buse est comprise entre -130°C et -140°C. Le reste de la montée en température se fait de la même façon. C'est ce protocole qui est utilisé pour l'argent, la figure 2.11 montre une montée en température pour cet élément.

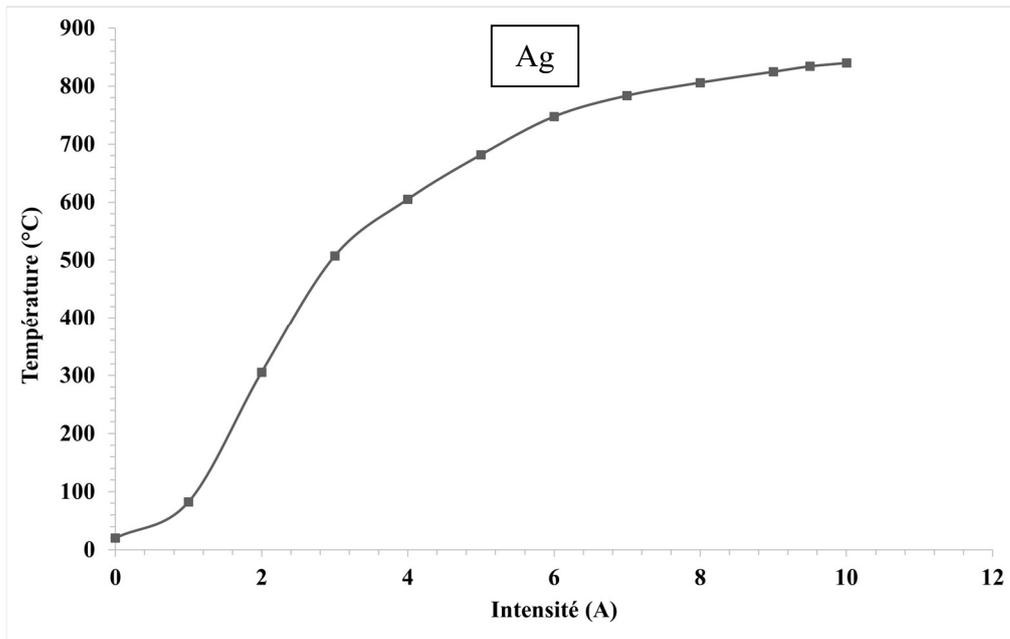


Figure 2.11 : Courbe de montée en température pour l'argent en fonction de l'intensité.

2.3.2. Protocole de dépôt

Martinez-Martin et al [37] démontrèrent, en 2013, que la surface du graphite est un bon piège pour les molécules d'eau et d'hydrocarbure cyclique. Leur adsorption à la surface du graphite modifie ses propriétés mécaniques et chimiques. Le moyen le plus simple pour limiter la présence d'inclusions et d'adsorbats à la surface d'HOPG est de cliver la surface. L'étude de Métois et al compare la qualité de surface clivée à l'air et sous ultravide. Elle prouve qu'il est possible d'obtenir une surface « propre » avec un clivage à l'air, si le graphite est étuvé, sous ultravide, immédiatement après ce clivage, pendant au moins 5h à 450°C. Les travaux de Martinez-Martin valide que la surface du graphite peut être gardée exempte de contaminant, si la température est supérieure à 323K. C'est pour cette raison que nous avons fait le choix, pour effectuer un dépôt, de commencer par cliver les surfaces d'HOPG, à l'air, juste avant de les étuver dans l'enceinte ultravide ($\sim 10^{-9}$ mbar), durant au moins 72h à 550°C, grâce à l'étuveur, fonctionnant par effet Joule. Ceci, afin de s'assurer que les substrats sont propres (évaporation d'éventuelles impuretés adsorbés faiblement sur le substrat : eau, résidu de clivage, ...) et qu'il ne reste que les défauts de surface. La figure 2.12 montre la présence d'eau, d'azote, d'argon, de monoxyde et dioxyde de carbone ainsi que différents résidus carbonnés sur nos substrats dont la quantité augmente lorsque l'ampérage et donc la température augmente.

La montée en température se fait progressivement pendant la première journée, puis les substrats restent au moins deux jours à température constante. La sonde de mesure ne reste pas allumée durant tout le processus afin d'éviter une pollution supplémentaire. Le refroidissement se fait pendant la nuit précédent le dépôt. La figure 2.13 montre la pression des différents polluants, lors de la fin de la phase de montée en température de l'étuvage

des substrats. Il est observable que la présence de ses polluants diminue prouvant que l'étuvage est efficace.

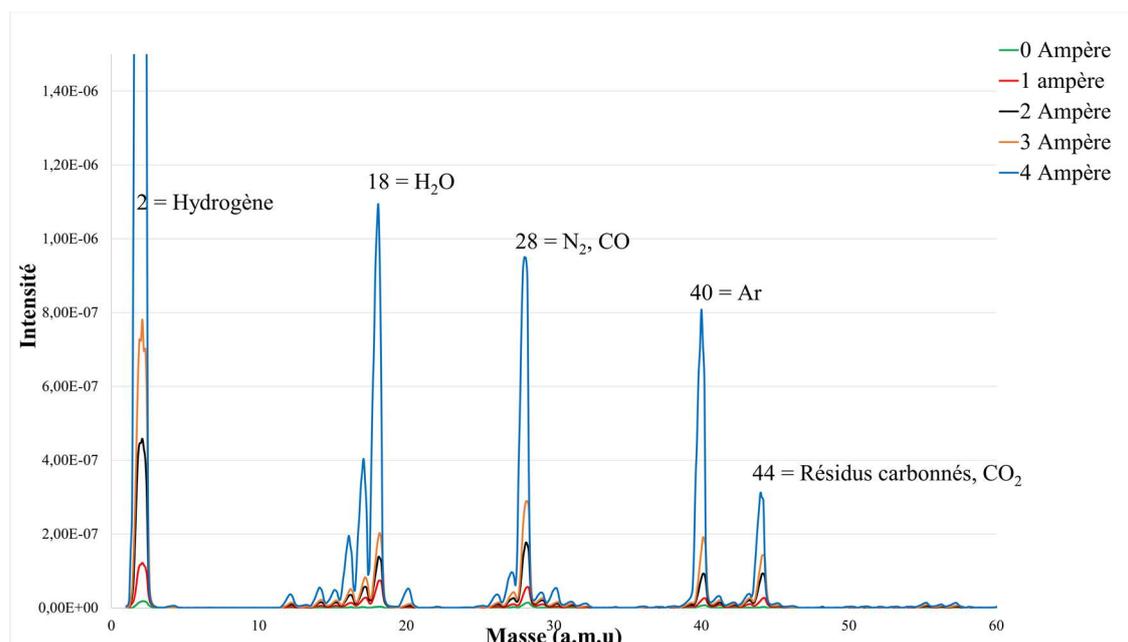


Figure 2.12 : Spectre de masse, par analyse de gaz résiduel, effectué durant l'étuvage des substrats d'HOPG, dans l'enceinte ultravide. L'augmentation des pics de gaz associé à l'air (Ar, N₂, ...) indique à la fois une désorption des surfaces de l'enceinte et l'effet de la montée de pression avec la température (gaz parfait). L'étuvage est arrêté, lorsque la pression résiduel de vapeur d'eau chute.

Nous effectuons, ensuite, le protocole de production des agrégats comme décrit dans la première partie de ce chapitre ; soit le refroidissement de la buse et la montée en température du four. Une fois l'hélium et l'argon injectés, le flux d'agrégats est observé grâce à la balance à quartz. Le flux d'agrégats doit être maintenu constant afin de pouvoir effectuer un dépôt homogène sur le substrat.

Pour déterminer le flux, nous chronométrons le dépôt d'une monocouche sur la balance à quartz. Une fois le flux stable et suffisant, nous relevons la balance à quartz et nous positionnons le substrat perpendiculairement au jet d'agrégat. Le temps de dépôt est déterminé par le flux d'agrégats. Une monocouche (MC), c'est-à-dire l'équivalent d'une seule couche d'atome déposée sur le substrat, est déposée en 100s pour un flux considéré faible (la définition d'un flux faible est donnée dans le chapitre 3 partie 3.2). En moyenne, un dépôt de 6 MC prend environ 10 minutes. Une fois le dépôt terminé, le flux est à nouveau mesuré. S'il reste constant, un nouveau substrat est placé dans la zone de dépôt à la place du premier et un nouveau dépôt de 10 minutes est effectué.

A la fin de chaque expérience, l'argon est coupé, la chauffe du four est stoppée et/ou le refroidissement à l'azote est arrêté. Le flux d'hélium est maintenu afin de permettre au four et à la buse de se thermaliser plus rapidement et de revenir à température ambiante.

Une fois le dépôt effectué, les échantillons peuvent être sortis à l'air et à température ambiante. Cette étape équivaut à une trempe et stoppe leur évolution, au moins d'un point de vue morphologique, car une couche d'oxydation gèle les processus de diffusion et de

relaxation des structures, sans modifier leur morphologie. Comme cela sera vu, dans la troisième partie, à long terme, il y aura bien une modification de morphologie mais durant l'intervalle de temps, entre le dépôt et leur observation, les échantillons sont stables et ne présentent aucune modification. La stabilité morphologique des dépôts à moyen terme, malgré la couche d'oxydation, indique pour les nanostructures une oxydation très superficielle.

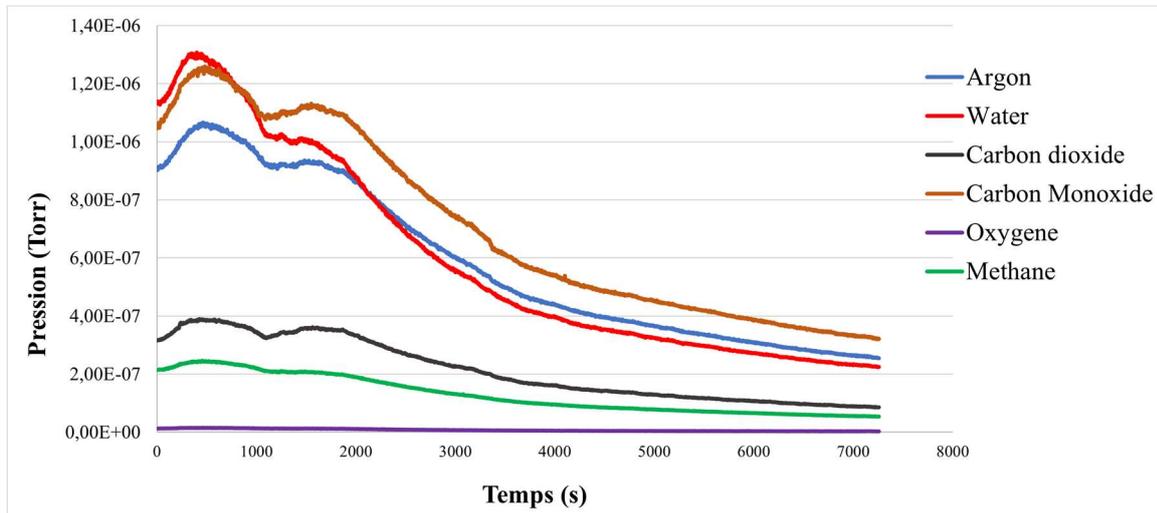


Figure 2.13 : Spectre de mesure de pression des polluants présents en fonction du temps lors de la fin de la phase de montée en température de l'étuvage

2.4. Caractérisation des dépôts

2.4.1. Balance à Quartz

La balance à quartz amovible permet de mesurer le flux du jet d'agrégats neutres à l'emplacement du dépôt et de déterminer la quantité d'agrégats déposés. L'objectif va être de mesurer la variation de vibration du quartz en fonction de la modification de la masse à la surface d'une électrode. La balance est composée d'une lame circulaire de quartz piézo-électrique recouverte sur chacune de ses faces d'une couche d'or de quelques nanomètres. Le schéma de cette lame est présenté dans la figure 2.14. Les couches d'or vont servir d'électrodes. La lame de quartz va être entraînée par un oscillateur extérieur à une fréquence de 5 MHz. La fréquence d'oscillation du quartz est inversement proportionnelle à son épaisseur, ce qui signifie qu'en ajoutant de la masse à la lame, la fréquence d'oscillation va diminuer. On considère que l'ajout de matière à la surface du quartz a le même effet que l'ajout de quartz [38], [39]. Pour calculer l'épaisseur du film de matière ajoutée, on utilise l'équation suivante [38]:

$$e_f = \frac{N_q \rho_q}{\rho_f f^2} (f_q - f) \quad (2.3)$$

Avec N_q , la fréquence constante de vibration en cisaillement du quartz ($1,668 \cdot 10^5$ Hz.cm), ρ_q , la masse volumique du quartz, f_q , la fréquence de résonance du quartz sans dépôt, ρ_f la masse volumique du film et f , la fréquence de résonance du quartz avec le dépôt.

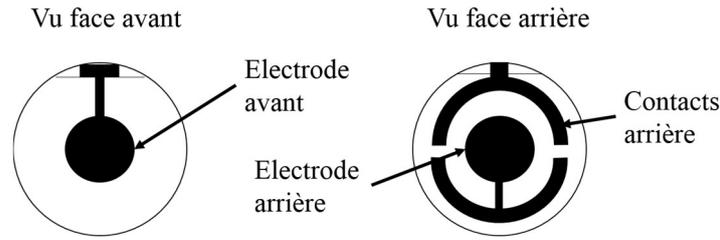


Figure 2.14 : Vue schématique des faces d'une lame de quartz circulaire

Néanmoins, il faut prendre en compte qu'à chaque dépôt la fréquence du quartz va changer du fait de la matière ajoutée au dépôt précédent. Pour pallier cette modification, on remplace les fréquences du quartz avec et sans dépôt, par l'inverse des périodes τ et on ajoute le ratio des impédances acoustiques du quartz et du matériaux déposé R_z :

$$e_f = \left(\frac{\rho_q}{\rho_f}\right) N_q \left(\frac{\tau}{\pi R_z}\right) \arctan \left[R_z \tan \pi \left(\frac{\tau - \tau_q}{\tau}\right) \right] \quad (2.4)$$

Avec $R_z = \frac{Z_q}{Z_f}$, Z_q et Z_f sont respectivement les impédances acoustiques du quartz et du film. Si R_z vaut 1 alors l'équation (2.4) devient :

$$e_f = \frac{N_q \rho_q}{\rho_f} (\tau - \tau_q) \quad (2.5)$$

La mesure d'épaisseur ainsi faite est appelée taux de couverture. Elle est mesurée en angström et s'exprime habituellement en monocouche (MC dont l'unité est le Langmuir). Il est à noter que le réétalonnage n'est pas systématique. L'appareil mesure des variations relatives de fréquences pour estimer la vitesse de dépôt. La « mémoire » des dépôts précédents n'entre pas en compte. Une monocouche représente l'équivalent en épaisseur du diamètre atomique moyen, de l'atome considéré, défini par l'arrangement du solide :

$$1 \text{ MC} = d_a = r_0 \times 2 \quad (2.6)$$

Le tableau 2.3 présente l'épaisseur d'une MC pour les métaux déposés durant les travaux de thèse.

| Eléments | M (g/mol) | ρ_f (g/m ³) | Z_f (g/cm ³ .s) | r_0 (Å) | Epaisseur d'une monocouche (Å) |
|----------|-----------|------------------------------|------------------------------|-----------|--------------------------------|
| Sb | 121,75 | 6,62 | 11,49 | 1,36 | 2,72 |
| Te | 127,60 | 6,24 | 9,81 | 1,32 | 2,64 |
| Ag | 107,87 | 10,5 | 16,69 | 1,60 | 3,20 |

Tableau 2.3 : Différents paramètres pour les éléments étudiés

2.4.2. Caractérisation microscopique

Les microscopes optiques n'ont pas la résolution nécessaire pour l'observation aux échelles micrométriques. Les dépôts sont analysés grâce à deux types de microscopie : la

microscopie en champ proche et notamment à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage, en réflexion (MEB) ou en transmission (MET ou TEM en anglais). En transmission, le microscope électronique à balayage associé à un spectromètre de perte d'énergie (EELS) permet également une analyse chimique. Pour le MEB, une analyse chimique est également possible par EDX.

a. Microscopie a champ proche : AFM

C'est dans les années 1980 que G. Binnig développe le principe de microscope à champ proche. Une pointe de quelques angströms se déplace au voisinage d'une surface et le signal enregistré à chaque déplacement est issu de l'interaction entre la pointe et la surface. Pour le microscope à force atomique (AFM), le signal détecté est la force attractive ou répulsive subie par la pointe. Cette force de Van der Waals, résulte des différentes interactions dipolaires entre les atomes. Tandis que pour le microscope à effet tunnel (STM), il s'agit du courant tunnel créé par la différence de potentiel appliquée entre la pointe et la surface. N'ayant utilisé que l'AFM (figure 2.15), le STM ne sera pas présenté.

L'élément clé de ce microscope à sonde locale est la pointe qui doit être, à son extrémité, de dimension atomique et dont la composition chimique doit lui conférer des propriétés de dureté suffisamment grande. Dans le cadre des travaux de cette thèse, la pointe utilisée est en nitrure de silicium pour l'AFM Bruker Nanoscope, utilisé par l'équipe.

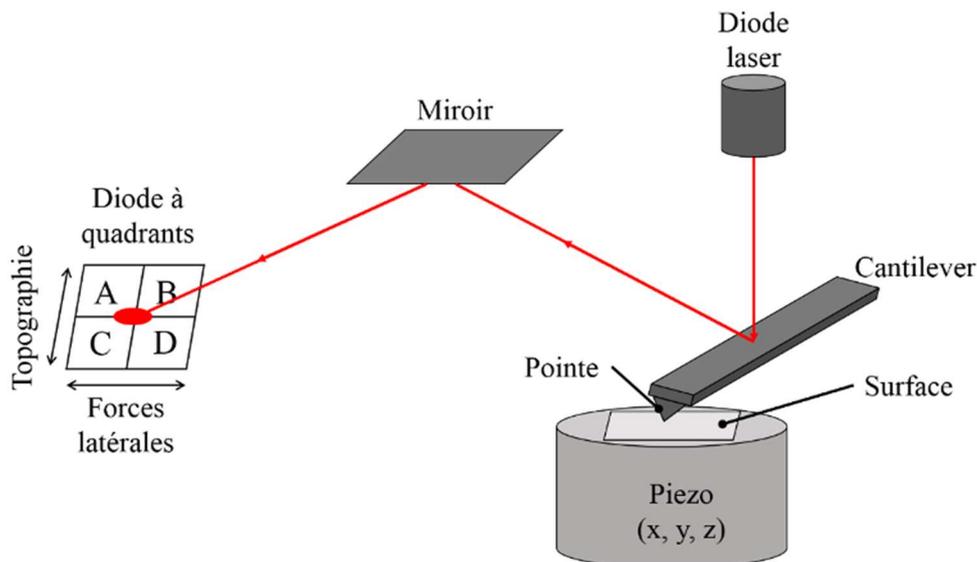


Figure 2.15 : Schéma de principe du microscope à force atomique

La pointe est fixée à l'extrémité d'un micro-levier, cantilever en anglais, dont la face arrière est recouverte d'une fine couche métallique. Le cantilever doit avoir une faible raideur afin de posséder une grande fréquence de résonance en fonction du mode opératoire choisi. Focalisé sur la face arrière du cantilever, un faisceau laser est réfléchi, grâce à un miroir fixe sur un détecteur constitué d'une photodiode divisée en quatre régions (quadrants) détectant les déplacements latéraux et transversaux. L'alignement est conçu de sorte que l'intensité lumineuse soit également répartie sur les quatre quadrants lorsque l'interaction pointe-surface est nulle. La force exercée entre la pointe et la surface entraîne une déflexion du cantilever donc un déplacement de la tache de réflexion sur les quadrants. La variation de courant sur chaque partie de la diode est proportionnelle à la force appliquée.

Les forces mises en jeu dépendent de l'échantillon observé :

- Forces électrostatiques dans le cas d'une pointe ou d'un échantillon chargé
- Forces de capillarités, s'il y a du liquide à la surface
- Forces de Van der Waals

Selon l'instrument, le déplacement se fait soit via la pointe, soit via l'échantillon ou bien les deux. Dans le cadre des travaux de cette thèse, la surface est positionnée sur un système à base de matériau transducteur piézo-électrique, qui assure le mouvement de balayage en XY (dans le plan de la surface) et le mouvement en Z (perpendiculaire à la surface). Certaines mesures nécessitent une régulation de l'altitude de la pointe. Le signal mesuré est d'abord comparé au signal d'asservissement à la suite de quoi, un signal d'erreur est renvoyé au système piézo-électrique qui modifie l'altitude de la pointe en conséquence. La pointe pouvant être mise en vibration à la fréquence ν , il existe quatre degrés de liberté pour une pointe AFM : X, Y, Z et ν .

L'AFM possède deux modes de fonctionnement principaux. Un mode dit en contact et un mode dit en non-contact. Dans le mode en contact, la pointe est en contact physique avec l'échantillon et exerce une force sur lui. La boucle de contre-réaction agit sur le piézo-électrique verticale pour garder la déflexion constante lors du balayage. Dans cette configuration, les mouvements de la pointe traduisent les variations de hauteur de la surface et permettent une étude topographique de l'échantillon. Dans le mode en non-contact, la pointe est à quelques angströms de l'échantillon et le cantilever vibre à sa fréquence propre. Ce dernier va voir son amplitude et sa phase d'oscillation modifiées en fonction de la variation de distance pointe-surface lors du balayage et/ou de la modification de nature de l'interaction, comme c'est le cas pour un échantillon hétérogène. Ici, l'asservissement se fait sur l'amplitude de vibration : l'altitude Z est ajustée afin de maintenir l'amplitude de vibration du cantilever constante.

L'AFM est l'instrument le plus utilisé pour mesurer la hauteur des nanostructures. En revanche, la forme et la taille de la pointe limitent la résolution latérale des mesures. L'extrémité des pointes présentant un rayon de courbure d'au moins 10 nm pour les plus fines, les dimensions transverses des structures étudiées se voient élargies puisque convoluées par la taille de la pointe. Toute sous-structure de dimension inférieure à celle de la pointe ne peut être sondée.

Il est difficile d'imager des objets faiblement liés au substrat, en mode contact. L'interaction entre la pointe et la structure va perturber cette dernière qui risque d'être déplacée et dégradée avec le balayage. Cet aspect, utile pour organiser des nanostructures sur une surface, altère voire interdit l'acquisition d'images de qualité. En mode non-contact, le risque d'altération est plus faible mais la distance pointe-objet plus grande affecte la résolution.

b. Microscope électronique à balayage

Le premier microscope électronique a été conçu par Max Knoll et Ernst Ruska en 1932. Le premier microscope électronique à balayage, lui, a été réalisé en 1939 par M. Knoll et M. von Ardenne. Les microscopes électroniques à balayage peuvent être classés en deux catégories : en mode réflexion ou en mode transmission. En général, pour la transmission, des dispositifs sont ajoutés au montage du microscope pour permettre l'analyse de

diffraction ou de pertes d'énergie. Les deux modes du microscope électronique à balayage ont un grand nombre d'éléments en commun :

- Dispositif de pompage
- Un canon à électrons
- Une colonne d'« optique » électronique : des lentilles électrostatiques et magnétiques qui permettent d'accélérer les électrons et de focaliser le faisceau
- Une enceinte, à la sortie de la colonne, avec un porte échantillon sur une platine permettant la translation et la rotation des échantillons
- Un système de détection des électrons et de conversion du signal : les électrons après interaction avec l'échantillon sont collectés et détectés grâce à un système scintillateur-photomultiplicateur.

Le signal électronique recueilli traduit l'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon via les processus de diffusions élastiques et inélastiques des électrons. La figure 2.16 représente le schéma de principe du MEB.

En mode réflexion

Le microscope électronique à balayage, en mode réflexion (MEB), utilise le faisceau d'électrons réfléchis par l'échantillon. Les électrons collectés sont ceux émis par la surface après l'interaction avec le faisceau incident dont l'énergie est de quelques kilovolts.

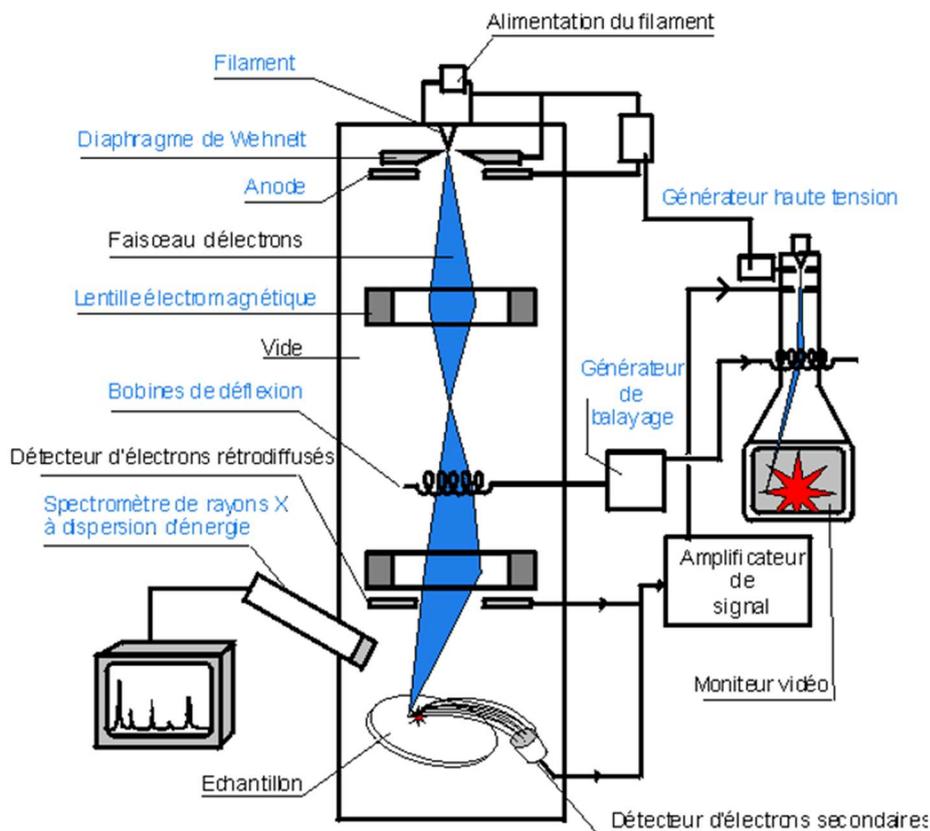


Figure 2.16 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage en mode réflexion (MEB) [“Principe du microscope,” ECAM School of Engineering Lyon.]

Lorsque les électrons primaires entrent en collision inélastique avec les atomes, ils leur cèdent une partie de leur énergie. Si cette énergie est suffisante, cela provoque une ionisation des atomes par éjection d'électrons secondaires émis de manière isotrope. En comparaison des électrons primaires, ces électrons secondaires possèdent une énergie faible, de l'ordre de 2 à 5 eV (même si la gamme énergétique peut s'étendre jusqu'à 50 eV). Ils sont sensibles aux collisions élastiques et inélastiques susceptibles d'arriver lors de leur parcours au sein de l'échantillon. Les seuls électrons pouvant être détectés sont ceux issus de zones peu profondes (quelques nanomètres) et donc de la surface de l'objet étudié. Pour cette raison, l'imagerie par électrons secondaires reste une technique de surface. Il est possible de varier légèrement l'épaisseur sondée, en augmentant l'énergie cinétique des électrons incidents, et la tension accélératrice.

La résolution est proportionnelle à la largeur de faisceau puisque le volume d'émission des électrons secondaires est le même que le volume des atomes excités. Le rendement de ces électrons est fonction de l'angle d'incidence du faisceau primaire. L'émission isotrope créant un contraste de hauteur, les images obtenues donnent un contraste topographique où les pentes sont plus lumineuses que les plats. Il existe une autre source de signal, moins couramment utilisée, qui est composée des électrons rétrodiffusés par les collisions élastiques. Ces électrons se déplacent sur une trajectoire rectiligne et leur énergie est proche de celle des électrons primaires. Leur rendement est principalement lié à la nature chimique des éléments étudiés et les images obtenues de l'échantillon sont en contraste chimique, aussi appelé contraste Z : plus les zones sont composées d'atomes lourds, plus elles sont lumineuses et apparaissent plates. La résolution de l'imagerie en électrons rétrodiffusés est moins bonne que celle en électrons secondaires car le volume d'excitation est plus important.

La majorité des images des travaux présentés ici a été réalisée, par nos soins, sur un microscope Zeiss, dans le cadre de la plateforme universitaire de microscopie au LPS, avec une tension de 5 kV, une sonde de 3 nm et à une distance de travail de 5 mm. Cette distance représente la distance surface-détecteur qui est un paramètre important pour l'intensité du signal collecté. C'est cette distance qui détermine l'angle solide de détection.

En mode transmission

Dans le cas de la microscopie à transmission, le faisceau traverse l'échantillon avant d'être collecté. Pour cela, l'échantillon doit être suffisamment mince pour être transparent aux électrons. Il est impératif que le nombre d'interactions subi par les électrons n'entraîne qu'un ralentissement négligeable permettant ainsi, la collecte de ces derniers après la traversée de l'échantillon. Pour cela, les dépôts sont effectués ou transférés sur des grilles de cuivre de 3 mm de diamètre avec différents maillages en sus des autres substrats. L'énergie des électrons incidents doit être plus élevée que précédemment.

Les électrons subissant une diffusion élastique sont déviés, élargissant le faisceau d'électrons incidents à la sortie de l'échantillon. Les électrons sont collectés par un diaphragme qui ne sélectionne qu'une fraction des électrons transmis. Les différentes zones de l'échantillon sont différenciées grâce à leur pouvoir diffuseur. L'image obtenue est un contraste d'absorption. La fraction du faisceau faiblement déviée est collectée par un détecteur annulaire à fond clair (détecteur Bright Field, BF) et les électrons avec un grand angle de déviation sont collectés sur un détecteur à fond sombre (détecteur High Angle

Annular Dark Field, HAADF), illustré en figure 2.17. La section différentielle d'absorption est proportionnelle au carré du numéro atomique et à l'épaisseur des régions traversées. C'est pourquoi le mode HAADF est utilisé pour les échantillons avec un fort contraste d'absorption. Par exemple, pour des dépôts d'argent sur graphite, les images présentent des zones claires sur un fond sombre, l'argent, $Z = 47$, étant plus lourd que le graphite, $Z = 6$. Il est aussi possible de s'intéresser à la diffraction des électrons. Dans ce cas, en se plaçant dans le plan focal de l'objectif, c'est la figure de diffraction qui est obtenue. Cette figure permet de visualiser les directions prises par les électrons et de caractériser les cristaux (types de symétrie ou encore distances interatomiques).

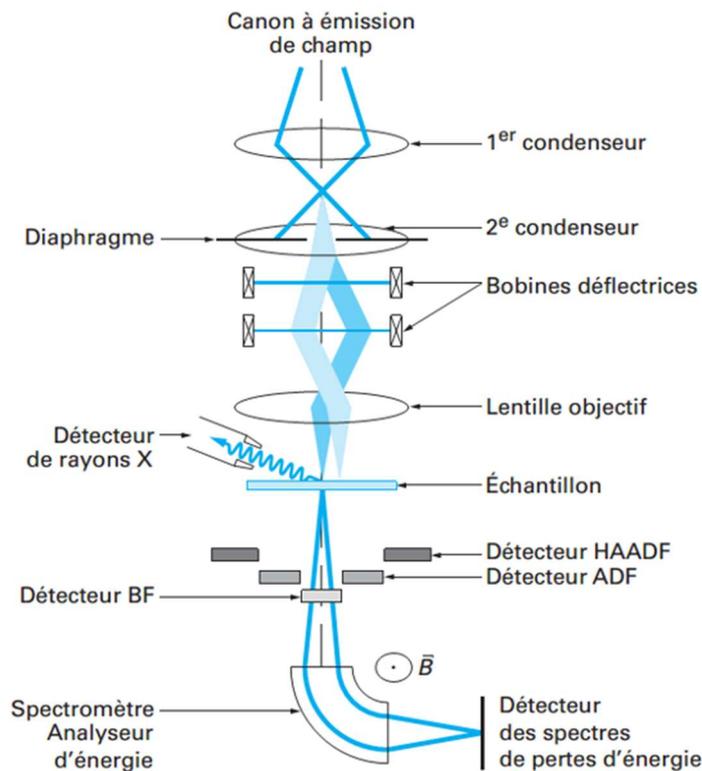


Figure 2.17 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage en mode transmission associé à un spectromètre de perte d'énergie (STEM). [J. Bran, "Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : corrélation avec les propriétés magnéto-résistives," Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci], Université de Rouen, 2012.]

c. La spectroscopie à perte d'énergie

Les diffusions inélastiques se produisent de façon naturelle sur le parcours du faisceau signifiant que les électrons incidents de haute énergie transfèrent une partie de leur énergie primaire à l'échantillon. Les électrons ayant excité des atomes de l'échantillon, repartent avec moins d'énergie, tout en étant peu déviés. Cette perte d'énergie correspond aux états d'excitations caractéristiques, des atomes du matériau. En mesurant la perte d'énergie subie par les électrons incidents, il est donc possible d'identifier les éléments qu'ils ont traversés. C'est pour cela qu'a été mise au point la spectroscopie de perte d'énergie, EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Elle permet une analyse chimique des échantillons. Le spectromètre est placé au-delà du plan image autorisant la dispersion des électrons en fonction de leur vitesse à l'aide d'un prisme et d'un quadripôle magnétique. Le faisceau est collecté sur une barrette de détecteur permettant un comptage en parallèle d'une grande

gamme d'énergie. La combinaison du spectromètre de perte d'énergie et des détecteurs annulaires permet de faire simultanément, imagerie et analyse chimique, permettant l'obtention d'une cartographie chimique des échantillons.

Les images en STEM et les analyses chimiques des échantillons par EELS, sont faites en collaboration avec Jack Brennan et Donald MacLaren, de la School of Physics and Astronomy de l'Université de Glasgow au Royaume Uni.

2.4.3. Spectrométrie de masse

Historiquement, le dispositif expérimental était équipé d'un temps de vol à spectrométrie de masse. Ce système a dû être retiré durant les travaux de thèse. En effet, le temps de vol à spectrométrie de masse a été endommagé pendant les déménagements successifs pour travaux, il lui a été substitué un temps de vol simple (une enceinte vide en acier), afin de faciliter l'alignement du dispositif complet. Néanmoins, les spectres de masse des anciens échantillons ayant été utilisés, notamment dans le cadre de l'étude du vieillissement, il est utile de faire un rappel sur la spectrométrie de masse,

Les agrégats synthétisés par la source à condensation gazeuse sont neutres. Lorsqu'ils quittent la source, ils sont ionisés par un laser afin d'être accélérés par un champ électrique uniforme. Le mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique donné est régi par le rapport q/m , q étant la charge de la particule et m sa masse. La distribution d'agrégats, pour une même énergie accélératrice, est donc divisée au cours du temps en groupe d'ions de même rapport q/m . Les plus légers arrivent en premiers sur le détecteur après le parcours du temps de vol. La résolution du spectromètre à temps de vol est limitée par la dispersion initiale en position et en vitesse des agrégats au moment de leur ionisation. Les agrégats sont extraits de la zone déterminée par l'intersection entre le laser et le jet de matière, dont l'étendue est définie par les caractéristiques de détente adiabatique. C'est cette étendue non négligeable qui engendre une dispersion spatiale des agrégats. Les agrégats issus de la source possèdent dans le jet une dispersion en énergie cinétique et donc en vitesse (amplitude et direction) notamment dans la direction du champ accélérateur. Ces deux effets induisent une dispersion des temps d'arrivée sur le détecteur, pour une masse donnée. Le pouvoir de résolution du spectromètre est défini par la séparation complète de la plus grande masse m des masses adjacentes ($\Delta m \pm 1$).

La configuration électrostatique utilisée sur le dispositif expérimental, est, ici, celle dite de Wiley-McLaren. [40] Wiley et al ont montré qu'il était possible d'augmenter le pouvoir de résolution en mettant en place deux zones d'accélération successives par des champs uniformes de faible et forte amplitude. Pour un choix adéquat de leur rapport, il est possible de minimiser l'effet de la dispersion spatiale initiale et ainsi d'améliorer la résolution. Néanmoins, l'amélioration de ces deux focalisations entraîne des contraintes opposées sur différents paramètres du spectromètre, (tailles de la zone d'ionisation, tension totale, distance inter-plaques). Il faut donc trouver un compromis qui permette la meilleure détection possible. La détection la plus élevée, obtenue dans cette configuration, est de 1000 u.m.a. avec une résolution de 1000. [36] Dans le dispositif utilisé ici, la résolution couramment atteinte est de 100 u.m.a. Pour permettre une spectrométrie plus fine, il faut ajouter un miroir électrostatique ou un réflectron qui permet d'augmenter la résolution cinétique. [41] Dans ce cas, du fait d'un champ électrique répulsif, le jet d'ions est replié sur lui-même et un paquet d'ions d'un même rapport q/m avec une vitesse $v_0 + \Delta v$ arrive

en premier dans la zone de déflexion. Leur temps de séjour est plus long que celui avec une vitesse $v_0 - \Delta v$. Une compensation de vitesse à la sortie du réflectron est faite, grâce à des réflecteurs. En combinant les techniques de Wiley-McLaren et du miroir électrostatique, il est possible d'atteindre une résolution théorique allant jusqu'à $m/\Delta m = 150\,000$. [42]

Dans le dispositif expérimental disponible, l'ionisation est réalisée avec un laser excimère KrF pulsé à 15 Hz donnant des photons de 5 eV. Le zéro temporel de l'acquisition du spectre est défini par la synchronisation de la détection avec l'ionisation. Cela traduit le temps d'arrivée des différents groupes d'agrégats sur le détecteur. Une première approximation du temps d'arrivée, grâce à un calcul simple du mouvement des agrégats ionisés dans le temps de vol, montre qu'il varie comme la racine carrée de la masse :

$$t \approx a + b \sqrt{\frac{n}{q} M_0} \quad (2.7)$$

où n , M_0 et q sont respectivement le nombre d'atomes dans l'agrégat, la masse de l'élément et la charge de l'électron et où a et b sont des paramètres caractéristiques de la configuration du temps de vol. Le vide dans le temps de vol est $\sim 10^{-8}$ mbar.

Le spectromètre de masse étant sensible au flux laser, il y a deux types de spectre de masse enregistrés (figure 2.18) :

- Spectre de « faible flux » : permet de déterminer la taille de la distribution d'agrégats produit par la source. L'atténuation du flux de photons permet de prévenir la multi-ionisation et la fragmentation des agrégats. Cela permet aussi d'enregistrer un spectre, en principe, représentatif de la distribution de taille des agrégats neutres déposés. La source à condensation gazeuse produit une distribution pseudo-gaussienne de taille moyenne $\langle n \rangle$ de largeur $\pm \langle n \rangle / 2$.
- Spectre de « fort flux » : pour contrôler la composition chimique. L'absorption des photons peut entraîner un excès d'énergie interne qui entraîne l'évaporation de monomères et de dimères lorsque les agrégats relaxent dans la première zone d'accélération. Le spectre de masse se décale alors vers les petites tailles et les masses successives sont résolues presque individuellement. La stabilité des agrégats en fonction de leur taille est obtenue grâce à l'étude de l'intensité relative des pics. Il est possible de voir sur le spectre de la figure 1.15.b, l'effet de couches présenté dans la partie 1.1. Il est possible de voir une alternance pair-impair prononcée dans l'intensité des pics, ainsi que les doublements chargés.

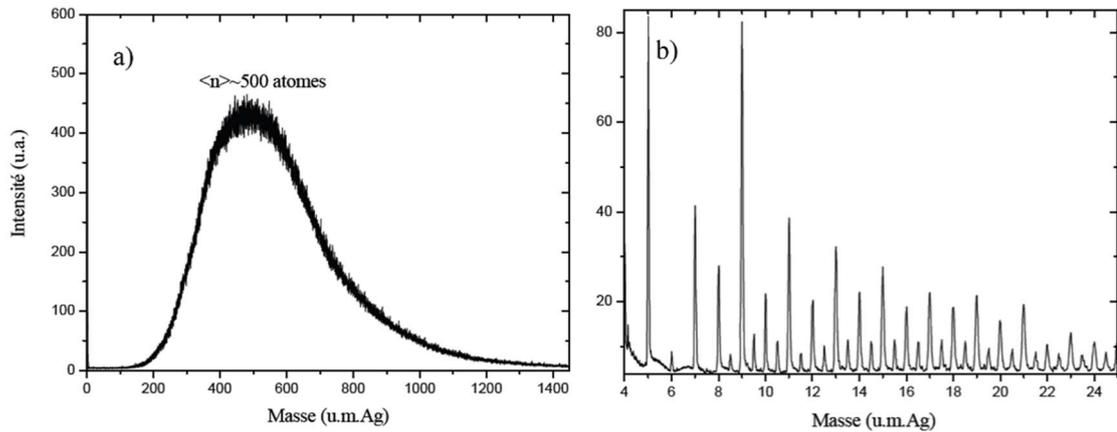


Figure 2.18 : Spectres de masse par temps de vol des agrégats d'argent. a) à faible flux laser, le spectre représente la distribution pseudo-gaussienne des agrégats neutres produite par la source. b) à fort flux laser, la fragmentation des agrégats d'argent révèle les effets de couches et l'alternance pair-impair dans l'intensité des tailles successives. [35]

Nous avons présenté, dans ce chapitre, une rapide revue des sources possibles d'agrégats ainsi que le dispositif expérimental utilisé et sa jouvence permettant l'amélioration et la simplification des expériences. Y sont, également, présentés les protocoles expérimentaux de synthèse et de dépôts des agrégats. Pour terminer, les différentes techniques de caractérisations des dépôts sont présentées. Ces présentations permettent d'appréhender la physique des dépôts, du chapitre suivant, plus clairement.

Chapitre 3 : Dépôt d'agrégats sur surfaces

Le dépôt de couches minces nanostructurées a d'abord été étudié grâce aux dépôts atomiques. De ce point de vue, le dimère, c'est-à-dire la rencontre de deux atomes, était considéré comme le germe stable à partir duquel un îlot pouvait se former. Sous cet angle, il est difficile de croire qu'un édifice de plusieurs dizaines d'atomes puisse diffuser sur une surface. Pourtant en 1971, Masson et ses collaborateurs mettent en évidence la diffusion de cristallite d'or sur une surface de KCl. [43], [44]

Les dépôts d'agrégats ont, depuis, été très étudiés afin de comprendre les interactions qui ont lieu entre la surface et les agrégats et les morphologies qui en découlent. Le dépôt est constitué de plusieurs processus qui se suivent, illustré en figure 3.1 :

- a) le dépôt
- b) la diffusion des agrégats sur la surface
- c) la nucléation de ces derniers par collisions entre eux ou sur des défauts
- d) la croissance d'un îlot autour du germe formé

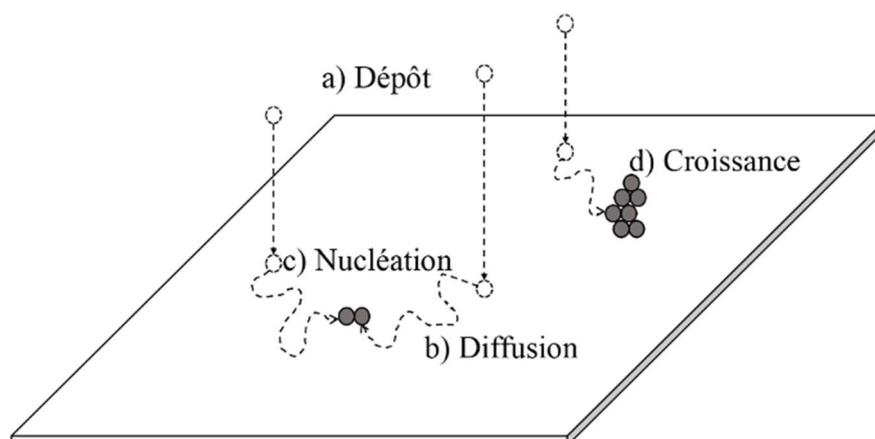


Figure 3.1 : Les différentes étapes d'un dépôt d'agrégats sur surface. a) Les agrégats sont déposés avec un flux F . b) Ils diffusent par mouvement brownien. c) Ils nucléent par collision entre eux ou par piégeage sur un défaut de la surface. d) L'îlot formé croît par arrivées successives d'agrégats.

La cinétique de chacun de ces processus est fortement liée à la taille des agrégats et à la structure de la surface. Ainsi, la caractérisation morphologique des structures obtenues permet de définir quels sont les mécanismes mis en jeu lors du dépôt.

Ce chapitre a pour objet d'explicitier les bases de la physique des solides nécessaires à la compréhension des travaux de cette thèse. Il ne se veut en aucun cas une revue exhaustive des connaissances dans ce domaine.

3.1 La diffusion des agrégats

En premier lieu, nous allons décrire les régimes de dépôt des agrégats qui dépendent de l'énergie incidente avec laquelle les agrégats entrent en contact avec la surface. Il existe trois types de régimes différents relatifs à l'énergie de cohésion des atomes dans l'agrégat : le régime à basse énergie aussi appelé « soft landing » ($\sim 0,1$ eV/atomes), celui à moyenne énergie ($1 - 10$ eV/atomes) et celui à haute énergie (> 10 eV/atomes). [15], [16], [45]

Le dépôt à basse énergie permet de produire un film poreux et les agrégats ne subissent quasiment aucune déformation. En effet, l'énergie cinétique par atome est plus faible que l'énergie de liaison de l'agrégat. Dès lors l'impact sur l'agrégat est nul. Ce phénomène est représenté par le facteur ε :

$$\varepsilon = \frac{E_{Kin}^{agr}/N}{E_{coh}^{agr}} \ll 1 \quad (3.1)$$

Où E_{Kin}^{agr} est l'énergie cinétique de l'agrégat, N le nombre d'atomes dans l'agrégat et E_{coh}^{agr} est l'énergie de cohésion de l'agrégat.

C'est un régime complexe à décrire car la morphologie du film obtenue dépend du type d'agrégats déposés, de la surface, de la température de cette dernière et également de l'interaction entre les agrégats et la surface. La morphologie du film déposé est dominée par la diffusion rapide ou non des agrégats déposés.

Le régime à haute énergie permet d'obtenir des films denses mais au prix de la fragmentation des agrégats et un endommagement de la surface. En effet, l'énergie cinétique par atome est beaucoup plus élevée que l'énergie de cohésion de l'agrégat :

$$\varepsilon = \frac{E_{Kin}^{agr}/N}{E_{coh}^{agr}} \gg 1 \quad (3.2)$$

Et enfin, le régime à moyenne énergie permet de faire des films plus ou moins compactes en fonction de l'énergie cinétique fournie aux agrégats. Les agrégats sont déformés de manière plastique voir partiellement fragmentés. Il permet d'obtenir des propriétés particulières de films d'agrégats comme par exemple une aimantation anisotropique. [15], [16]

La différence entre ces trois régimes est très bien illustrée par la simulation de dépôt de cuivre sur un substrat de fer (001) effectuée par Zhang et al en figure 3.2.

Pour que les agrégats puissent diffuser, ils doivent garder leur intégrité. Les dépôts se font donc en « soft landing » avec une énergie de 0,05 eV/atome.

La diffusion des agrégats ressemble à celle des atomes sur certains points. Tout comme les atomes, lorsqu'ils sont déposés, les agrégats ont une trajectoire aléatoire définie comme une migration brownienne et ont un libre parcours moyen durant le temps t [15], [43], [44]:

$$x = \sqrt{4Dt} \quad (3.3)$$

Où D est le coefficient de diffusion. Ce dernier dépend de la température selon une loi d'Arrhenius [15], [43], [44], [46], [47]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right) \quad (3.4)$$

Où k_b est la constante de Boltzmann et ΔE peut-être considéré comme une énergie d'activation nécessaire à l'agrégat pour se déplacer d'un puits de potentiel d'interaction avec la surface à l'autre. Sa description physique est cependant moins claire que pour le cas du dépôt d'atomes. D_0 est un pré-facteur lié aux interactions entre l'agrégat et la surface. Il est défini comme suit [46]–[48]:

$$D_0 = \frac{1}{4} v_0 a^2 \quad (3.5)$$

Où v_0 est la fréquence de saut d'un atome et a , la distance minimale de translation d'un atome sur le substrat. C'est donc le coefficient de diffusion d'un atome (ou un monomère) sur le substrat.

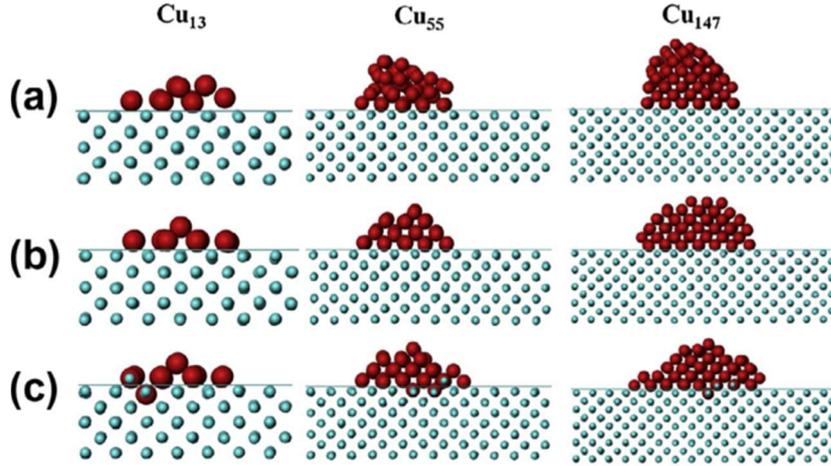


Figure 3.2 : Captures instantanées (vues latérales) de simulations de dynamique moléculaire montrant les morphologies de dépôt des agrégats de Cu à 40 ps après dépôt sur des substrats de Fe (001) avec différentes énergies incidentes : (a) 0,1 eV/at, (b) 0,5 eV/at et (c) 1,0 eV/at. [16]

Le coefficient de diffusion D dépend également de la taille de l'agrégat comme l'a montré Arthur Voter en 1986 dans sa simulation numérique de dépôt d'agrégats de rhodium sur des substrats de rhodium (100) et G.L. Kellogg, en 1994, en menant la même expérience de façon expérimentale. [49]–[53]

De nombreux mécanismes de diffusion ont été envisagés en fonction de la taille de l'agrégat, de la température du substrat ou de la relation d'épitaxie qu'il existait entre l'agrégat et le substrat.

Pour s'intéresser aux différents processus de migration, les agrégats seront séparés en deux catégories : les agrégats bidimensionnels avec une forte relation d'épitaxie avec le substrat et les agrégats tridimensionnelles qui ont un fort désaccord de maille avec le substrat ou dont le coefficient de collage est faible.

3.1.1 Les agrégats bidimensionnels

Les agrégats bidimensionnels et leurs propriétés de diffusion ont fait l'objet de nombreuses études du fait de leur rôle dans l'élaboration de couches minces. Des études effectuées, ressortent deux grandes familles de mécanismes de migrations : le déplacement par mouvement individuel des atomes de l'agrégats et leur déplacement collectif.

Le coefficient de diffusion des agrégats dépend également des mécanismes de diffusion en suivant une loi d'échelle où le coefficient α marque cette dépendance [46], [48], [49], [54], [55]:

$$D_n = D_0 n^{-\alpha} \quad (3.6)$$

Où D_0 est le coefficient de diffusion d'un monomère, n est le nombre d'atomes composant l'agrégat et $\alpha > 0$.

De nombreuses études ont mis en avant que l'exposant α est une signature du mécanisme de diffusion dominant, variant en fonction de la taille des agrégats. [48], [50], [51], [54], [55]

a. Le mouvement individuel

La diffusion par mécanisme individuel d'atomes est dominante pour les agrégats de petite taille ou en relation d'épitaxie avec le substrat tels que les systèmes homogènes ; pour exemple, $Ag_n/Ag(100)$ [56]. Du fait de l'épitaxie, un atome de l'agrégat bidimensionnel sera lié avec des énergies comparables à l'agrégat et au substrat.

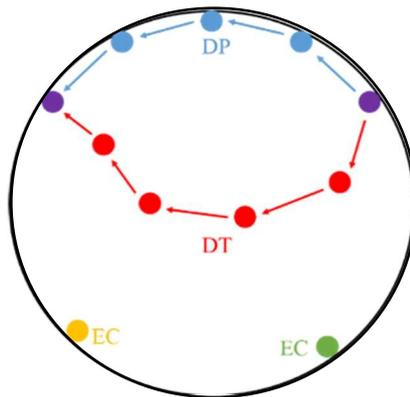


Figure 3.3 : Représentation schématique des trois mécanismes individuels présentés

Il existe trois cas limites pour les mouvements individuels d'atomes, qui sont illustrés en figure 3.3 :

- La diffusion périphérique (DP) où un atome se déplace le long du bord de l'agrégat. Dans ce cas le coefficient vaut $\alpha = 3/2$. [48], [50], [54], [57]
En effet, si on considère un agrégat plat, donc 2D, de n_b atomes qui se déplace sur une distance δx durant un temps t , alors le nombre d'atomes en mouvement durant ce temps t , avec un libre parcours moyen τ , sera :

$$d. \delta x. n_b = \sqrt{N(t)} \quad (3.7)$$

$$\text{et } N = \frac{N_0 t}{\tau} \quad (3.8)$$

où N_0 est le nombre de particules en mouvement à un instant donné.

Le mouvement de l'agrégat étant dû au déplacement des atomes périphériques, la quantité de particules en mouvement est proportionnelle à la densité d'équilibre d'atomes de bords ρ_b et au périmètre de l'agrégat soit $N_0 \propto \rho_b d$.

Le libre parcours moyen de ses particules étant proportionnel au coefficient de diffusion D_{DP} , $\tau \propto d^2 / D_{DP}$ alors [50] :

$$N(t) \propto \frac{D_{DP} \rho_b t}{d} \quad (3.9)$$

Et donc finalement

$$\delta x^2 \propto \frac{D_{DP} \rho_b t}{d^3} \text{ et comme } D_n \propto \frac{\delta x^2}{t} \text{ (voir équation 3.3)}$$

on obtient donc :

$$D_n \propto \frac{1}{d^3} \quad (3.10)$$

Comme le diamètre d'un agrégat 2D varie en $n^{1/2}$ alors le coefficient de diffusion varie bien en $n^{-3/2}$.

En 1986, Arthur Voter trouve un coefficient $\alpha = 1,76 \pm 0,06$ [49]. D'autres simulations et expériences, comme le dépôt d'agrégat de Rh ($1 < n < 14$) sur Rh (110) [53], ont apporté la preuve de deux phénomènes. La première montre que les résultats s'écartent de $\alpha = 1,5$ car le modèle utilisé lors des simulations Monte-Carlo de diffusion d'agrégats ne prend pas en compte la nature chimique des agrégats et des surfaces. La seconde, met en lumière que la modification de la taille des agrégats amène à une variation cyclique de D_n en fonction de n pour des tailles inférieures à 10^2 reflétant l'incrémentation de la taille des agrégats entre les tailles dites parfaites $n = N_p$, définies au chapitre 1 (fermeture de couches géométriques). La diffusion maximale étant pour $n = N_p + 1$, comme illustré en figure 3.4. Cette figure montre également des comportements bien distincts en fonction de la taille de l'agrégat, pour les tailles intermédiaires. [53], [55], [58]

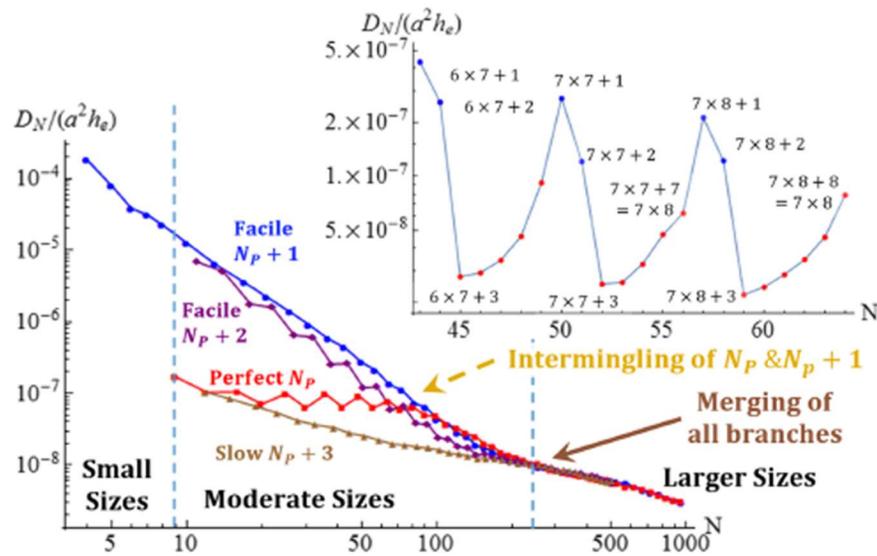


Figure 3.4 : Coefficient de diffusion normalisé en fonction de la taille des agrégats pour $E_a = 0.24$ eV and $R = 0$ à 300 K. Zoom : fortes oscillations avec des maximums à N_p+1 et des minimums à N_p+3 [58]

- La diffusion par évaporation-condensation corrélée aussi appelée diffusion sur la surface (ou terrasse) (DT), permet à un atome émis très rapidement de diffuser sur la terrasse d'un bord à l'autre de l'agrégat. Il va ainsi faire bouger le centre de masse de l'agrégat et le coefficient $\alpha = 1$. [50], [51], [54], [57]

Comme pour la DP, on part d'un agrégat 2D qui effectue un déplacement de δx durant un temps t avec pour chaque atome, un libre parcours moyen $\tau \propto d^2 / D_{DT}$.

Le nombre de particules en mouvement, à un instant donné, est N_0 qui cette fois est

proportionnel à la densité d'atomes de surface ρ_s . On peut donc écrire $N_0 \propto \rho_s d^2$ où [50] :

$$N(t) \propto D_{DT} \rho_s t \quad (3.11)$$

d'où

$$\delta x^2 \propto \frac{D_{DT} \rho_s t}{d^2} \text{ et comme } D_n \propto \frac{\delta x^2}{t}$$

On obtient ici :

$$D_n \propto \frac{1}{d^2} \quad (3.12)$$

Le coefficient de diffusion varie donc bien en n^{-1} (car d varie en $n^{1/2}$).

Karina Morgenstern et al trouvent, en 1995, un coefficient $\alpha = 0,99 \pm 0,20$ en accord avec les résultats de Wen et al, qui mènent à un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des agrégats d'Ag sur une surface Ag (100). [50], [56]

- La diffusion par évaporation-condensation décorrélée (EC) est le mécanisme usuel du murissement d'Oswald (Oswald Ripening). La diffusion se fait par évaporation aléatoire des atomes sur les agrégats formant un gaz atomique 2D. Il y a, ainsi, un échange entre le gaz et les agrégats. Les atomes évaporés peuvent se condenser, soit sur le même agrégat, soit sur un autre, rendant la quantification de ce mécanisme difficile. Pour ce mécanisme, le coefficient $\alpha = 1/2$. [48], [51], [54], [57]
José Soler, en 1996, a montré que l'évaporation-condensation décorrélée n'avait lieu que sur des temps courts et qu'à des temps plus longs, le mécanisme dominant était l'évaporation-condensation corrélée.

La prédominance d'un mécanisme sur un autre dépend, de la taille des agrégats, de leur compacité. Plus un agrégat est compact, plus la diffusion de bord sera difficile. Elle dépend, également, de l'interaction chimique entre l'agrégat et le substrat. Ces trois mécanismes amènent à une diffusion très lente de l'ordre de $10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. [57]

b. Le mouvement collectif

Il existe des mécanismes plus rapides qui permettent aux agrégats de diffuser, passant par le déplacement de plusieurs atomes, de façon simultanée. Hamilton et al, en 1995, proposent un mécanisme collectif de déplacement par propagation de dislocation de petits agrégats ($5 < n < 50$) en homo-épitaxie sur un substrat cfc (111). Le principe de ce mécanisme est le déplacement d'une rangée d'atomes, de façon simultanée, des sites cfc vers les sites hc permettant le mouvement de la dislocation et donc de l'agrégat comme le montre la figure 3.5. [57], [59]

Il existe également d'autres mécanismes de diffusion d'agrégats induisant le mouvement de dislocation et qui sont : le mécanisme de propagation de dislocation coudée, où la même rangée d'atomes se déplace par mouvements séquentiel mais corrélés, et le mécanisme par glissement, où tous les atomes de l'agrégat se déplacent simultanément.

Hamilton et al suggèrent, grâce au calcul des énergies d'activation, que pour les petits agrégats ($n < 20$), le mécanisme dominant serait celui par glissement, que pour les agrégats de taille moyenne ($20 < n < 100$), la diffusion se ferait préférentiellement par propagation de dislocation et que pour les gros agrégats ($n > 100$), le mécanisme dominant serait celui par propagation de dislocation coudée. Néanmoins, il faut noter que ces mécanismes restent en compétition avec le mécanisme individuel de DP, puisqu'il s'agit, ici, d'agrégats en homo-épitaxie. [57], [59]

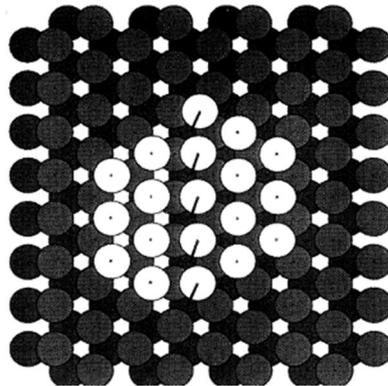


Figure 3.5 : Schéma illustrant le mouvement d'un agrégat par propagation de dislocation. La rangée d'atomes centrale se déplace des sites cfc vers les sites hc. [59]

En 1996, Hamilton et al étudient des agrégats en hétéro-épitaxie. Ils montrent que l'énergie d'activation des agrégats est plus basse lorsque le désaccord de maille augmente (figure 3.6). L'introduction d'une dislocation est plus simple dans ce cas. Il montre, également, que cette dislocation se propage, d'autant plus vite, lorsque l'agrégat a une très grande stabilité (nombres magiques) et donc une très haute mobilité. [57], [60]

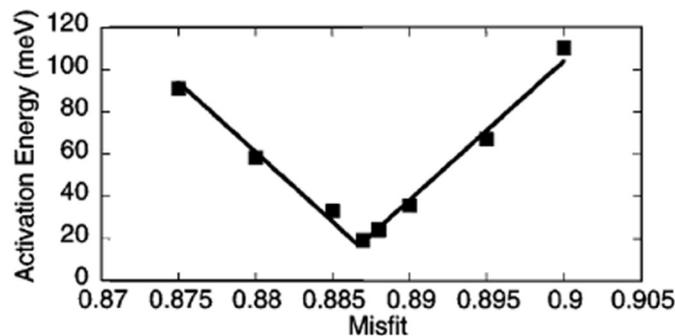


Figure 3.6 : Énergie d'activation pour la diffusion d'un agrégat $n = 9$ en fonction du désaccord de maille avec le substrat [56]

3.1.2 Les agrégats tridimensionnels

La mobilité des agrégats tridimensionnels est étonnamment grande au vu de leur taille. Par exemple, Bardotti et al ont montré que des agrégats Sb_{2300} et des agrégats Au_{250} , déposés sur du graphite pyrolytique hautement orienté, (Highly oriented pyrolytic graphite en anglais, HOPG) avaient un coefficient de diffusion de $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante [61], [62]. Les agrégats sont mobiles jusqu'à ce qu'ils trouvent une position de moindre énergie, c'est-à-dire lorsqu'ils sont arrêtés par un défauts ou agrégés à un autre agrégat. En

principe, les mécanismes individuels présentés précédemment sont également possibles pour les agrégats 3D, surtout, lorsque ces derniers sont en épitaxie avec le substrat ou posés sur un substrat ionique. Néanmoins, les mouvements collectifs semblent plus probables pour expliquer la vitesse de diffusion. En revanche, les atomes d'un agrégat 3D étant plus nombreux que dans un agrégat 2D, ils tendent à garder une structure plus rigide. La propagation de dislocation est donc beaucoup plus difficile, voire exclue, pour les agrégats 3D. [43], [57], [63]

En 1997, Pierre Deltour montre que la diffusion des agrégats 3D est contrôlée par un mouvement collectif des atomes de l'agrégat qui dépend de trois paramètres que sont le paramètre de maille du substrat, sa température et la taille de l'agrégat [63].

Il montre que le coefficient de diffusion de l'agrégat varie selon une loi d'échelle :

$$D \propto n^\beta \quad (3.11)$$

Où β dépend du décalage entre les paramètres de maille du substrat et de l'agrégat.

Lorsque le désaccord de maille est grand ($\approx 0,7 - 0,8$) $\beta = -0,66$, alors que pour un petit désaccord de maille ($\approx 0,9$) $\beta = -1,4$. Les désaccords de mailles sont calculés grâce à des potentiels de Lennard-Jones, les calculs sont détaillée dans les travaux de Deltour et al [63]. La figure 3.7 obtenue grâce à des simulations de dynamique moléculaire montre qu'une modification de 10% du paramètre de maille du substrat, augmente le coefficient de diffusion de deux ordres de grandeur. [57]

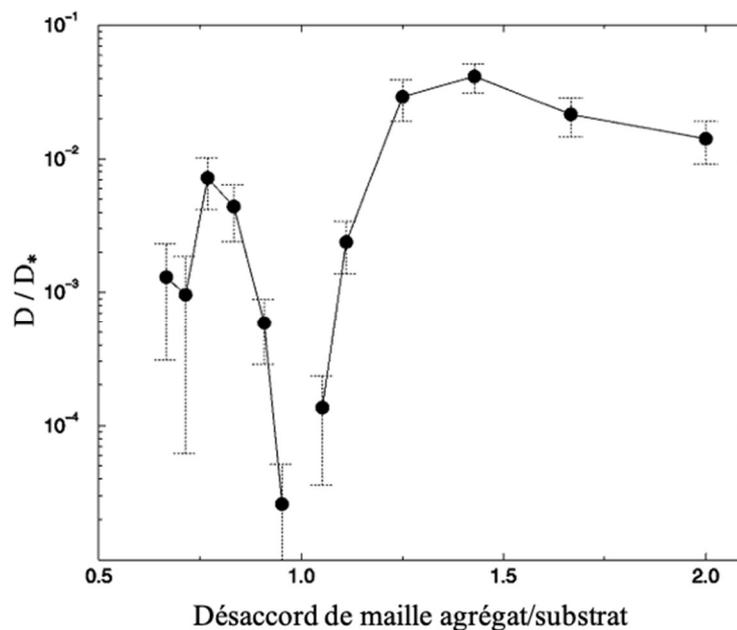


Figure 3.7 : Dépendance du coefficient de diffusion au désaccord de maille entre le substrat et l'agrégat ($n = 100$). D/D^* est le coefficient de diffusion normalisé. [57]

Le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la barrière d'énergie à surmonter pour que le mouvement soit possible. Cette barrière est de l'ordre de $n^{-2/3}$, soit la zone de contacts entre le cluster et l'agrégat. On voit donc qu'en grand désaccord de maille, il n'existe plus qu'un simple contact de surface avec $D \propto n^{-2/3}$. Dans ce cas, la

trajectoire de l'agrégat est un mouvement Brownien, peu influencé par le substrat et le mécanisme de diffusion représente le glissement de l'agrégat. Alors qu'un petit désaccord de maille engendrera une trajectoire par saut, de site en site, et ralentira la diffusion. [63]–[65]

Le mécanisme par glissement des agrégats 3D, en désaccord de maille, s'explique par la grande taille de ces derniers. En effet, le grand nombre d'atomes permet à l'agrégat d'avoir des modes de vibrations internes similaires à ceux du matériau massif. Ces vibrations sont une force motrice pour la diffusion et, à température ambiante, elles se couplent aux phonons du substrat, ce qui crée une force supplémentaire pour faciliter le mouvement Brownien. C'est cette combinaison de phonons qui permet à l'agrégat de surmonter la barrière d'énergie et d'avoir une diffusion rapide. Les agrégats 3D ont, donc, une diffusion comparable à celle des atomes et lorsqu'ils sont préformés puis déposés, ils peuvent diffuser d'autant plus facilement qu'ils ont moins de probabilité d'être en épitaxie avec le substrat. [63]–[65]

De plus, ce couplage de vibrations va avoir comme second effet, d'augmenter la distance de diffusion. Dans ce cas, les agrégats 3D sont considérés comme ayant une super diffusion, c'est-à-dire qu'en diffusion normale, $\delta x^2(t) = [x(t) - x(0)]^2 \propto t^\gamma$ avec $\gamma = 1$ alors qu'en super diffusion $\gamma > 1$. Cette diffusion plus longue est décrite mathématiquement comme un vol de Lévy.[64], [65]

En 2000, Lewis et al ont montré que des dimères d'agrégats 3D pouvaient se déplacer avec un coefficient de diffusion comparable à celui de l'agrégat seul, signifiant que l'agrégation de plusieurs agrégats peut être mobile. Ils supposent que d'après la loi d'échelle de Deltour, un îlot de 100 agrégats ($\approx 25\ 000$ atomes) devrait pouvoir se déplacer sur du graphite. [64]

Cette dernière hypothèse montre qu'il y a encore beaucoup d'inconnues concernant les agrégats 3D et leur diffusion. De plus, la mesure du coefficient de diffusion est extrêmement difficile puisqu'il dépend grandement de l'état de propreté des agrégats et du substrat.

3.2 La nucléation et la croissance

Les processus de nucléation et de croissance des dépôts d'agrégats en soft landing sont très proches des processus de dépôts d'atomes où l'agrégat est considéré comme un « super-atome », permettant de se placer dans un modèle simple d'agrégation limitée par la diffusion ; en anglais Diffusion Limited Aggregation (DLA), c'est-à-dire dépôt diffusion et agrégation irréversible des agrégats, dont les étapes sont [57], [66]–[70]:

- dépôt des agrégats sur la surface
- diffusion des agrégats
- nucléation : quand un agrégat rencontre un autre agrégat (nucléation homogène) ou un défaut (nucléation hétérogène), il s'immobilise et provoque la formation d'un îlot
- la croissance : quand un agrégat rencontre un îlot, ce dernier le capture et grandit
- la percolation : les îlots grandissent et finissent par se rejoindre.

Lors des premières étapes du dépôt, la nucléation domine ce qui signifie que la taille moyenne des îlots reste constante et leur densité augmente. Quand le taux de couverture,

c'est-à-dire lorsque le temps de dépôt augmente pour un flux constant, la nucléation et la croissance coexistent. La densité va continuer d'augmenter mais moins rapidement et les îlots vont grandir de plus en plus rapidement. Lorsque la densité d'îlots atteint sa valeur maximum, c'est le régime de saturation et la densité d'îlot à saturation est N_{sat} . A ce stade, c'est la croissance qui domine. Chaque agrégat déposé va, donc, forcément être capturé par un îlot. Quand le temps de dépôt augmente encore, le régime atteint est celui de la percolation et la densité d'îlot va diminuer. Le régime de percolation n'est jamais atteint durant les travaux de cette thèse.

Pour une taille donnée, la nature de la nucléation dépend du flux. Il y a deux types de nucléation : homogène, qui est la collision entre deux agrégats, et hétérogène, qui est la rencontre d'un agrégat avec un défaut lors de sa diffusion. [57], [67]–[69], [71]

A faible flux, la nucléation est dirigée par la présence de défauts sur la surface qui sont des sites de nucléation puisqu'ils perturbent la diffusion des agrégats en diminuant leur coefficient de diffusion. La première étape du dépôt est la décoration des défauts. Si le flux reste constant, alors, lorsque le taux de couverture augmente, la croissance domine. Les îlots grandissent et leur densité reste constante, N_{sat} est alors égale à la densité de défaut.

A fort flux, pour un taux de couverture donné, N_{sat} est plus grand que la densité nominale de défauts sur la surface. La densité d'îlots augmente avec le flux par rencontre entre agrégats. Dans ce cas, la densité d'îlot dépend de la probabilité de collisions entre agrégats tout en restant liée à la vitesse de dépôt. La figure 3.8 montre l'évolution de la densité d'îlot avec le flux et la transition de nucléation hétérogène à homogène lorsque le flux augmente.

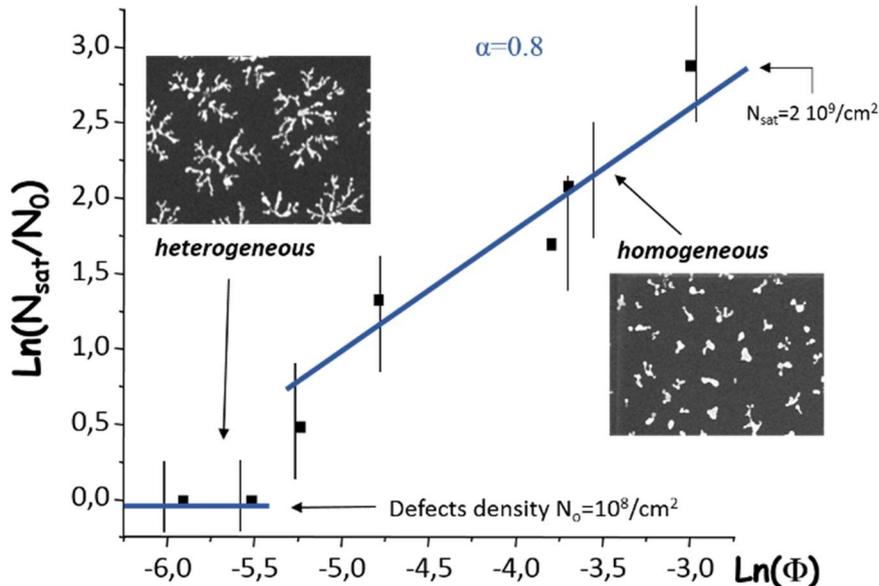


Figure 3.8 : Graphe log-log d'évolution de densité d'îlot N_s comparée à la densité nominale de défauts en fonction du flux Φ , lors d'un dépôt de Sb_{500} sur HOPG. La différence de morphologie est due à la différence de répartition des masses, c'est-à-dire la place qu'ont les îlots pour croître. [67]

La densité d'îlot suit une loi de puissance selon le flux Φ et le coefficient de diffusion D [67]:

$$N_{sat} = A \left(\frac{\Phi}{D} \right)^\alpha \quad (3.12)$$

La densité d'îlot à saturation est donc la signature de la nature de nucléation. C'est également une mesure directe de la diffusion locale des agrégats pour une taille donnée et une observation quantitative de l'interaction entre agrégats et substrat.

3.2.1 La densité d'îlots à saturation

La croissance est caractérisée par la cinétique de formation d'îlots, la valeur de concentration d'îlot à saturation N_{sat} et l'épaisseur correspondante. La densité d'îlot N_{isl} est pilotée par la compétition entre deux temps caractéristiques [57], [66], [69]–[71]:

- τ_{diff} qui est le temps nécessaire à la diffusion des agrégats sur une surface, lié à la constante de diffusion D , à la température de dépôt et à la taille des agrégats, ici le diamètre d :

$$\tau_{diff} = \frac{d^2}{D} \quad (3.13)$$

- τ_{dep} qui est le temps entre deux arrivées successives d'agrégats sur le substrat. Ce temps dépend du flux d'agrégat Φ :

$$\tau_{dep} = \frac{1}{\Phi} \quad (3.14)$$

Comme cela a déjà été souligné, la densité d'îlots dépend du flux et donc de l'épaisseur du dépôt. Pour un faible flux, elle dépend également de la densité de défauts. Plus le flux est fort, ou plus il y a de défauts, plus il y a de points de nucléation, plus la densité d'îlot augmente, mais plus la taille est petite et donc plus la zone de capture des îlots va être petite. C'est-à-dire que plus N_{sat} est élevée plus le nombre d'agrégats capturés par un îlot sera faible.

a. Nucléation homogène

Dans le cas de la nucléation homogène, N_{sat} dépend des paramètres de dépôt (Φ et τ_{dep}). Soit $\frac{1}{\tau_{nuc}}$ le taux de nucléation, c'est-à-dire le nombre de fois où un agrégat rencontre un îlot de taille critique i^* par unité de surface, ce qui signifie qu'un îlot composé de $i^* + 1$ agrégat deviendra immobile, et N_{i^*} est la densité d'îlots de tailles i^* . La densité d'îlots satisfait la relation de Walton, c'est-à-dire qu'elle évolue en fonction de la densité ρ d'agrégats déposés sur la surface [69] :

$$N_{i^*} \propto \rho^{i^*} \quad (3.15)$$

Le taux de nucléation est proportionnel au nombre d'agrégats déposés et d'îlots présents, avec Φ la quantité d'agrégats déposés par unité de surface et de temps :

$$\frac{1}{\tau_{nuc}} \propto (\Phi + D\rho)N_{i^*} \quad (3.16)$$

Le premier terme est associé aux agrégats déposés directement sur un îlot de taille i^* et le second à la croissance d'îlot de taille i^* par arrivée d'agrégats diffusants avec le coefficient de diffusion D .

Lorsque la densité maximum d'îlot est atteinte ou quand un agrégat a plus de probabilité de rencontrer un îlot que de rencontrer un autre agrégat, les îlots vont passer en phase de croissance et la matière nouvellement déposée va augmenter la surface occupée par l'îlot. Il est possible de définir une zone de capture des agrégats autour de l'îlot en traçant la médiatrice des segments joignant les centres des sites voisins (figure 3.9). Ces zones sont appelées polygones de Voronoï. A la fin de la croissance, en limite de percolation, l'îlot peut occuper la totalité du polygone. La phase de croissance durera jusqu'à la percolation et prendra un temps t_p . A saturation la surface disponible pour chaque îlot vaut $s_i = 1/N_{sat}$. Et à $t_p - \delta t$, il est possible d'écrire [69] :

$$\frac{1}{\tau_{nuc}} \propto \frac{N_{sat}}{t_p} \quad (3.17)$$

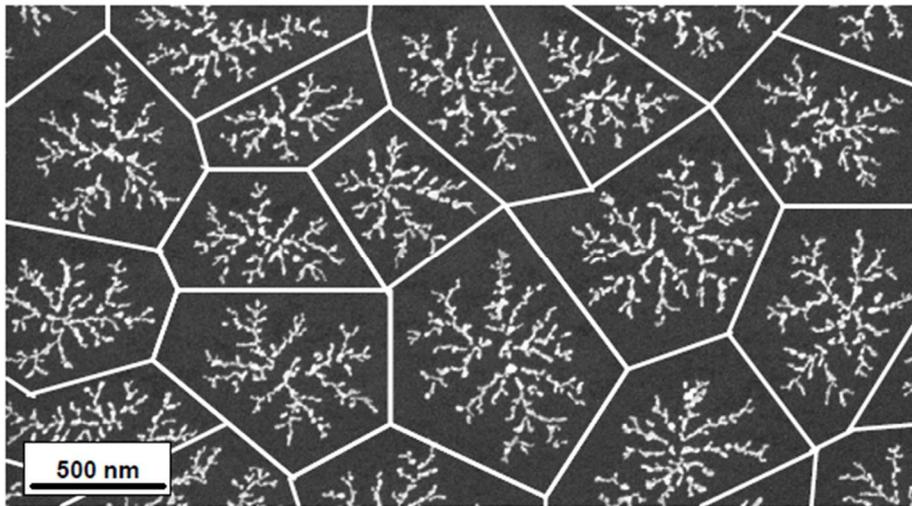


Figure 3.9 : Polygones de Voronoï représentant les zones de capture associées à chaque centre de nucléation (dépôt de 2, 7 MC de Ag_{800} avec $F = 0,6$ MC/min)[35]

La densité d'agrégats en mouvement à la surface provient de la compétition entre la quantité déposée à la surface avec le flux Φ et ceux capturés par les îlots de taille i à la vitesse de $D\rho N_{sat}$. D'où la densité :

$$\rho = \frac{\Phi}{N_{sat}D} \approx \frac{\Phi s_i}{D} \quad (3.18)$$

Dans ce cas, la croissance en volume de l'îlot de taille linéaire R est limitée par la diffusion et vaut :

$$\frac{dR^3}{dt} \propto D\rho \quad (3.19)$$

Et comme tous les agrégats déposés pendant le temps t_p sont répartis sur les différents îlots en fonction de leur taille :

$$R^3 \propto \frac{\Phi t}{N_{sat}} \quad (3.20)$$

Au moment où $t = t_p$ les îlots recouvrent toute la surface, S_i , du substrat qui leur était accessible donc :

$$R^2 \propto S_i \quad (3.21)$$

Ce qui signifie que, en utilisant les formule 3.17, 3.18 et 3.21 :

$$t_p \propto \frac{N_{sat} S_i^{3/2}}{\Phi} = \frac{1}{\Phi N_{sat}^{1/2}} \quad (3.22)$$

En considérant que le terme de dépôt directe sur les îlots est négligeable et en utilisant les équations (3.15) et (3.16) il est possible d'écrire :

$$\frac{1}{\tau_{nuc}} \propto D \rho^{i^*+1} \quad (3.23)$$

En utilisant l'équation (3.18) cette expression à saturation devient :

$$\frac{1}{\tau_{nuc}} \propto D \left(\frac{\Phi}{DN_{sat}} \right)^{i^*+1} \quad (3.24)$$

Ce qui nous permet de déduire en utilisant (3.17) et (3.22) :

$$N_{sat} \propto \left(\frac{\Phi}{D} \right)^{\frac{2i^*}{2i^*+5}} \quad (3.25)$$

La figure 3.10 montre l'évolution d'agrégats isolés et la densité d'îlots en fonction du temps de dépôt. On peut voir que dans un premier temps, la densité d'agrégats augmente rapidement ainsi que la densité d'îlots grâce à la rencontre de monomères. Le taux de couverture est assez faible, de l'ordre de 0,1%. Puis quand les îlots capturent des agrégats, leur densité diminue comme la probabilité de créer de nouveaux îlots et donc la densité d'îlots augmente de plus en plus lentement. Le régime de saturation est atteint pour un taux de couverture de 15% [57], la coalescence diminuant le nombre d'îlots au-delà de ce taux de couverture. On obtient alors :

$$N_{sat} \propto \left(\frac{\Phi}{D} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.26)$$

Des analyses théoriques de Villain en 1992 et les simulations de type Monte Carlo de Bardotti et al en 1995 donnent une expression plus précise :

$$N_{sat} = 0,53 \left(\frac{\Phi}{D} \right)^{0,36} \quad (3.27)$$

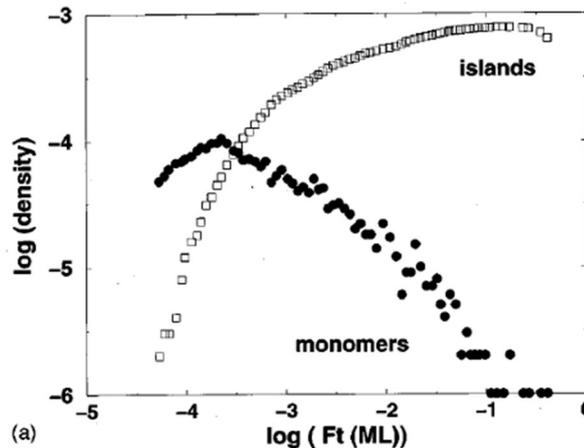


Figure 3.10 : Évolution de la densité d'agrégats (monomère) et des îlots en fonction du temps de dépôt avec $F = \Phi$ [57]

La mesure de N_{sat} en fonction de la taille et du flux permet de caractériser les agrégats et plus précisément leur diffusion et permet d'estimer la taille du germe critique de nucléation.

b. Nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène, quant à elle, se fait sur les défauts. La densité de défauts, égale à c_0 , doit être suffisamment grande pour que les agrégats ait une probabilité de 1 de nucléer sur les défauts. Dans ce cas, le régime de saturation est atteint lorsqu'il y a autant d'agrégats déposés que de défauts et que ces mêmes agrégats aient eu le temps de les atteindre. Dans ce cas [69]:

$$N_{sat} = c_0 \quad (3.28)$$

La densité d'agrégats en mouvement vaut cette fois d'après (3.18) :

$$\rho = \frac{\Phi}{c_0 D} \quad (3.29)$$

et le temps de saturation est estimé par le temps caractéristique pour l'occupation de tous les défauts :

$$t_{sat} \propto \frac{c_0}{\Phi} + \frac{1}{c_0 D} \quad (3.30)$$

Une fois la densité d'îlots à saturation atteinte, N_{sat} reste constant jusqu'à la percolation et le rayon moyen d'îlots vaut d'après l'équation 3.20 :

$$R \propto \left(\frac{\Phi t}{c_0}\right)^{1/3} \quad (3.31)$$

Ici, le flux n'influence pas N_{sat} mais uniquement le temps nécessaire pour l'atteindre donc N_{sat} caractérise le substrat et non plus les agrégats. Néanmoins, il faut noter que les agrégats, à la différence des atomes, ne sont pas sensibles à tous les défauts présents sur la surface. Étant plus gros, ils ne ressentent pas les défauts inférieurs à leurs dimensions mais D diminuant avec la taille, le temps de passage des agrégats près des défauts est allongé. De plus, la caractérisation de surface des substrats ne permet pas de définir avec précision c_0 et le temps de piégeage des défauts n'étant pas infini, il est difficile de présupposer de la densité d'îlots à saturation.

c. Nucléation mixte

Il existe une transition entre les deux types de nucléation signifiant que les deux peuvent avoir lieu simultanément et en compétition. D'un point de vue théorique, cette situation n'est pas soluble analytiquement. En cas d'absence de ré-évaporation (température de dépôt suffisamment basse) et lorsque la concentration de défauts c_0 est suffisamment forte, il est possible d'écrire [69]:

$$\frac{d\rho}{dt} \propto \Phi - D\rho(c + N) \quad (3.32)$$

$$\frac{dN}{dt} \propto D\rho(\rho + c) \quad (3.33)$$

$$\frac{dc}{dt} \propto -D\rho c \quad (3.34)$$

Où, c , est la densité de défauts n'ayant pas encore piégé d'agrégats au temps t . Dans ce cas, la densité d'agrégats en mouvement sur la surface provient de la compétition entre le flux (Φ) et la nucléation sur les îlots déjà formés (N) ou les défauts (c). La densité d'îlots augmente au court du temps, grâce à la nucléation homogène (ρ) et hétérogène (c). La densité de défauts libres au cours du temps, diminue avec la nucléation hétérogène. Le nombre d'îlots à saturation résulte donc de la compétition entre les deux taux de nucléation :

$$\text{Homogène : } \frac{1}{\tau_{nuc}} \propto (\Phi + D\rho)N_{i^*} \text{ et Hétérogène : } \frac{1}{\tau_{sat}} = \left[\frac{c_0}{\Phi} + \frac{1}{c_0 D} \right]^{-1}.$$

3.2.2 La morphologie des îlots

Les résultats expérimentaux de dépôts d'agrégats en soft landing montrent différentes morphologies d'îlots et suggèrent la possibilité de contrôler ces structures pendant leur croissance. Deux grands types de structures ressortent de ses expériences : les structures ramifiées, aussi appelées dendritiques ou fractales, et les structures compactes. [57], [71], [72]

Ces structures ne sont pas expliquées par le modèle simple utilisé précédemment. Il faut un modèle qui prend en compte la vitesse des agrégats mais aussi la dynamique de coalescence. Le modèle choisi fait apparaître une compétition entre deux temps caractéristiques [57], [66], [67], [71], [72] :

- le temps de coalescence τ_{col} : c'est le temps nécessaire pour que deux agrégats ou pour qu'un îlot et un agrégat, coalescent complètement. Ce temps dépend de l'interaction entre agrégats, de leur nature, de leur taille et de la température de dépôt.
- l'intervalle de temps entre l'arrivée successive de deux agrégats sur la même cible Δt ($= \tau_{diff} + \tau_{dep}$). Il dépend du flux, de la température du dépôt, de la taille des agrégats et de la nature du substrat et donc de l'interaction agrégats substrat.

Les paramètres importants pour contrôler la morphologie des structures sont donc le flux, la taille et la nature des agrégats, la température et la nature du substrat.

Comme dit précédemment, quand deux agrégats se rencontrent, ils forment un îlot. Cet îlot ou la rencontre d'un agrégat et d'un îlot est, dans un premier temps, d'une forme non compacte qui n'est pas en équilibre thermodynamique. Cette structure va tendre à se relaxer vers une forme d'équilibre. Pendant le temps de relaxation, un îlot peut capturer un autre agrégat (figure 3.11) [57], [70], [72]:

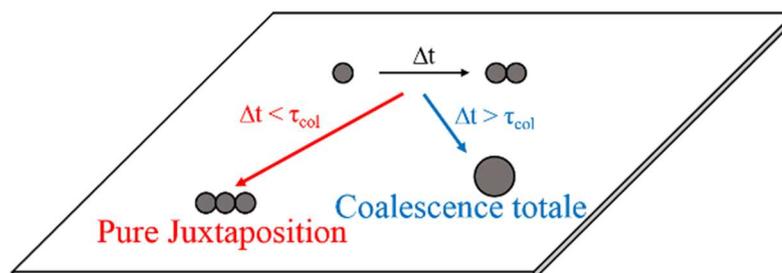


Figure 3.11 : Interaction possible entre deux agrégats en contact sur une surface

- si $\Delta t > \tau_{col}$ alors la structure aura le temps de relaxer et de devenir compacte avant l'arrivée d'un autre agrégat. La relaxation se fera par coalescence complète et les îlots seront tridimensionnels et compacts.
- si $\Delta t < \tau_{col}$ alors la structure n'aura pas le temps de relaxer et l'îlot aura une forme ramifiée. On parle de dépôt en juxtaposition et les îlots ainsi formés sont généralement des structures bidimensionnelles dendritiques.

Bien sûr, tous les cas intermédiaires de coalescences partielles sont possibles.

La cinétique de coalescence et de relaxation d'agrégats en contact (détermination précise de τ_{col}) est un problème complexe qui a été discuté dans la littérature à partir de différentes approches théoriques que nous ne décrivons pas ici [57], [71], [72]. Il est, néanmoins, possible d'introduire un modèle empirique simple permettant de rendre compte de la morphologie des structures obtenues par assemblage d'agrégats sur des surfaces. Ce modèle développé par Bréchnac et al. [72] permet d'expliquer le degré de coalescence des nanostructures (total, partiel ou nul) sur la base d'une comparaison entre un temps de coalescence $\tau_{col}(r, R)$, estimé à partir de lois de puissance en fonction de la taille des objets en contact (r et R), et du temps caractéristique Δt , évoqué plus haut, qui contraint l'évolution du système métastable.

Comme dit plus haut, τ_{col} dépend de la température de l'échantillon et donc de celle de l'îlot ainsi que de la taille des agrégats et des îlots rencontrés. Si la température est suffisamment basse par rapport à la température de fusion, le mécanisme dominant pour la coalescence est la diffusion de surface des atomes de l'agrégat sur l'îlot. Les atomes de l'agrégat vont aller d'une région de haute courbure, où ils ont peu de voisins, vers une région de plus faible courbure et donc plus stable.

Si le système a suffisamment de temps pour évoluer, il tendra vers une forme d'équilibre sphérique comme illustré en figure 3.12.

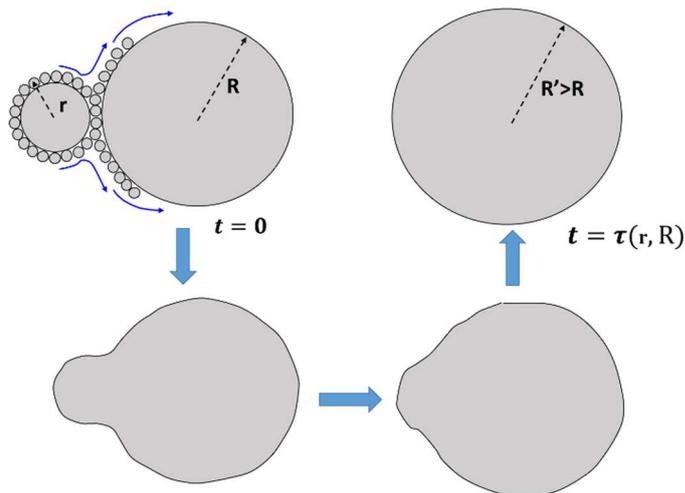


Figure 3.12 : Processus schématisé de coalescence après contact entre un agrégat sphérique (rayon r) sur un agrégat plus gros de rayon R . Les atomes de surface diffusent afin de réduire la courbure locale de la structure dans la zone de contact. La sphérisation est complète au bout d'un temps noté $\tau(r, R)$.

Lorsque deux agrégats sphériques en contact ont la même taille (rayon r), les théories macroscopiques de frittage, impliquant des processus de diffusion atomique de surface, prédisent un temps de coalescence variant comme [73]:

$$\tau_{col}(r, r) \propto r^4 \quad (3.35)$$

Lorsque un agrégat de très petite taille (r), contenant essentiellement des atomes de surface plus faiblement liés, est en contact avec un agrégat de plus grosse taille (îlot sphérique de rayon R), le temps de coalescence sera contrôlé par le temps de diffusion de ces atomes sur la surface de l'îlot et variera comme $\tau_{col}(r \ll R) \propto R^2$.

De manière plus générale, la vitesse de coalescence des objets en contact sera d'autant plus lente, que le rapport de leur proportion d'atomes de surface au regard de leur proportion d'atomes de volume, sera faible. Le temps de coalescence d'un agrégat de rayon r sur un îlot de rayon R avec $r < R$ sera empiriquement donné par une loi de puissance du type [72]:

$$\tau_{col}(r, r) = f(r)R^\alpha \quad (3.36)$$

avec f une fonction croissante de r et α un exposant de l'ordre de 2.

La figure 3.13 montre la variation schématique du temps de coalescence en fonction des tailles d'îlots (R) et d'agrégats incidents (r). La courbe en pointillés représente la variation de τ_{col} pour deux agrégats de même taille r en fonction de r (3.35). La courbe pleine représente l'évolution τ_{col} pour un agrégat de taille r et un îlot de taille R en fonction de la taille de l'îlot (3.36). Le temps de coalescence augmente quand la taille de l'agrégat augmente et de même lorsque la taille de l'îlot augmente.

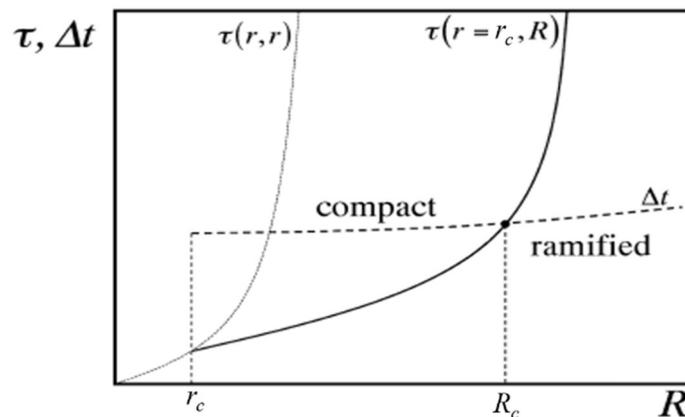


Figure 3.13 : Compétition entre le temps de coalescence et le temps de dépôt de nouveaux agrégats en fonction de la taille des îlots et des agrégats incidents [72]

La figure 3.13 montre également la variation de Δt défini plus haut (temps entre 2 collisions liantes) en fonction de R pour un r donné. Δt reste quasiment constant avec R puisqu'il dépend principalement du flux d'agrégats.

Dans cette figure, R_c représente donc la taille maximum de l'îlot avec lequel un agrégat incident de rayon r_c aura pu complètement coalescer avant l'arrivée d'un autre agrégat. Il est défini par $\Delta t = \tau_{col}(r_c, R_c)$. Si $R < R_c$, on aura une coalescence complète, sinon elle sera partielle comme on le verra plus loin. Cela met en évidence que c'est la compétition

entre ces deux temps caractéristiques (Δt et $\tau_{col}(r, r)$) qui va déterminer la forme de la structure. [57], [71], [72]

A partir de ce modèle, nous pouvons donc présenter 3 situations rencontrées expérimentalement dans la formation des nanostructures : absence de coalescence et pure juxtaposition, , ramification et coalescence partielle ou coalescence totale

a. Juxtaposition pure

D'après le modèle précédent, la juxtaposition pure sans coalescence se rencontre quand le temps de collision Δt se trouve être plus rapide que le temps minimum nécessaire à deux agrégats incidents (rayon r_c) pour pouvoir coalescer entre eux. Cela correspond à la situation illustrée dans la figure 3.14.

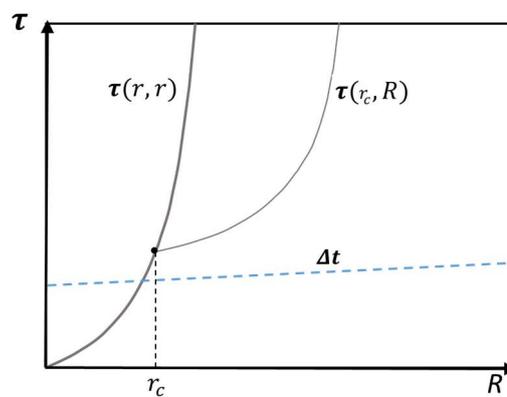


Figure 3.14: Comparaison entre le temps de coalescence et le temps caractéristique entre deux collisions liantes correspondant au cas où se produira une pure juxtaposition sans coalescence possible.

La signature d'un dépôt par juxtaposition est une morphologie ramifiée dont les bras sont de la taille des agrégats incidents comme il est possible de le voir sur les dépôts d'agrégats Sb_n sur HOPG de Yoon et al [72], Bardotti et al [61] ou encore Bréchnignac et al [71]. La structure ramifiée est caractérisée par sa taille globale étendue L , aussi appelée rayon de giration R_g , sa largeur de bras (ou branche) ξ (figures 3.15) et sa dimension fractale D_f . La dimension fractale mesure la répartition de matière au sein de l'îlot et représente son degré de ramification. La largeur typique de bras $\langle \xi \rangle$ dépend de la taille des agrégats incidents et plus précisément du nombre d'atomes $\langle n \rangle$ contenus dans l'agrégat ou encore de son diamètre $d_{inc} = \langle 2r \rangle$. L , quant à lui, dépend du nombre d'agrégats composant l'îlot, suivant une loi de puissance [57], [61], [71], [72], [74], [75] :

$$n = L^{D_f} \quad (3.37)$$

Il existe une méthode expérimentale pour déterminer la dimension fractale ainsi que la largeur de bras qui sera détaillée plus loin.

Cette croissance ramifiée implique que la diffusion de bord est suffisamment lente par rapport à la diffusion de surface des agrégats. La vitesse de croissance n'est pas la même pour tout l'îlot. Il est plus simple pour les agrégats mobiles d'atteindre le bout des branches que le cœur de l'îlot, ce qui induit la structure ramifiée. La longueur périphérique effective

P accessible aux agrégats est donc la somme des longueurs locales des bouts de branches en dehors de l'îlot.

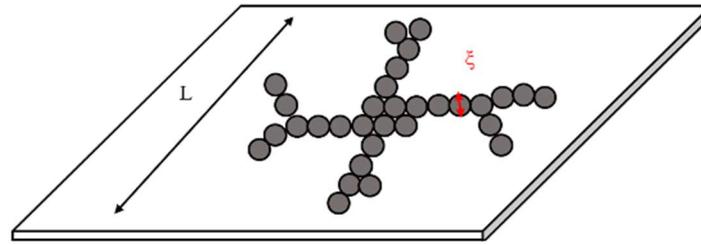


Figure 3.15 : Paramètres caractéristiques d'un îlot ramifié

Cette longueur est donnée par $\frac{dS}{dL} = P$, où S est l'aire du substrat occupé par un îlot de dimension fractale D_f est [71], [72]:

$$S = \frac{\pi \xi^2}{4} \left(\frac{L}{\xi}\right)^{D_f} \quad (3.38)$$

La condition aux limites de cette aire est obtenue pour la forme circulaire dont $D_f = 2$:

$$S = \frac{\pi L^2}{4} \quad (3.39)$$

i. Détermination de la dimension fractale

Pour déterminer, le rayon de giration, la dimension fractale des structure ramifiées de façon expérimentale ainsi que la largeur de bras, il suffit d'utiliser des images faites au microscope électronique à balayage. Les faibles grossissements permettront de déterminer le rayon de giration et les images de plus grandes résolutions permettront, quant à elles, de déterminer la largeur de bras et la dimension fractale.

Pour mesurer la largeur des branches, la méthode utilisée est celle du comptage de boîtes (box-counting). Utilisons le modèle de la fractale de Vicsek formée de A carrés de côté ξ représenté en figure 3.16 [4], [76]–[78].

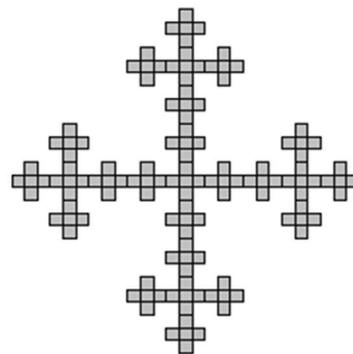


Figure 3.16 : Fractale de Vicsek composée de A carrés de côté ξ [35]

La surface exacte de cette fractale S et son périmètre P s'écrivent [79]:

$$S = A\xi^2 \quad (3.40)$$

$$P = 2(A + 1)\xi \quad (3.41)$$

Ce qui amène :

$$\frac{\mathcal{S}}{P} = \frac{A}{2(A+1)} \xi \quad (3.42)$$

Les fractales étant constituées d'un grand nombre de particules alors [77] :

$$\frac{\mathcal{S}}{P} \approx \frac{\xi}{2} \quad (3.43)$$

En mesurant \mathcal{S} et P , il est possible de déterminer ξ . Pour une fractale réelle, il faut passer par un traitement d'image. Le principe est illustré figure 3.17. La première étape est un seuillage afin d'obtenir une image binaire. La structure est ensuite identifiée et les pixels de surface et de périmètre, la composant, sont dénombrés. Tous les pixels blancs contribuent à la surface et chaque pixel blanc avec, au moins, 8 voisins noirs est considéré comme un pixel du périmètre. Cette méthode entraîne une légère surestimation du périmètre venant de la forme carrée des pixels qui sont comptabilisés. Cette légère surestimation est complètement lissée par moyenne sur plusieurs structures.

La dimension fractale, quant à elle, est déterminée grâce à la méthode des carrés concentriques. La dimension fractale est généralement définie comme [4], [35], [76] :

$$D_f = \lim_{\ell \rightarrow 0} \frac{\ln(N(\ell))}{\ln \frac{1}{\ell}} \quad (3.44)$$

Où $N(\ell)$ est le nombre de bras similaires de taille linéaire ℓ nécessaires pour recouvrir toute la structure.

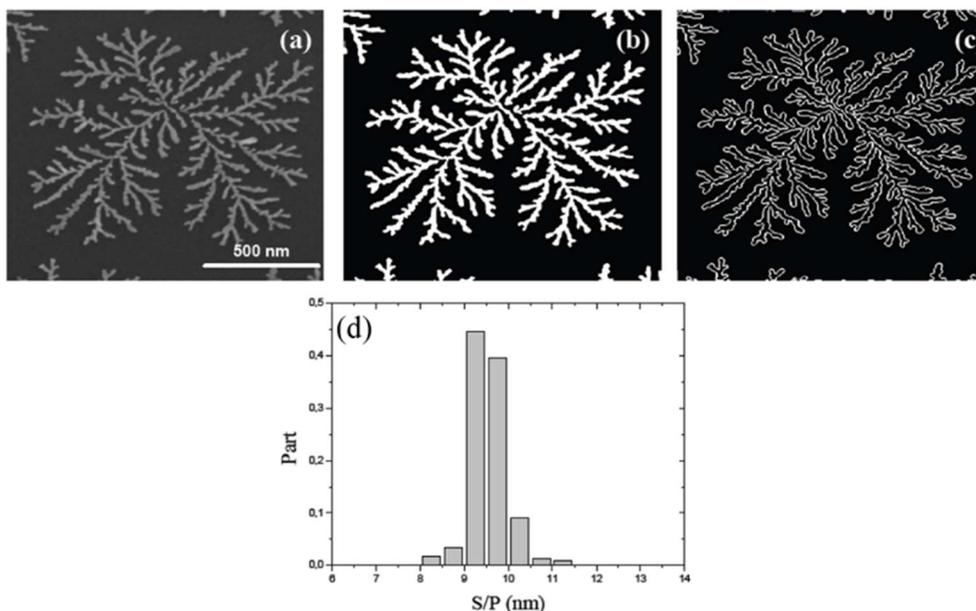


Figure 3.17 : Détermination de la largeur des bras fractals. (a, b, c) : méthode de dépouillement des images : (a) image MEB d'une fractale d'argent expérimentale, (b) seuillage de (a) : les pixels blancs sont dénombrés comme pixels de surface (\mathcal{S}), (c) détection des contours : les pixels blancs sont comptés pour la mesure du périmètre (P). (d) : histogramme de \mathcal{S}/P obtenu pour une collection de fractales d'où une largeur moyenne des ramifications : $\xi = 19 \pm 1$ nm. [35]

La dimension fractale généralement obtenue expérimentalement, est de l'ordre de $D_f \approx 1,7$.

b. Juxtaposition et coalescence partielle

En 1999, Yoon et al [72] a ont montré que Sb_n déposé sur HOPG avait une forme dendritique dont la largeur de bras était plus large que la taille des agrégats incidents. Il a été mis en évidence, aussi bien dans les travaux de Bardotti et al [62], [80], que ceux de Yoon et al [72] et Bréchnignac et al [71] que la morphologie de telles structures pouvaient dépendre de la taille des agrégats incidents.

Les agrégats Sb_4 , qui sont de petits agrégats, forment des structures compactes sur HOPG alors que Sb_{500} déposés sur HOPG forment des structures ramifiées (figure 3.18). Il y a donc une transition de morphologie de compacte à ramifiée en fonction de la taille.

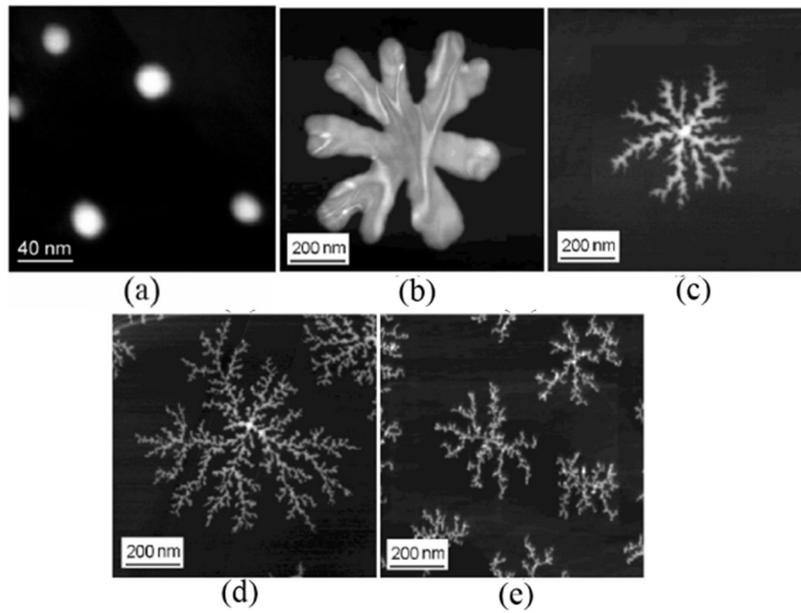


Figure 3.18 : Image MEB d'îlots d'antimoine sur HOPG pour différentes tailles d'agrégats incidents (a) $n = 4$ [72], (b) $n = 90$, (c) $n = 150$, (d) $n = 500$ et (e) $n = 1400$ [71]

Ce phénomène indique que les îlots ramifiés ont localement une relaxation similaire à celles des îlots compacts qui peut être interprétée sur la base du modèle phénoménologique développé auparavant (figure 3.13) à la condition de remplacer le rayon R par le rayon local \mathcal{R} qui est l'inverse de la courbure locale des nanostructures. A partir d'agrégats incidents de taille r_c , des îlots vont croître de manière compacte jusqu'à une taille $R = R_c$ définie par $\Delta t = \tau_{col}(r_c, R_c)$. Une fois cette taille atteinte, les agrégats suivants vont venir s'attacher à l'îlot sans le faire grossir mais se regrouperont en un autre îlot de taille limite R_c attaché au premier. La structure croîtra donc de manière ramifiée avec des protubérances possédant un rayon de courbure \mathcal{R}_c proche de R_c , ou encore des bras de largeur ξ :

$$\xi = 2R_c \quad (3.45)$$

Comme Δt varie peu avec R , alors $\mathcal{R}_c \approx R_c$ et $2R_c$ est le diamètre critique auquel la transition morphologique à lieu.

Par conséquent, on comprend que la limite de coalescence partielle dépendra de la taille des agrégats incidents comme illustrée dans la figure 3.19. Cela explique par exemple que, dans la figure 3.18, pour $\langle n \rangle = 90$, la largeur de bras $\langle \xi \rangle = 20$ nm alors que pour $\langle n \rangle = 2000$, la largeur des bras est de l'ordre du diamètre des agrégats incidents. Donc la largeur de bras $\langle \xi \rangle$, tout comme le diamètre typique $\langle 2R \rangle$ des îlots compacts, ou encore le nombre critique d'agrégats p_c , dépendront de la taille des agrégats incidents. [57], [71], [72]

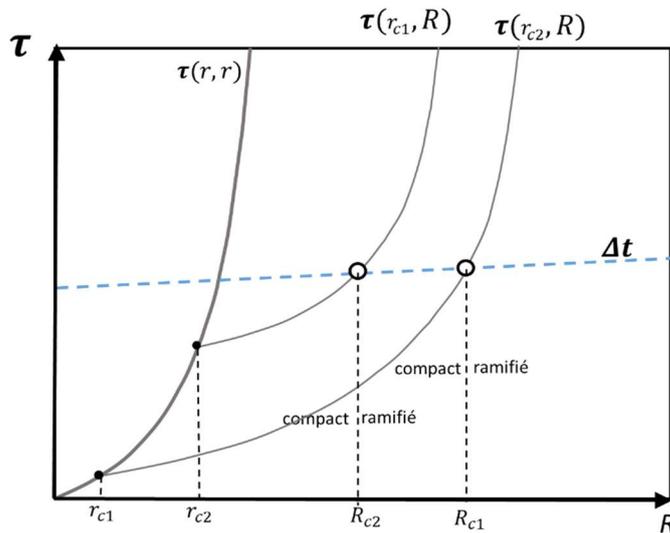


Figure 3.19: Détermination graphique des diamètres de transition morphologique pour deux tailles d'agrégats incidents. L'évolution lente du temps entre deux attachements Δt est choisie arbitrairement identique pour les deux tailles, sans conséquence sur l'interprétation phénoménologique. Si $r_{c1} < r_{c2}$ alors $R_{c1} > R_{c2}$.

A partir du rayon critique $R = R_c$ auquel se fait la transition morphologique, on peut déduire un nombre critique d'agrégats p_c . Quand l'îlot est plus petit que la taille critique, $R < R_c$ et $p < p_c$, $\tau_{col} < \Delta t$ alors l'îlot est compact. Et inversement, quand l'îlot est plus grand que la taille critique, $R > R_c$ et $p > p_c$, $\tau_{col} > \Delta t$ alors l'îlot est ramifié.

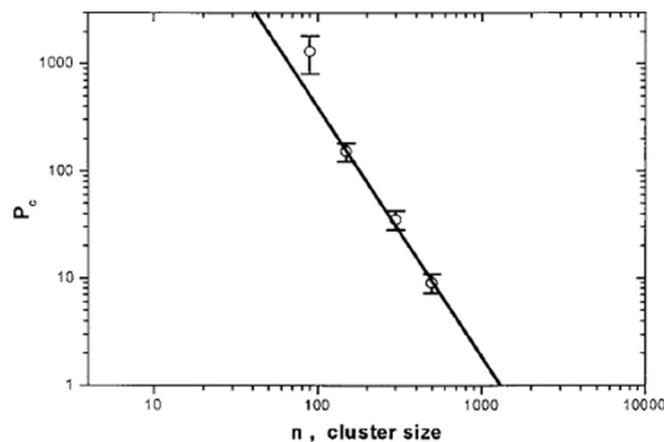


Figure 3.20 : Graphe log-log du nombre critique d'agrégats P_c pour la transition de morphologie compacte-ramifiée en fonction de la taille des agrégats incidents.[71]

La figure 3.20 montre le nombre d'agrégats critiques p_c pour la transition en fonction de la taille de l'agrégat n . Il est possible de voir que $p_c(n)$ et donc $R_c(n)$, augmente quand n diminue. L'extrapolation directe de $p_c = 1$ et donc $\ln(p_c) = 0$ donne la taille d'agrégat n_c au-delà de laquelle l'îlot va croître grâce à la juxtaposition pure, c'est-à-dire uniquement par agrégation limitée par la diffusion. [71], [72]

Comme cela se voit sur la figure 3.18, la distinction entre la coalescence et la juxtaposition est facilement faite. Il suffit de comparer la taille des îlots à celle des agrégats.

En 2001, Bréchnignac et al [71] ont montré qu'il était possible de contrôler la morphologie des îlots en déposant successivement des tailles différentes d'agrégats. La figure 3.21 montre des dépôts d'antimoine de tailles $\langle n \rangle = 90$ et $\langle n \rangle = 500$ ainsi que les morphologies obtenues en les déposant séquentiellement l'une après l'autre. La cinétique de croissance est changée par le changement de taille d'agrégats pendant le dépôt. Les îlots polymorphiques sont gouvernés par un comportement de mouillage libre des agrégats sur les îlots.

Nous trouvons, dans ce chapitre, la présentation physique des dépôts, nécessaire à la lecture des parties suivantes. En effet, la compréhension de la diffusion, de la nucléation et de la croissance, et des mécanismes inhérents à ces systèmes, est nécessaire pour pouvoir étudier le comportement de sonde que peuvent avoir les agrégats présentés dans la deuxième partie ainsi que leur vieillissement dans la dernière partie.

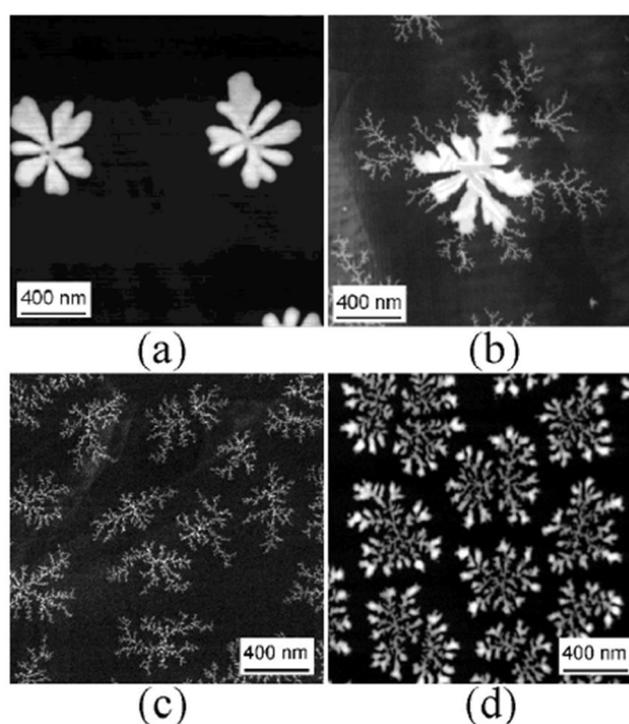


Figure 3.21 : Images MEB de quatre films après des dépôts séquentiels de différentes tailles d'agrégats Sb_n . (a) $n = 90$, (b) $n = 90$ suivis de $n = 500$, (c) $n = 500$ et (d) $n = 500$ suivis de $n = 90$. L'image (b) montre que l'addition de Sb_{500} forme des dendrites sans affecter le corps de l'îlot déjà formé et sur l'image (d), l'addition de Sb_{90} perturbe le corps de la fractale déjà formée. [71], [72]

c. Coalescence totale

En déposant des agrégats de Sb_n sur du carbone amorphe, Yoon et al, ont montré en 1999 [72] que la signature du mécanisme de coalescence était la formation systématique d'îlots compacts plus grands que les agrégats incidents. Les structures compactes de ce type sont caractérisées par leur forme sphérique de rayon R et leur périmètre $P = 2\pi R$. [57], [71], [72] La figure 3.22 illustre l'évolution de la taille des îlots en fonction de celle des agrégats incidents en relation avec les images de microscopie des dépôts correspondants.

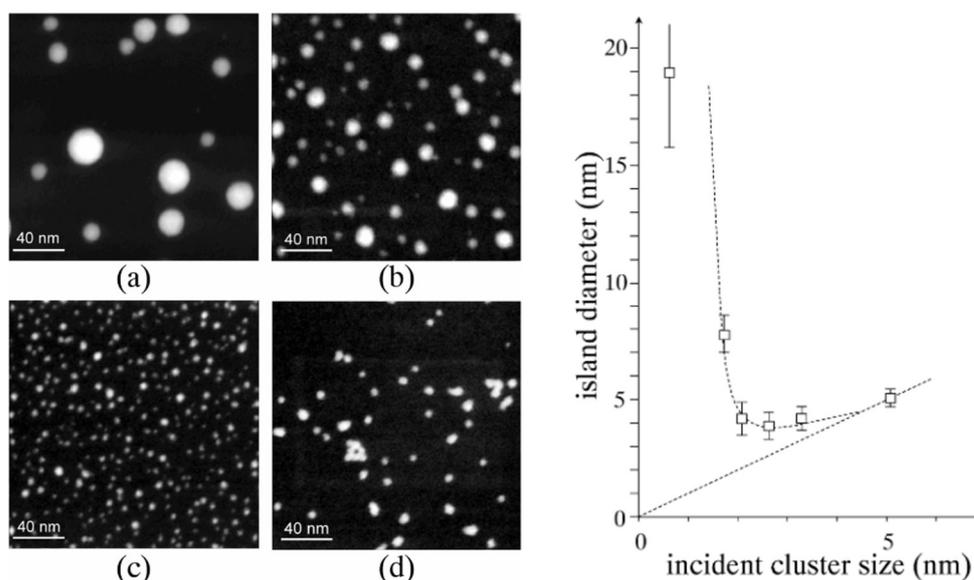


Figure 3.22 : A gauche : Image METB d'îlots de Sb déposés sur un substrat de carbone amorphe pour différentes tailles d'agrégats incidents : (a) $\langle n \rangle = 4$, (b) $\langle n \rangle = 90$, (c) $\langle n \rangle = 150$, and (d) $\langle n \rangle = 2200$. A droite : Évolution de taille d'îlots d'antimoine sur du graphite en fonction du diamètre moyen des agrégats incidents pour un taux de couverture donné de 0,5 MC. [72]

On voit que pour des agrégats de taille inférieure à une taille critique ($r_c \approx 2.5\text{nm}$), la taille des objets coalescés augmente quand la taille des agrégats incidents diminue alors qu'au-delà de cette taille, il n'y a pas de croissance et les îlots ont la même taille que les agrégats incidents (Figure 3.22 droite).

Interpréter l'obtention de telles morphologies de forme compacte, en l'absence d'un début de ramification n'est pas immédiat dans le cadre du modèle phénoménologique précédent. En comparaison avec le cas du graphite HOPG, la situation est rendue ici plus compliquée par la présence d'une grande densité de défauts sur la surface du carbone amorphe. Ces défauts agissent d'une part comme des centres de nucléation hétérogène en induisant la formation d'une plus grande densité d'îlots, de taille par conséquent limitée, pour un dépôt de matière équivalent. D'autre part ces défauts vont influencer sur les coefficients de diffusion des agrégats et leur dépendance avec la taille, de manière plus sélective.

La présence de défauts sera ressentie d'autant plus fortement que la taille des agrégats déposées sera grande [81]. Les petits agrégats seront donc plus mobiles que les plus gros et pourront se regrouper en plus gros îlots avec une densité surfacique plus faible (figure 3.22 gauche). Le temps caractéristique Δt augmentera donc fortement avec la taille. Les agrégats de taille supérieure à $r_c \approx 2.5\text{nm}$ auront une mobilité négligeable et ne pourront

pas se rencontrer et coalescer. Les images montrent des distributions de particules qui conservent la taille initiale et qui présentent une grande densité de surface.

Les agrégats de taille inférieure à r_c vont commencer à pouvoir se rencontrer et coalescer. Leur temps caractéristique de coalescence sera toujours plus rapide que le temps entre deux collisions successives Δt ce qui permettra de générer des formes compactes. Cependant, le nombre de particules composant les îlots va dépendre de la densité de ces derniers et de la quantité de particules déposées. Ce nombre est ici insuffisant pour dépasser la taille critique des îlots au-delà de laquelle la ramification pourrait se manifester (figure 3.13). Cela explique aussi pourquoi la taille des îlots augmente quand la taille des agrégats incidents diminue (plus grande mobilité et plus faible densité d'îlots).

Nous avons donc, dans ce chapitre, présenté la physique des dépôts et les notions nécessaires à la lecture des parties suivantes. En effet, la compréhension de la diffusion, de la nucléation et de la croissance, et des mécanismes inhérents à ces systèmes, est indispensable pour pouvoir étudier le comportement de sonde que peuvent avoir les agrégats présentés dans la deuxième partie ainsi que leur vieillissement dans la dernière partie.

Partie 2 : Agrégats, sondes d'états de surface

Nous allons dans cette partie, illustrer le rôle de sonde que peuvent avoir les agrégats pour visualiser les défauts et les états de surface des substrats de dépôts. En effet, la densité des îlots, la morphologie des nanostructures obtenues, leur position, ... dépendent de l'interaction entre les agrégats déposés et la surface. On peut donc inverser le point de vue, et faire de l'analyse des dépôts, une mesure plus ou moins directe de l'interaction et donc de l'état de surface.

Chapitre 4 : Les substrats carbonés et leurs défauts

En effet, les surfaces carbonées, que ce soit le graphite, le graphène ou les nanotubes de carbone, peuvent présenter différents types de défauts. La nature, la localisation et les dimensions de ces défauts, sur matériaux carbonés, sont très variables. Ils sont très bien répertoriés et de nombreux calculs théoriques ont été menés. Ceci a bien évidemment motivé notre choix, de démontrer cela sur des matériaux carbonés. Ces défauts apparaissent lors de la synthèse de ces surfaces ou sont dus à des éléments extérieurs. Certaines applications, comme en électronique par exemple, nécessitent des surfaces quasi-parfaites, ou à minima, avec le moins d'imperfections possibles. D'autres applications peuvent, quant à elles, accepter des défauts et voir même leur rendement en être amélioré comme il est possible de l'observer pour certains capteurs [82]. Il est donc très utile de pouvoir détecter la présence de défauts et d'en déterminer la nature en fonction de l'utilisation souhaitée pour une surface donnée. En cela, la spécificité des agrégats permet d'en faire d'excellentes sondes. Leur taille étant contrôlable, il peut être possible d'étalonner le type de défauts à détecter. Il est possible de choisir d'ignorer certains défauts qui seraient plus petits ou beaucoup plus gros que les agrégats déposés. Les agrégats vont ainsi pouvoir, par nucléation hétérogène, marquer des défauts de même ordre de grandeur de taille. Permettant ainsi d'exclure les défauts plus petits ou beaucoup plus gros. Pour pouvoir appréhender cela, il est nécessaire, dans un premier temps, de définir les différentes surfaces et les différents défauts existants pour, ensuite, pouvoir les marquer avec des agrégats.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps, présenter les surfaces carbonées utilisées, discuter de leur structure idéale, de leurs différents modes de synthèse et faire un inventaire des défauts qui peuvent être rencontrés. La littérature est foisonnante, concernant cela, l'occasion nous est donnée, ici, de faire un travail de synthèse avec un regard spécifiquement porté sur les défauts. Les propriétés de ces structures sont évoquées, lorsqu'elles ont un impact sur la nature et la densité des défauts, ou lorsque ces propriétés sont modifiées par la présence de défauts. Une attention toute particulière a été portée à la synthèse du graphène. En effet, un des objectifs premiers de ce travail de thèse, qui a été malheureusement compliqué par les différents déménagements, travaux et pannes qu'a connu le dispositif expérimental, était de synthétiser le graphène et d'utiliser la caractérisation de sa surface par ces sondes, comme outil d'optimisation.

De même, au laboratoire Aimé Cotton, les agrégats déposés sur substrats et notamment sur substrat de graphite, ont beaucoup été étudiés, notamment pour décrire et comprendre les mécanismes de diffusion, de nucléation, de croissance, de stabilité et/ou de relaxation. Nous saisissons, également l'occasion, ici, de revisiter certains résultats, sous ce nouvel angle, qui consiste à considérer l'agrégat, non plus comme brique élémentaire de construction,

mais comme sonde, marqueur révélateur, à travers l'interaction agrégat-surface, de la nature et de l'état de la surface.

Nous allons dans un premier temps décrire les différents substrats de matière carbonée, que nous avons utilisé et lister les principaux défauts, que l'on peut rencontrer.

4.1. Graphite HOPG

Le graphite est un support intéressant pour le dépôt d'agrégats métalliques puisqu'il est d'une part, chimiquement inerte, et d'autre part, peu coûteux et abondant. Les applications du graphite en tant que substrat sont nombreuses comme support pour la catalyse en milieu aqueux, par exemple, ou dans les filtres à particules [83], [84].

1.4.1. Structure et synthèse

Le graphite est un ensemble de feuillets de carbone plans, empilés de façon parallèle. Les plans parallèles à la surface sont appelés plans basaux et ceux perpendiculaires à la surface sont les plans de bords, comme illustré sur la figure 4.1. Chaque atome de carbone dans un plan basal est lié à trois voisins par des liaisons covalentes hybridées sp^2 tandis que les liaisons inter-plans basaux sont des liaisons faibles de type Van der Waals.

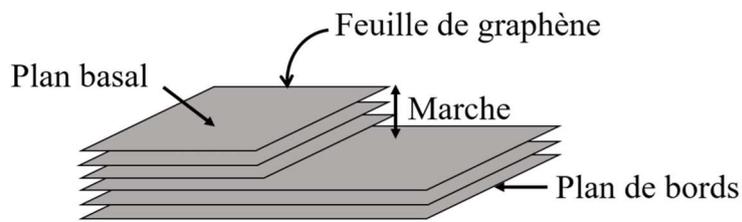


Figure 4.1 : Schéma d'un échantillon de graphite de 6 feuillets et une marche

Chaque feuillet est une feuille de graphène ayant une structure hexagonale en nid d'abeilles comme le montre la figure 4.2, à gauche. Les plans basaux sont empilés suivant la séquence ABAB, chaque plan A est décalé par rapport au plan voisin B. Le centre de chaque hexagone A est au-dessus d'un atome B. Pour chaque plan, il existe deux sous réseaux de sites non équivalents (figure 4.2, à droite). Les sites α dont les atomes ont un voisin direct dans le plan sous-jacent et les sites β dont les atomes n'ont pas de voisin direct avec le plan sous-jacent. Il existe deux types de graphite : naturel ou synthétique d'élaboration industrielle par pyrolyse de substances organiques. Le Graphite Pyrolytique Hautement Orienté (en anglais : Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) est une des formes synthétiques possibles, avec à la fois, la plus haute pureté et la meilleure qualité structurale. Les plans basaux de HOPG sont polycristallins. Ils possèdent plusieurs grains avec différentes orientations les uns par rapport aux autres. La surface est donc composée de terrasses de quelques micromètres carrés, délimitées par des marches mono ou multiplans.

Le HOPG est synthétisé à partir du graphite pyrolytique à haute température et à haute pression, en évitant au maximum les impuretés. La qualité du HOPG est caractérisée par diffraction aux rayons X. Cette technique d'analyse permet de mesurer la désorientation de mosaïque (mosaic spread), c'est à dire la désorientation des différents plans cristallins les uns par rapport aux autres, ainsi que la taille des grains et des cristallites. La plus grande qualité obtenue ayant une très petite désorientation de $0,4^\circ \pm 0,1^\circ$ et une grande largeur de

grain, supérieur à 3 microns, tandis que la plus basse qualité a une désorientation de $3,5^\circ \pm 1,5^\circ$ et des petits grains de 30 à 40nm [67], [83]–[85].

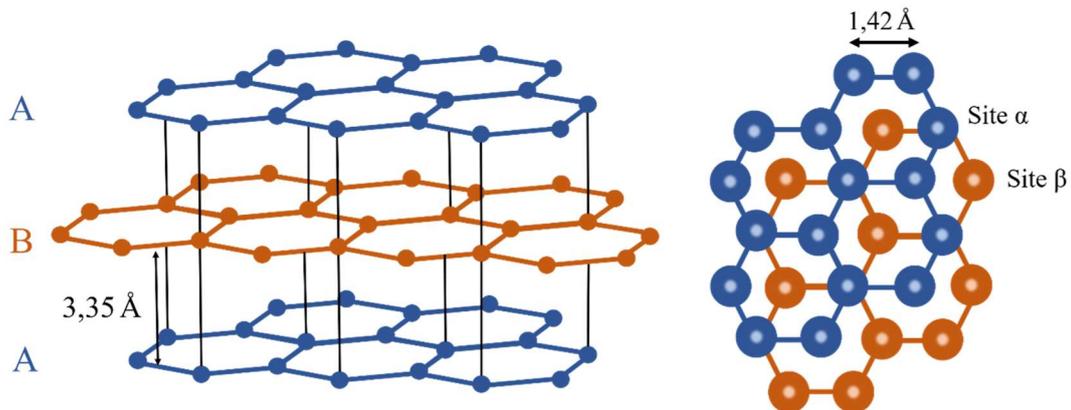


Figure 4.2 : Structure cristalllographique du graphite

1.4.2. Défauts

Bien que toutes les précautions soient prises par les fabricants, il leur est impossible d'éviter la présence de défauts. Comme cela a été vu précédemment, la densité de défauts sur la terrasse influence les propriétés de mobilité et de nucléation des agrégats.

Il existe deux grands types de défauts sur les substrats d'HOPG, qui sont les défauts structuraux longue distance, comme les marches, et les défauts ponctuels localisés, comme les trous.

a. Défauts structuraux

Ces défauts peuvent se créer à la synthèse, lors du clivage ou du fait des sondes d'analyse comme celles de l'AFM qui peuvent aussi les déplacer.

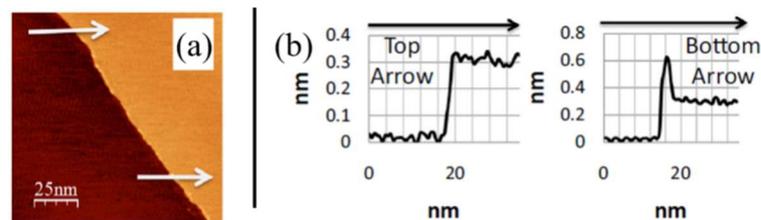


Figure 4.3 : Image AFM d'une marche sur une surface propre de graphite HOPG (a) et son profil associé (b) [83]

Les défauts structuraux peuvent être des marches délimitant les terrasses, comme présentées en figure 4.3. Elles présentent une différence de hauteur par rapport aux terrasses qu'elles délimitent. Leur densité sur l'échantillon final n'est pas négligeable devant le libre parcours moyen des agrégats. Les joints de grains (figure 4.4), sont différents des marches puisqu'ils ne présentent pas de différence de hauteur et ne sont donc pas visibles sur les profils AFM.

Les tailles et les orientations des grains varient les uns par rapport aux autres et il reste difficile de les définir par les méthodes d'analyses classiques. C'est souvent sous les limites de résolution spatiale d'analyses cristalllographiques comme la diffraction X, par exemple.

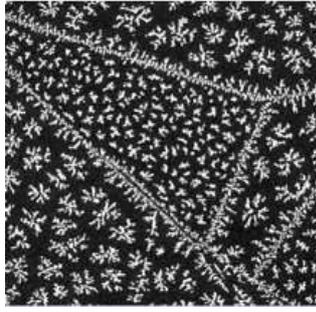


Figure 4.4 : (a) Image MEB d'un joint de grains d'HOPG décoré par des agrégats d'argent de taille moyenne $\langle n \rangle = 500$ [67]

Le graphite est suffisamment souple pour être courbé, plissé et même enroulé. Sa souplesse lui permet de former des structures 3D comme les plis présentés en figure 4.5 a. Ces derniers peuvent être causés par la dislocation de plusieurs feuilles de graphène pendant le clivage. Ils présentent des courbes convexes et concaves, peuvent avoir des profils très différents (figure 4.5 b) et posséder plusieurs faces (figure 4.5 c). Plus les plis sont larges, plus ils sont facettés.

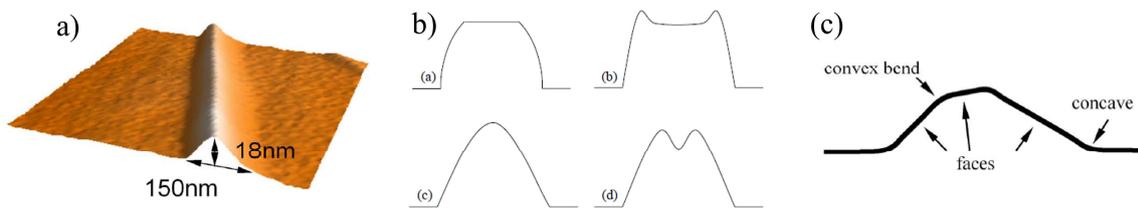


Figure 4.5 : (a) Image AFM d'un pli sur une surface de graphite (b) Schéma de profils de plis sur HOPG [32] (c) Schéma d'un pli à trois faces [83]

Il existe aussi des défauts étendus, résultants de l'effet de contraintes spatiales sur la densité d'états électroniques dans les joints du graphite (figure 4.6). La densité d'état se mesure grâce à la microscopie et spectroscopie à effet tunnel et varie avec le nombre de couches de graphène et leur ordre d'empilement. Les défauts obtenus par variation spatiale de la densité électronique peuvent être des lignes de champs de déformation élastique ou des champs de contrainte périodique. [1], [35], [67], [83], [86]

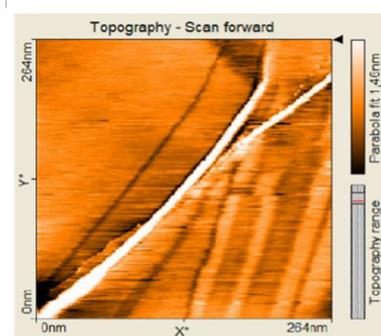


Figure 4.6 : Image STM d'une surface de graphite montrant un joint de grains induisant une déformation élastique de la densité électronique [67]

b. Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels peuvent être, des lacunes d'un seul ou plusieurs atomes, des adsorbats ou des inclusions, comme le montre la figure 4.7. Le maillage du substrat est visible autour de l'inclusion. Ses défauts sont généralement dus à la synthèse du HOPG ou à des contaminations. La densité de ses défauts est comprise entre 1.10^{-8} et $1.10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ ce qui correspond respectivement à 5.10^{-10} et 5.10^{-6} défauts par atome de carbone dans le plan de la surface.

Il n'y a pas de corrélation évidente entre la densité de ces défauts et la qualité du HOPG. Les défauts ponctuels seront détaillés dans la partie portant sur les défauts du graphène, puisque la première couche du graphite peut être assimilée à du graphène multicouches, le graphène pouvant être obtenue en exfoliant du graphite (voir la partie sur la synthèse du graphène). [35], [67], [83]

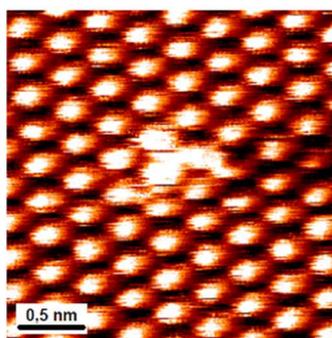


Figure 4.7 : Image STM avec résolution atomique de défaut ponctuel du graphite [71]

c. Contamination et nettoyage

En réalité, le graphite n'est pas complètement inerte. Des études de dépôt d'or, réalisées dans les années 1960 [83], montrent qu'une exposition à l'eau ou/et au solvant de nettoyage influe sur la densité d'agrégat d'or sur la surface de graphite. En 1978, Métois et al. [87] ont étudié la contamination de surface de graphite en fonction des conditions expérimentales, en décorant les défauts avec des atomes d'or. Ils ont montré que le nombre de défauts augmente avec la présence de charges dans le gaz résiduel de l'enceinte. La densité d'ions positifs est proportionnelle à la pression résiduelle dans l'enceinte. Ce gaz résiduel peut être produit par les pompes ioniques signifiant que toute source d'ions doit être retirée du chemin du substrat avant et après le dépôt. Martinez-Martin et al [37] démontrèrent en 2013 que la surface du graphite est un bon piège pour les molécules d'eau et d'hydrocarbure cyclique. Leur adsorption à la surface du graphite modifie ses propriétés mécaniques et chimiques. Le moyen le plus simple pour limiter la présence d'inclusions et d'adsorbats à la surface d'HOPG est de cliver la surface. L'étude de Métois et al compare la qualité de surface clivée à l'air et sous ultravide. Elle prouve qu'il est possible d'obtenir une surface « propre » avec un clivage à l'air, si le graphite est étuvé, sous ultravide, immédiatement après ce clivage, pendant au moins 5h à 450°C. Les travaux de Martinez-Martin valide que la surface du graphite peut être gardée exempte de contaminant, si la température est supérieure à 323K. C'est pour cette raison que nous avons fait le choix de cliver les surfaces d'HOPG, à l'air, juste avant de les étuver dans l'enceinte ultravide durant 72h à 550°C.

4.2. Graphène

Le graphène est un matériau 2D très étudié, ces dernières années, pour ces propriétés particulières. Il a été découvert, en 2004, par Andre Geim and Konstantin Novoselov. Découverte pour laquelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2010. [17], [84], [88], [89]

Le graphène est un feuillet monocouche compacte, composé d'atomes de carbone hybridés sp^2 possédant une grande surface de contact soit une surface pouvant réagir au milieu extérieur (environ $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [84], [89]). Il possède des propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles. Il est considéré comme le matériau connu, le plus fin, le plus flexible et le plus résistant. [10], [88] Il peut être envisagé comme bloc de construction pour de nombreux matériaux graphitiques. Enveloppé sur lui-même, il devient du fullerène 0D ; roulé, c'est un nanotube de carbone 1D ; enfin, empilées sur plusieurs feuilles, il donne du graphite 3D. Ces trois formes sont illustrées sur la figure 4.8 [84], [89]–[91].

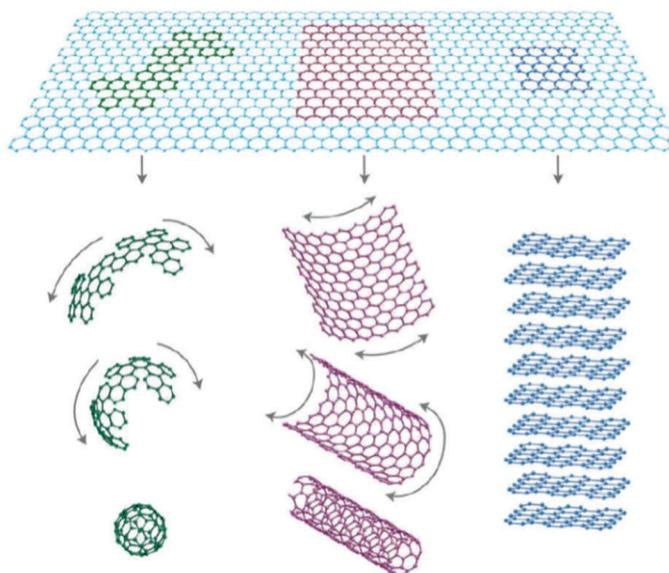


Figure 4.8 : Schéma de construction de matériaux graphitiques à partir du graphène 2D. Il peut être enveloppé en fullerène 0D, roulé en nanotube 1D ou empilé en graphite 3D. [90]

Ses propriétés spécifiques permettent d'envisager un grand nombre d'applications potentielles dans de nombreux domaines comme la nanoélectronique, les batteries, les matériaux composites, la photonique, les cellules photovoltaïques, les capteurs ou encore les biocapteurs. [10], [88], [91], [92]

4.2.1. Structure et propriétés

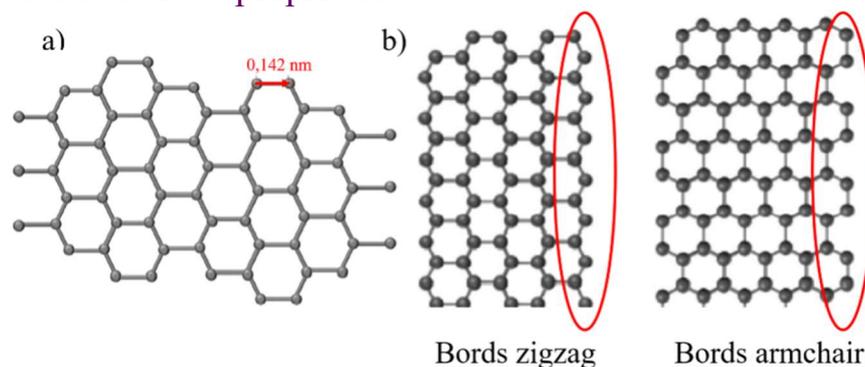


Figure 4.9 : (a) Structure 2D du graphène en nid d'abeille avec la distance interatomique.[89], (b) et structures possibles des bords [90]

Le graphène est composé d'atomes de carbone hybridés sp^2 , organisés en un réseau hexagonal, en nid d'abeille, ressemblant au plan basal du graphite, avec la même distance interatomique (1,42 Å), comme le montre la figure 4.9 a. [89]

La maille élémentaire est composée de deux atomes de carbone avec trois liaisons σ covalentes, planaires, hybridées sp^2 , responsables des propriétés mécaniques et d'une liaison π hors plan, responsable des propriétés électroniques. [17], [84], [91]. Les bords du graphène peuvent avoir deux structures différentes, appelées zigzag (ZZ) ou chaise (« armchair », AC) comme l'illustre la figure 4.9 b [10]. Le graphène peut se présenter en simples couches (GSC), bicouches (GBC) ou en multicouches (GMC). Le nombre de couches a une forte influence sur ses propriétés.

Grâce à sa structure en nid d'abeille et à ses liaisons σ , le GSC est un matériau résistant avec un module de Young de 1 TPa [10], [89], cinq fois plus élevé que celui de l'acier, allant en diminuant avec l'augmentation du nombre de couches (le module de Young du graphène trois couches est de 0,98 TPa [89]). Le graphène a également une excellente stabilité chimique, une bonne conductivité thermique (environ $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [89]) supérieure à celle du cuivre. Il est transparent à la lumière blanche. Pour le GSC, son absorbance est de 2,3%. Elle augmente lorsque le nombre de couches augmente. [10], [88], [89], [91]

L'une des propriétés les plus intéressantes du graphène est une mobilité électronique très élevée, due à sa structure électronique liée aux liaisons π lui permettant une conductivité électrique importante. Le graphène est un semi-conducteur sans gap dont les bandes de conduction et de valence ont une dispersion conique se rejoignant en six points, comme il est possible de le voir, sur la figure 4.10 a.

Le GSC possède donc des propriétés métalliques. La structure de bande dépend du nombre de couches et de leur séquence d'empilement (figure 4.10 b) permettant un gap modifiable. Les bords du graphène ont des propriétés électroniques différentes en fonction de leur arrangement. La structure en ZZ montre des propriétés métalliques, c'est-à-dire que sa structure de bande ne présente pas de gap contrairement à celle en AC qui est semi-conductrice, comme le montre la figure 4.10c. [10], [17], [86], [91], [93]

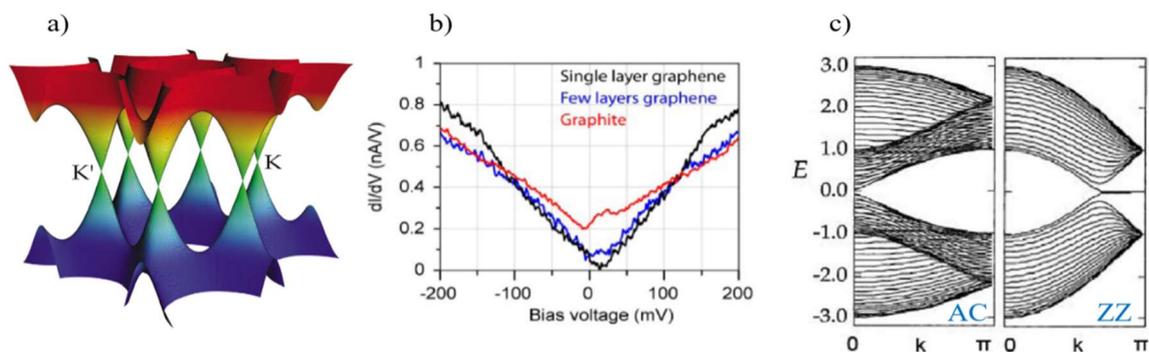


Figure 4.10 : (a) Structure de bande de GSC [93], (b) Spectre expérimentale STS en fonction du nombre de couches [86] et (c) structure de bande GSC avec des bords en bras de chaise (gauche) et en zigzag (droite) [10]

4.2.2. Synthèse

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse du graphène. Le choix d'une de ces méthodes se fait en fonction de l'utilisation prévue puisque certaines méthodes permettent d'augmenter ou de minimiser certaines propriétés ou même de fonctionnaliser le graphène. Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients. Elles peuvent être classées en trois catégories : synthèse par voie solide, synthèse par voie liquide et synthèse par voie gazeuse. La figure 4.11 [94] montre différents types de synthèse.

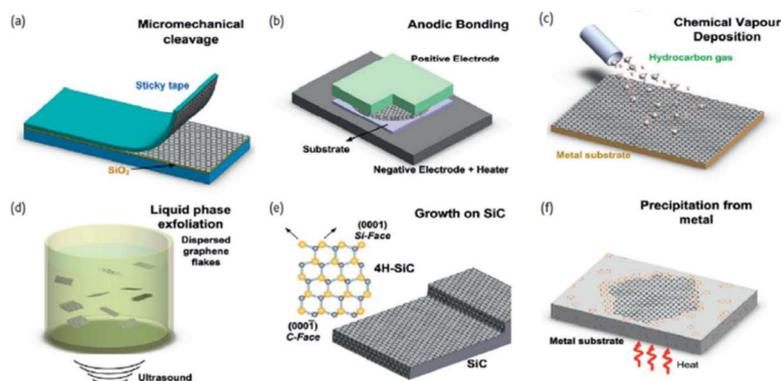


Figure 4.11 : Illustration schématique des principales techniques de production du graphène : (a) exfoliation micromécanique (b) liaison anodique (c) Dépôt en phase vapeur (d) Exfoliation en phase liquide (e) Croissance sur SiC (f) Précipitation de carbone contenue dans un substrat de métal [94]

a. Phase solide

Les méthodes de synthèse par voie solide incluent, l'exfoliation mécanique, la liaison anodique et la croissance épitaxiale sur SiC ou métal.

i. Exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique est une méthode utilisée par Novoselov et Geim, en 2004, pour produire un monocristal de graphène monocouche de haute qualité. Cette méthode simple, jamais utilisée jusque-là, ne nécessite pas de matériel spécifique. L'exfoliation mécanique consiste à décoller des feuilles de HOPG avec du ruban adhésif (figure 4.11a). C'est la méthode la plus courante pour l'obtention de GSC pour des études fondamentales en

laboratoire car elle permet de garder les fonctionnalités originales du graphène. [6], [10], [82], [88], [89], [94], [95]. Il suffit de placer un morceau de ruban adhésif sur du graphite et de tirer sur ce ruban. Les feuillets de graphite adhérant au ruban sont clivés le long du plan cristallin, exposant une surface atomiquement plate.

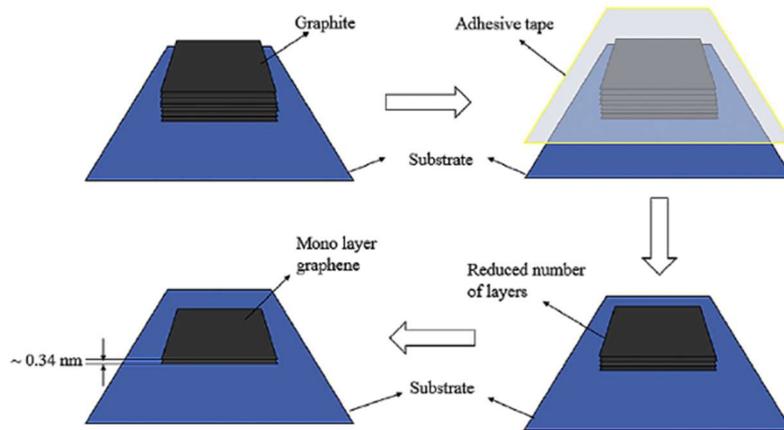


Figure 4.12 : : Représentation schématique des différentes étapes séquentielles d'exfoliation du graphène [82]

Un second morceau de ruban adhésif est collé sur la surface nouvellement exposée puis est décollé afin de séparer, en deux, les feuillets déjà clivés, les rendant plus fins comme l'illustre la figure 4.12 [82]. Ce processus est répété autant de fois que nécessaire pour obtenir le graphène voulu. Il suffit, ensuite, de presser le dernier morceau de ruban adhésif sur le substrat désiré qui peut être, par exemple, SiO_2 ou Si.

Cette technique a pour avantage de donner la possibilité d'obtenir de grands domaines monocristallins et un graphène d'excellente qualité. En revanche, cette technique est limitée par la taille du cristal utilisé, le nombre de feuillets de graphène par échantillon, difficile à contrôler et l'impossibilité d'utiliser cette technique de façon industrielle. [6], [82], [94], [95]

ii. Liaison anodique

Cette méthode est utilisée dans l'industrie microélectronique pour lier les substrats de silicium aux substrats de verre. Pour la synthèse de GSC, il suffit de presser du graphite contre du verre et d'appliquer un courant entre le graphite et un métal de contact (figure 4.11 b). Parallèlement, le verre est chauffé à environ 200°C , pendant 10 à 20 minutes. Quelques couches de graphite se collent alors, par interaction électrostatique au verre et peuvent ainsi être clivées en retirant le verre. La température et le voltage permettent de contrôler le nombre de couches et la taille de l'échantillon. [94]

iii. Croissance épitaxiale

La croissance épitaxiale se fait par graphitisation sous vide en chauffant le substrat. Cette technique permet d'obtenir du graphène de très bonne qualité, monocouche, avec une grande surface de contact et un film continu monocristallin jusque sur les bords, suffisant pour l'électronique. Cependant, la croissance épitaxiale nécessite un équipement spécifique, une haute température de fonctionnement, les substrats utilisés sont onéreux et peuvent polluer le graphène. [6], [10], [88], [94], [95]

iv. Sur SiC

Lorsque le carbure de silicium SiC est chauffé à haute température (environ 1000°C), sous vide, les atomes de Si sont évaporés à la surface du cristal. Les atomes de carbone restants se reconstruisent en graphène sur le dessus du substrat de SiC, comme le montre la figure 4.11 e. Le taux de croissance du graphène dépend de la polarisation de la face du cristal. Lorsque le SiC est correctement passivé, lorsque qu'il y a une couche d'oxyde sur la totalité de la surface, il n'interagit pas avec la couche de graphène et son gap est suffisamment large pour être considéré comme un isolant à température ambiante permettant une utilisation directe dans l'électronique. [6], [10], [88], [94], [95]

v. Sur métal

Dans un premier temps, le substrat de métal est saturé en atomes de carbone, puis il est chauffé sous vide, permettant ainsi au carbone de précipiter à la surface du substrat. Comme pour le SiC, durant la phase de refroidissement, le carbone forme une monocouche de graphène (figure 4.11f). La quantité de carbone pouvant être dissoute dans différents métaux n'est que de quelques pourcents atomiques. Pour éliminer le risque de compétition entre la formation de carbure métallique et de graphène, des métaux ne formant pas de carbure comme le cuivre, le nickel, l'or, le platine ou l'iridium sont utilisés. L'épaisseur du film dépend du métal utilisé pour le substrat et donc de la solubilité du carbone et de sa température d'introduction. Elle dépend aussi de l'épaisseur du substrat et du taux de refroidissement.[6], [94], [95]

b. Phase liquide

Les méthodes en phase liquide comprennent l'exfoliation en phase liquide, l'oxyde de graphène et le broyage mécanique.

i. Exfoliation en phase liquide

L'exfoliation en phase liquide (LPE, Liquide Phase Exfoliation) se base sur le même principe que l'exfoliation mécanique, à savoir, en séparant des couches de graphite en brisant les liaisons faibles inter-couches comme le schématise la figure 4.11 d. Généralement, la LPE se fait en trois étapes : la dispersion du graphite dans un solvant, dans un premier temps, l'exfoliation via des ultrasons ensuite et pour finir, la purification nécessaire pour séparer les feuillets exfoliés du graphite, le plus souvent, par centrifugation. [6], [10], [82], [88], [94], [96]

Pour faciliter l'exfoliation, il est nécessaire que le solvant utilisé possède une énergie de surface proche de celle du graphène ($46,7 \text{ nN.m}^{-1}$ [89]), afin de minimiser les tensions interfaciales entre le solvant et les feuillets. Hormis le fullerène, dans les conditions ambiantes, la majorité des formes élémentaires graphitiques sont insolubles dans l'eau. Les solvants utilisés sont le N-méthyl-pyrrolidone (NMP) (qui apparait comme le meilleur solvant pour obtenir du GSC), le diméthylformamide (DMF), le diméthylacetamide (DMA), le γ -butyrolactone (GBL), le 1,3-Diméthyl-2-imidazolidinone (DMEU). Malheureusement, tous ces solvants sont chers, toxiques et caractérisés par une haute température d'ébullition donc difficile à retirer.

Il a été nécessaire de trouver des solvants alternatifs, moins toxiques, avec une tension de surface proche de 40 nN.m^{-1} et un point d'ébullition bas, comme l'acétone, le chloroforme, l'isopropanol, l'éthanol, le méthanol, l'acétonitrile ou le benzylamine.[6], [10], [82], [88], [89], [94]–[96]. Plusieurs recherches ont été menées dans ce sens, ces dernières années.

Zhang et al [97] ont dispersé du graphène dans de l'éthanol par échange de solvants avec du NMP, Tang et al [98] ont formé un film de graphène grâce à une interface huile/eau, après l'avoir exfolié dans du NMP, Li et al [99] ont produit du graphène via l'échange de solvants entre du DMF et du terpinol, aidé par distillation. Le solvant, le moins cher et le moins toxique, serait l'eau mais sa tension de surface de 72 nN.m^{-1} est trop grande et nécessite donc l'utilisation de surfactant pour stabiliser le graphène. Les surfactants souvent utilisés sont le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS), le sodium cholate (SC), le sodium deoxycholate (SCD), un polymère. Le choix de l'un de ces derniers dépend de l'application finale voulue. [6], [89], [94]

Une fois le graphite solubilisé dans le solvant, la solution est passée aux ultrasons afin d'intercaler le solvant entre les couches du graphite et permettre l'exfoliation. Le second rôle des ultrasons est d'aider à l'exfoliation grâce aux ondes de choc qu'ils provoquent.

Une autre solution est l'utilisation de solvants supercritiques, CO_2 [100] ou éthanol [101]. Le solvant intercalé dans les espaces inter-couches devient gazeux à la suite d'une rapide dépressurisation, exerçant une grande force mécanique sur les couches de graphite, entraînant une séparation des feuillets de graphène. Ensuite, la centrifugation permet de séparer les feuillets de graphène du graphite, non exfoliés. Il est possible de faire un gradient de centrifugation afin de séparer les GSC des GMC comme l'illustre la figure 4.13. [95], [102]

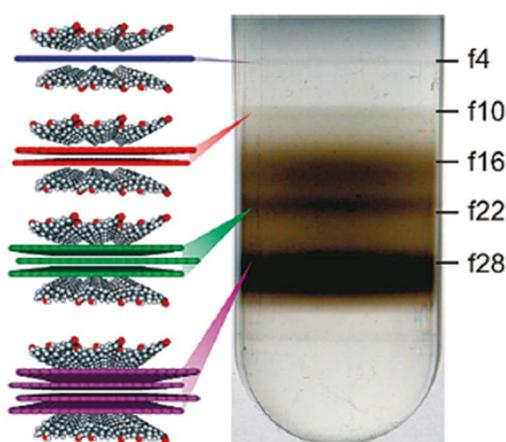


Figure 4.13 : Photographie d'un tube à centrifuger après une centrifugation à gradient marqué du nombre de couches principales de graphène dispersé [102]

La LPE permet de produire une grande quantité de graphène avec de grandes surfaces monocristallines. La qualité et le rendement dépendent de la source de graphite et du solvant. Si c'est du HOPG, il en résulte de grand monocristaux 2D de l'ordre du millimètre, avec un bon rendement alors que le graphite naturel donne du graphène de bonne qualité mais de petite taille à haute conductivité mais rendement bas. Les solvants les plus utilisés, ayant un point d'ébullition haut, laissent des résidus sur le graphène pouvant modifier ses propriétés. Par ailleurs, il est difficile de contrôler correctement le nombre de couches de graphène exfoliés. [6], [82], [95], [103]

ii. Produit d'intercalation

Une autre méthode, dérivée de la LPE classique, utilise les produits d'intercalation. Les composés d'intercalation du graphite sont dus à l'intercalation de petites molécules ou d'atomes, aussi appelés intercalants, entre les couches de graphite qui augmentent l'espace inter-couches et réduisent l'agglomération des feuillets.

Le nombre de feuillets de graphène, entre deux couches d'intercalants, permet de classer les graphites d'intercalation comme le montre la figure 4.14 [94]. Cette technique réduit, cependant, la conductivité électrique en raison de la perturbation de la structure par les intercalants. [6], [82], [88], [94]

Les intercalants peuvent être de l'acide [104], des ions alcalins (Li, K, Ce) [6], [105], qui vont créer, de surcroît, une répulsion de charges entre les feuillets, un mélange H_2SO_4/NO_3 [88], des atomes métalliques ou semi métalliques (Fe [82], Na [106]).

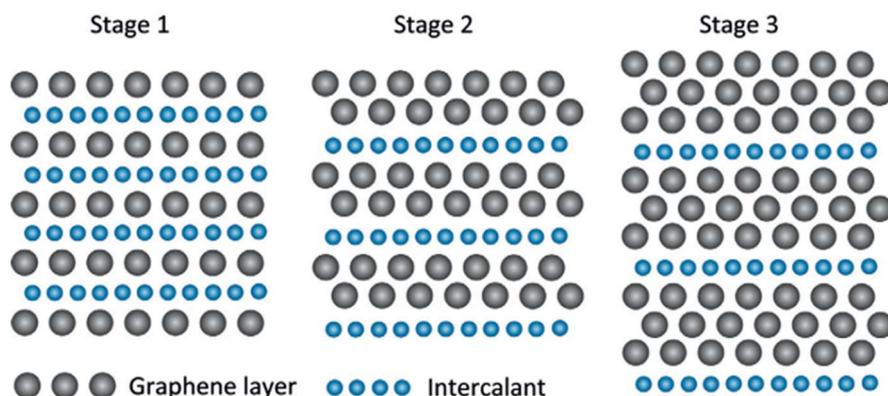


Figure 4.14 : Composés d'intercalation de graphite : (Stage 1) entre deux couches d'intercalant une couche de graphène (Stage 2) deux couches de graphène entre deux couches d'intercalants (Stage 3) trois couches de graphènes entre deux couches d'intercalants, etc. [94]

Une fois les intercalants insérés dans l'espace inter-couches, il faut une grande force pour permettre l'exfoliation de feuillets. Il existe différentes techniques permettant l'exfoliation, comme l'électrochimie (détaillée plus tard), l'expansion thermique ou encore les ultrasons (comme pour la LPE classique). Ensuite, comme pour la LPE, il suffit de centrifuger pour séparer les feuillets exfoliés, des non exfoliés.

Exfoliation électrochimique

Cette méthode de LPE est surtout connue dans l'industrie du métal pour produire de l'aluminium. Un courant passe entre deux électrodes dont l'une est en graphite et l'autre en platine. Les ions de l'électrolyte vont s'intercaler dans l'électrode de graphite, oxydant le graphite et permettant l'exfoliation grâce à la différence de potentiel entre les électrodes. Le paramètre important est le choix de l'électrolyte conducteur. Il peut être aqueux ou non aqueux. L'électrolyte aqueux passe soit par l'électrolyse de l'eau soit par des acides pour oxyder le graphite. Lorsque du HOPG est utilisé avec un électrolyte de H_2SO_4/KOH , le graphène obtenu sera très fin et de haute qualité. Lorsqu'un électrolyte non aqueux est utilisé, une oxydation excessive est évitée et une grande stabilité du graphène est obtenue dans les solvants organiques comme le NMP ou le DMF. Cette méthode de synthèse a

l'avantage d'être bon marché et permet la production industrielle de graphène. Elle est facilement contrôlable, rapide, se fait à température ambiante, et l'électrolyte est réutilisable ; la rendant plus respectueuse de l'environnement. [89], [96]

Oxyde de graphène

La réaction d'oxydo-réduction utilisée pour synthétiser un dérivé du graphène, l'oxyde de graphène réduit (rOGr), à partir de dérivés d'oxyde de graphite (OG), passe par l'oxyde de graphène (OGr). C'est une technique populaire dans le monde de la recherche comme dans l'industrie qui permet d'obtenir une grande quantité de graphène même si la qualité est moindre que dans la mise en œuvre des méthodes précédentes. [10], [82], [84], [88], [89], [95], [107]

L'OG est structurellement proche du graphite. C'est une structure lamellaire composée d'atomes de carbone en nid d'abeille avec pour spécificité une perte de sa couleur gris/noir et l'acquisition d'une propriété isolante. Il est généralement amorphe, inhomogène, hydrophile et peut être exfolié dans l'eau pour produire une suspension contenant majoritairement des feuillets d'OGr individuels. Cette dispersion peut être déposée en films minces sur différents substrats. Il est ensuite possible de soumettre l'OGr à une réduction via un agent réducteur ou un traitement thermique afin d'obtenir du rOGr. [6], [10], [82], [89], [95]

La source de graphite est oxydée afin d'augmenter l'espace inter-couches et d'affaiblir les liaisons de Van der Waals. L'OG est oxygéné par des groupes fonctionnels hydroxy et époxy sur les carbones du plan basal et par des groupes carbonyles et carboxyles sur les carbones du plan de bord comme le montre la figure 4.15 [94]. C'est cette oxygénation qui mène à la nature hydrophile de l'OG. L'OGr est aussi hydrophile, ce qui permet l'exfoliation dans l'eau et dans des mélanges eau/solvant organiques comme l'éthanol. [6], [82], [84], [89], [94], [107]

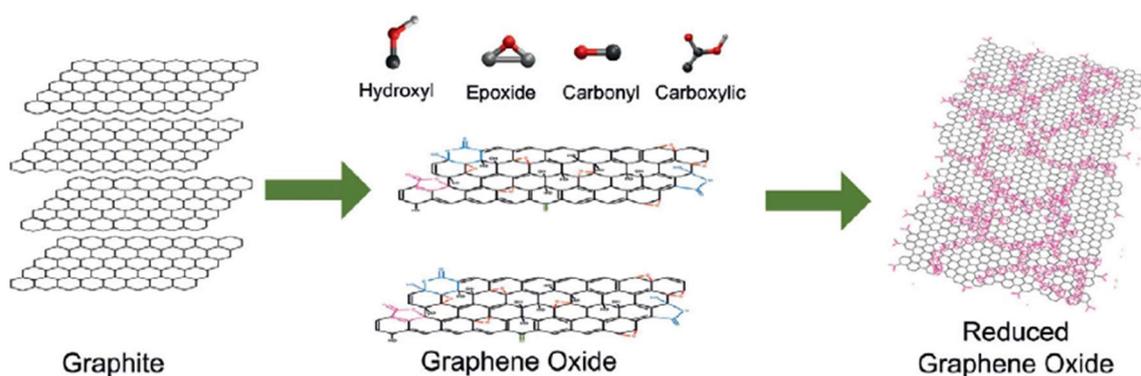


Figure 4.15 : Synthèse et réduction d'oxyde de graphène [94]

La méthode d'oxydation du graphite la plus utilisée est celle de Hummers qui utilise du nitrate de sodium, de l'acide sulfurique et du permanganate de potassium. Une méthode, dérivée de celle de Hummers, utilise du chlorate de potassium et de l'acide citrique.[89], [94]

Une fois l'OGr obtenue par exfoliation à l'aide d'ultrasons, il subit un traitement réducteur afin de retirer les oxygènes. Le rOGr devient hydrophobe et s'agglomère. Il est possible

d'utiliser des surfactants pour éviter l'agglomération des feuillets. Deux méthodes de réduction, chimique et thermique, existent.

La méthode de réduction chimique s'effectue à température ambiante ou avec un chauffage léger. Les composants les plus utilisés sont l'hydrazine et ses dérivés, le sodium borohydrure (NaBH_4), l'hydroquinone, l'hydrogène, la solution alcaline forte et la vitamine C. Le meilleur composant et le plus utilisé, comme réducteur, est l'hydrazine et ses dérivés. Ils ont l'avantage de ne pas réagir avec l'eau. Malheureusement, ces produits sont toxiques et polluants. Un très bon réducteur de substitution à l'hydrazine est la vitamine C, non toxique et non polluante. Tout comme l'hydrazine, elle ne réagit pas avec l'eau. De plus, elle est utilisable dans le NMP et le DMF. [6], [82], [88], [89], [94], [95], [97], [107], [108]

La réduction thermique permet de retirer les groupes oxygénés, en les décomposant en CO_2 , par chauffage de l'OGr à 1050°C . Cela laisse de nombreux défauts structuraux qui affectent les propriétés mécaniques et électroniques de rOGr. La réduction par traitement thermique peut aussi permettre l'exfoliation de l'OG et l'obtention de rOGr en deux étapes. L'exfoliation se fait par « explosion » des interstices de l'OG en utilisant l'expansion des gaz de CO_2 et H_2O . Il est possible de faire le traitement thermique via différents moyens de chauffage en dehors des techniques classiques de chauffage par four. La solvataion hydrothermale (chauffage dans un contenant hermétique), les micro-ondes ou la photo-irradiation en sont quelques exemples. Les avantages des deux dernières techniques sont l'uniformité et la vitesse du chauffage (une minute dans un micro-onde industriel suffit à chauffer suffisamment pour exfolier et réduire l'OG). [6], [82], [94], [107], [109]

La synthèse du graphène via l'oxyde de graphène est une méthode possédant de nombreux avantages. Elle est peu coûteuse et permet de synthétiser une grande quantité de graphène avec un haut rendement, ce qui en fait une méthode intéressante pour l'industrie. Cette méthode évolutive permet de disperser le graphène dans différents solvants. Néanmoins, elle présente un gros désavantage : aucune méthode n'est actuellement connue pour restaurer l'oxyde de graphène réduit de façon à obtenir du graphène parfait. Les défauts structuraux, dus à la réduction, impactent les propriétés du graphène ; notamment, sa mobilité électronique. [6], [10], [89], [95], [96]

Broyage mécanique

Le broyage à basse vitesse permet de broyer le graphite préalablement dispersé dans un solvant permettant l'exfoliation. Ensuite, il suffit de centrifuger la solution afin de séparer le graphène exfolié du reste du graphite. La quantité et la qualité du graphène dépendent de la vitesse de rotation, du diamètre des billes de broyage, du temps de broyage, du type de source du graphite, de la concentration de graphite dans le solvant, et enfin, de la vitesse de centrifugation. Les différents solvants pouvant être utilisés sont le NMP, l'éthanol, l'acétone, le formamide et le DMF (N,N-Diméthylformamide). La plus grande concentration est obtenue dans le DMF. [89], [110]

c. Phase gazeuse

i. CVD

La méthode la plus utilisée, en phase gazeuse, est le dépôt de vapeur chimique (CVD). Cette technique de synthèse du graphène est utilisée pour les applications dans l'électrochimie et l'électronique puisque le graphène obtenu est de haute qualité et possède une très grande surface. Cette technique est rapidement schématisée sur la figure 4.11c. La

CVD de carbone sur un substrat métallique catalyseur permet d'obtenir des échantillons de graphène simple couche ou bicouches. La figure 4.16a [10] présente un schéma de la configuration classique de la CVD. Les sources de carbone de la CVD peuvent être solides, (sucrose ou PMMA), liquides (solvant organique comme éthanol) ou gazeuses (hydrocarbure). [10], [84], [88], [94], [95].

Le mécanisme de croissance de la CVD est présenté en figure 4.16b [111]. Un précurseur bon marché, comme le méthane ou l'éthanol par exemple, est décomposé à basse température dans une première chambre suivi d'une pyrolyse à 700-850°C. Le précurseur décomposé est emmené par un gaz porteur, composé d'argon et d'hydrogène, dans la chambre de dépôt où le substrat métallique est chauffé, sous vide, entre 800 et 1100°C. Le carbone va se dissoudre dans le substrat pour former une solution solide. Durant le refroidissement naturel, le carbone va précipiter en graphène, à la surface du substrat. Quand la température diminue, la solubilité du carbone, dans les métaux, diminue. [99], [101], [107], [108], [125], [126]

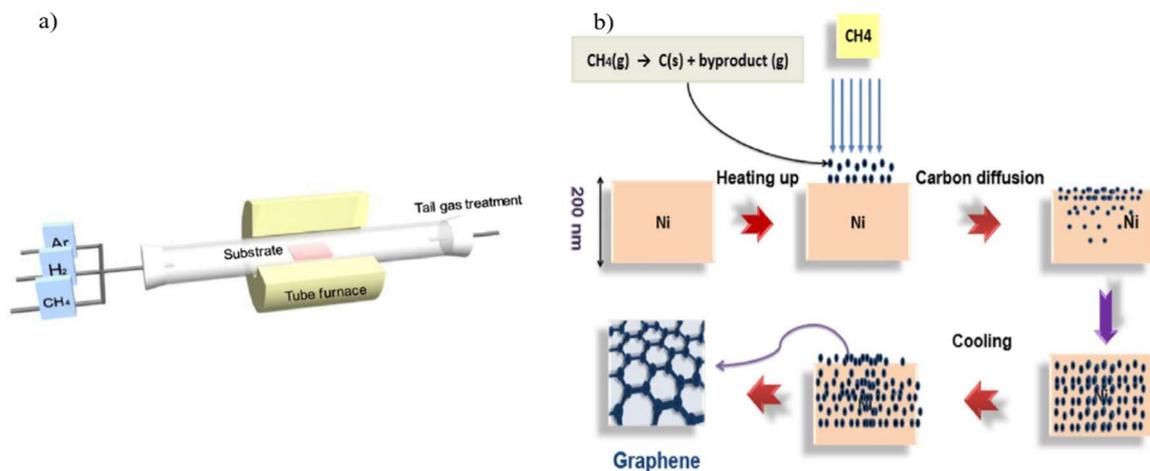


Figure 4.16 : a) Dispositif expérimental schématique de la CVD [10] b) Illustration schématique du mécanisme de croissance du graphène sur Ni par CVD [111]

Les substrats sont généralement des métaux de transition comme Co, Ni et Cu ou des métaux nobles comme Ru, Rh, Pd, Pt et Ir. Les plus utilisés sont le nickel et le cuivre. Il y a une bonne solubilité du carbone dans Ni, à haute température (1000°C), permettant de faire du GDC. La solubilité dans le cuivre, en revanche, est très basse puisque l'affinité entre le carbone et le cuivre est très faible, ce qui permet d'avoir une excellente qualité de graphène.

Les paramètres qui influencent la qualité du graphène sont le ratio C/H du précurseur, la qualité du substrat, la température de chauffage du substrat et la pression de gaz du précurseur. Par exemple, à basse pression du précurseur et avec une température de chauffage supérieur à 1000°C, le graphène obtenue a de grands monocristaux.[6], [10], [94]

Les avantages de la synthèse par CVD sont l'obtention d'un graphène de haute qualité avec une grande surface de contact, une température de croissance modulable et un large choix de sources de précurseurs, bons marchés. Cependant, la synthèse par CVD a également de gros inconvénients, notamment, un rendement faible et un prix élevé des substrats pour qu'ils soient de très bonne qualité. Il est difficile, de plus, de contrôler l'épaisseur du film

et donc, le nombre de couches. Enfin, le substrat métallique laisse de nombreuses impuretés dans le graphène. [6], [10], [84], [88]

a. CVD renforcé par Plasma

Le principe est, pratiquement, le même que pour la CVD, à la différence que les électrons à haute énergie, générés par un générateur de plasma placé avant la chambre de dépôt, vont augmenter l'ionisation, l'excitation et la dissociation des précurseurs de carbone. Cela va permettre de dissocier le précurseur à une température plus basse que pour la CVD conventionnelle. De plus, l'utilisation d'un substrat catalyseur n'est pas obligatoire en raison de l'excitation fournie par les électrons. Par ailleurs, la température de croissance plus basse que celle de la CVD permet l'utilisation d'un plus grand nombre de substrats sans traitement de surface comme Zr, Mo, Si, acier, Al_2O_3 ou verre. Le graphène issu de cette technique est, cependant, de moins bonne qualité que pour la CVD classique. [6], [88], [94], [113]

d. Détermination du nombre de feuillets de graphène

Une fois la synthèse effectuée, il est important de pouvoir déterminer le nombre de couches de graphène que contient l'échantillon. Différentes méthodes sont utilisées [114]–[119]:

- Spectroscopie Raman
- Rayon X
- AFM, STM
- MEB et MET
- Microscopie optique

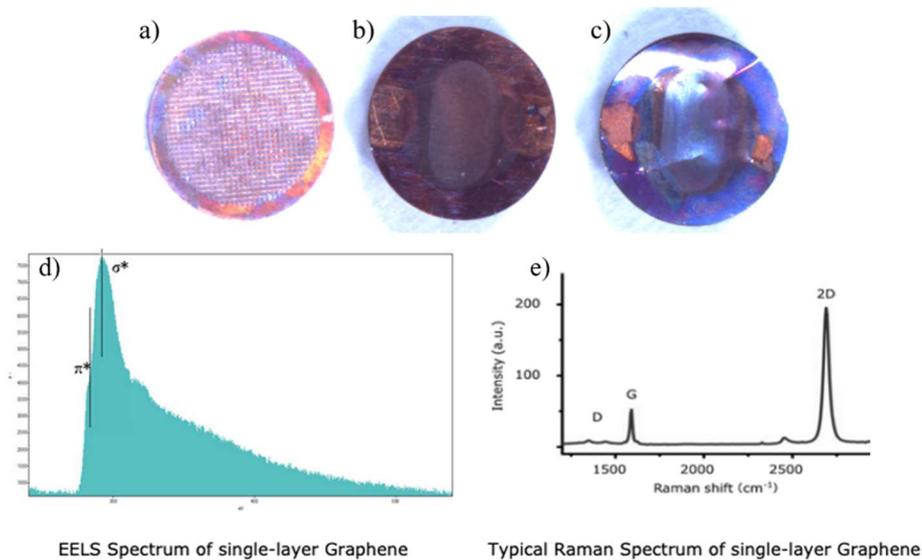


Figure 4.17 : En haut : Photos de substrat de feuillets de graphène déposés sur des grilles de cuivre : a) monocouche, b) 2 feuillets et c) 3-5 feuillets. En bas : Caractérisation EELS (d) et Raman (e) de mono-feuillet de graphène (PELCO Oxford Instrument datasheet)

Nous avons utilisé des feuillets de graphène déposés sur des grilles de cuivre PELCO de chez oxford instruments pour nos dépôts, plus homogènes et plus facilement caractérisables que ce que nous avons obtenues par exfoliation chimique. Il est possible de les différencier grâce à leurs aspects par microscopie optique. En effet, la couleur de l'échantillon varie en

fonction du nombre de feuillets qui le compose. [116], [118] La figure 4.17 montre les photos prises des substrats. Nous pouvons voir un substrat d'une monocouche de graphène (figure 4.17a), un substrat de deux feuillets de graphène (figure 4.17b) et un substrat de trois à cinq feuillets de graphène (figure 4.17c). Nous pouvons confirmer également le caractère mono-feuillet du graphène par EELS et Raman (figure 4.17 respectivement d et e).

4.2.3. Défauts

Les défauts dans un cristal 3D peuvent être intrinsèques ou extrinsèques. Les défauts intrinsèques sont des défauts de perturbation de l'ordre du cristal, sans la présence d'atomes étrangers, ces derniers étant des défauts extrinsèques. Dans un cristal macroscopique, les défauts intrinsèques ont différentes dimensionnalités :

- Défauts ponctuels 0D : les lacunes et les atomes interstitiels.
- Défauts linéaires 1D : les dislocations
- 2D : les joints de grains
- 3D : les inclusions et les défauts d'empilement

La dimensionnalité réduite du graphène diminue le nombre de types de défauts différents. Les défauts ponctuels sont similaires au cristal macroscopique, les défauts linéaires jouent un rôle différent et les défauts 3D n'existent que sur les échantillons multicouches.

a. Défauts du graphène simple couche

i. Défauts ponctuels (0D)

Défauts de Stone-Wales

La structure du graphène a une grande capacité de reconstruction, notamment, par modification du réseau hexagonal en commutant entre pentagones, hexagones et heptagones, sans ajout, ni retrait, d'atome.

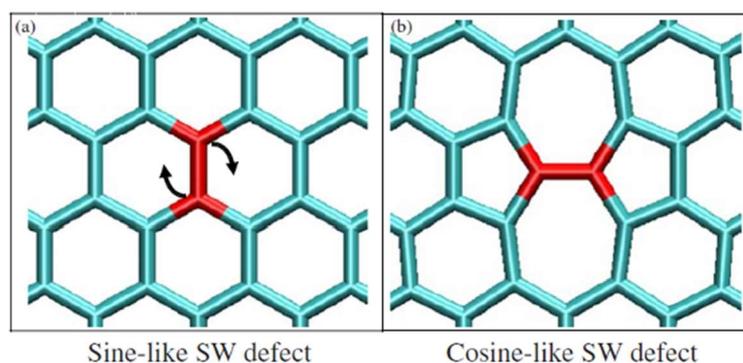


Figure 4.18 : Défauts de SW. (a) Graphène parfait (b) Défauts de SW après rotation. [120]

Cette modification est appelée défauts de Stones-Wales (SW) [121]. Il s'agit d'une transformation de quatre hexagones, deux pentagones et deux heptagones (SW 55 – 77), par rotation de 90° d'une liaison carbone – carbone, comme le montre la figure 4.18 [120]. Cette rotation a lieu dans le plan, grâce à un mouvement simultané de deux atomes. La structure défectueuse comprend le même nombre d'atomes de carbone que du graphène parfait. [120]–[124]

C'est un défaut qui a une haute énergie de formation (environ 5eV), signifiant que sa concentration et son équilibre, à température et pression ambiantes, sont négligeables. Ces défauts ne se forment que sous condition de non-équilibre, comme par exemple lors d'une trempe rapide à haute température ou sous irradiation. La figure 4.19a montre l'image MEB d'un défaut de SW dû à l'impact d'électrons et la figure 4.19b montre sa structure atomique obtenue par DFT. Ce déplacement est possible si l'énergie du faisceau d'électrons est inférieure à l'énergie de seuil de déplacement des atomes de carbone, hors de la maille de graphène, permettant qu'il n'y ait qu'une rotation. [120]–[125]

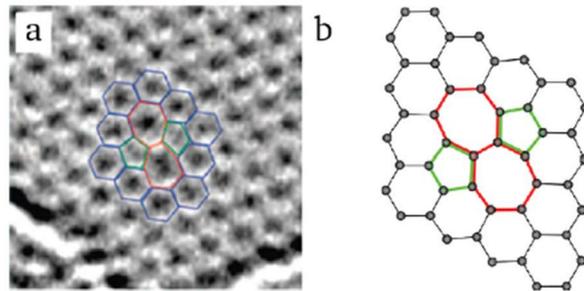


Figure 4.19 : a) Image MEB d'un défaut de SW sur feuillet de graphène. [122] b) Structure atomique obtenue par DFT. [121]

Lacune unique

Le défaut le plus simple, présent dans tous les matériaux, est un atome manquant. Les lacunes uniques (Single Vacancy, SV) dans le graphène sont observables, expérimentalement, grâce à la microscopie électronique [122], [126] et au STM [127] comme on peut le voir sur la figure 4.20. L'absence d'un atome induit une sous-coordination des atomes voisins, ce qui provoque une réorganisation du réseau, en structure à cinq et neuf atomes (V_1 [5-9]), figure 4.20b. La figure 4.20c montre que la lacune apparaît comme une protubérance car l'un des atomes (celui entouré en rouge sur la figure 4.20b) possède une liaison « pendante » ce qui augmente localement la densité d'état. [121], [122], [124], [126], [127]

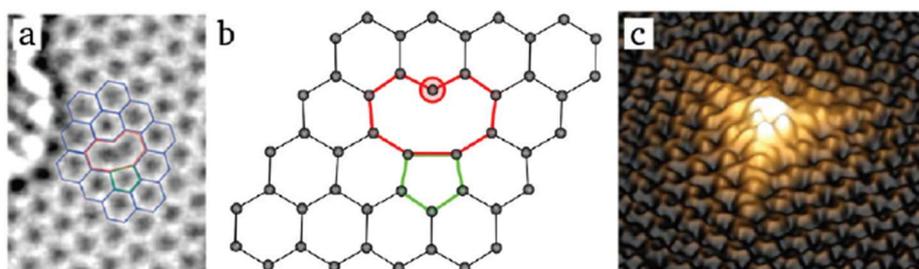


Figure 4.20 : Lacune unique V_1 [5-9] (a) Image MEB d'une lacune unique sur un feuillet de graphène. [122] (b) Structure atomique obtenue par DFT. [121] (c) Image STM d'une lacune unique sur un feuillet de graphène. [127]

L'énergie de formation de cette structure V_1 [9-5] est très élevée (environ 7,5 eV), du fait de la présence d'un atome sous-coordiné. Il est possible d'obtenir cette configuration, par irradiation du graphène avec des électrons ou des ions, à température ambiante. Pour ce faire, il est nécessaire que l'énergie, des électrons ou des ions, soit très supérieure au seuil

de déplacement des atomes de carbone, sinon la configuration obtenue sera un défaut de SW. [121], [122], [128]–[130]

Lacunes multiples

Les lacunes multiples sont également possibles. Les doubles lacunes (Double Vacancy, DV), notamment, peuvent apparaître en retirant deux atomes voisins ou par coalescence de deux SV. Les figures, 4.21a et 4.21d, montrent une DV, pleinement reconstruite. Dans ce cas, il n’y a pas de liaison pendante. Elle est formée de deux pentagones et un octogone (V_2 [5-8-5]), remplaçant les quatre hexagones du graphène parfait. Les simulations indiquent que l’énergie de formation d’une DV est proche de celle d’une SV (environ 8eV), excepté, qu’il manque deux atomes pour la DV (4eV par atomes) et un seul pour la SV, signifiant que la DV est thermodynamiquement plus basse que la SV. La DV est, donc, plus stable que la SV. [121], [124], [128], [131]

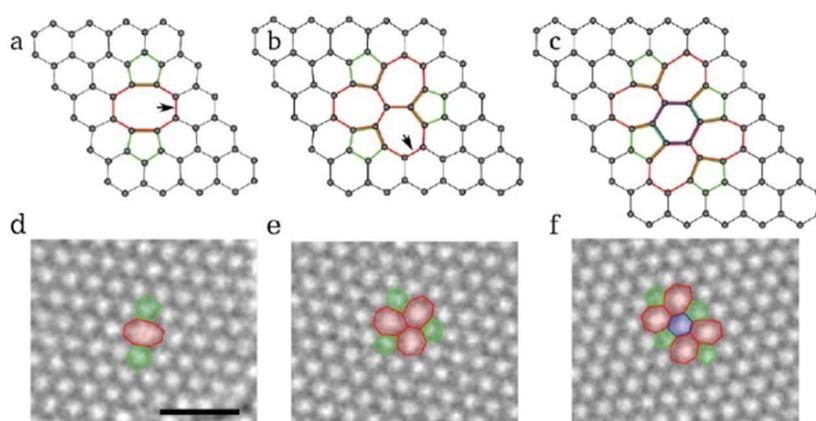


Figure 4.21 : (a – c) Structure atomique de DV reconstruite dans le graphène obtenue par calcul DFT. (d – f) Images MEB expérimentale des mêmes structures [121]

Il existe plusieurs réorganisations possibles pour deux atomes manquants. La configuration V_2 [5-8-5] n’est pas la plus favorisée. Une rotation de liaison carbone-carbone peut s’effectuer comme pour les défauts de SW. Lorsqu’elle a lieu, la structure se réarrange en trois pentagones et trois heptagones (V_2 [555-777]), figures 4.21b et 4.21e. Cette structure a une énergie de formation beaucoup plus basse (1eV) que la structure V_2 [5-8-5]. Elle est donc beaucoup plus favorisée énergétiquement. Cette structure n’est pas la structure finale puisqu’une seconde rotation peut avoir lieu et mener à une structure de quatre pentagones, un hexagone et quatre heptagones (V_2 [5555-6-7777]), visible sur les figures 4.21c et 4.21f. Son énergie de formation est située entre les deux autres structures précédentes. [121], [124], [131], [132]

Pour le graphène, avec plusieurs lacunes, la restructuration dépend du nombre de trous. Plus il y a d’atomes retirés, plus la configuration des défauts sera grande et complexe. Par exemple, pour 4 trous, la restructuration mènera à une paire de défauts V_2 [555-777] (figures 4.22a), 6 trous donnent une structure de 3 V_2 [555-777] (figures 4.22b), 8 trous une structure de 4 V_2 et quand le nombre de trous devient égale ou supérieur à 10, alors la restructuration aura deux possibilités, soit plusieurs $n/2$ V_2 (figure 4.22d) soit, préférentiellement, une dislocation composée d’hexagones et d’une paire 5-7, à chacune de ses extrémités (figure 4.22e).

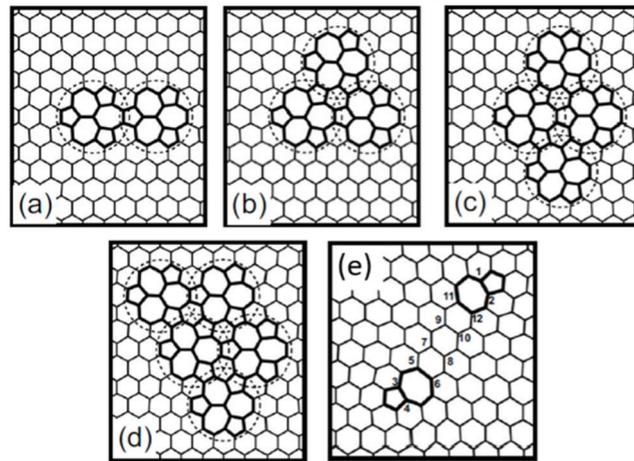


Figure 4.22 : Géométries restructurées de simulations DFT pour une feuille de graphène avec (a) 4 trous, (b) 6 trous, (c) 8 trous, (d) 10 trous. Les cercles en pointillés indiquent les structures 555 – 777 (e) Une autre restructuration possible en dislocation pour 10 trous. [133]

Quel que soit le nombre de lacunes, la structure préférée sera celle qui limite au maximum les liaisons pendantes, autour de sa structure. Plus d’atomes seront retirés, plus la surface sera réduite. La reconstruction nécessitera, alors, que le feuillet de graphène soit déformé ou plié. [121], [131]–[134]

Atomes de carbone supplémentaires

Les atomes interstitiels, pouvant se trouver dans un cristal 3D, n’existent pas dans le graphène. En effet, placer un atome, à n’importe quelle position dans le plan, demande une énergie beaucoup trop grande. L’atome supplémentaire va préférentiellement utiliser la troisième dimension plutôt que forcer la structure en deux dimensions du graphène.

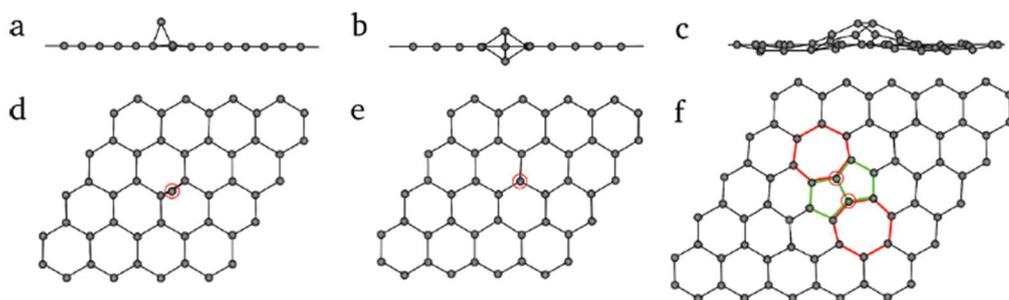


Figure 4.23 : (a-d) un seul adatome en pont ; (b-e) un seul adatome en altère ; (c-f) défaut inversé de Stone-Wales formé par deux adatomes. [121]

De fait, la configuration favorisée est celle en pont, présentée dans les figures 4.23. Quand le carbone supplémentaire interagit avec le graphène, l’hybridation des atomes change localement, passant d’une hybridation sp^2 à sp^3 , à la suite de la création de deux nouvelles liaisons covalentes entre l’adatome et le graphène. [121], [135], [136]

Comme le montrent les figures 4.23b et 4.23e, il existe une autre configuration métastable différente, en altère. Ce type de défauts peut apparaître dans des conditions hors équilibre où les atomes de carbone sont déplacés de la structure de graphène. La configuration, des figures 4.23c et 4.23f, se produit lorsque deux atomes forment un dimère, immobile à

température ambiante. Ce défaut composé de deux pentagones et deux heptagones est l'inverse d'un défaut de SW. Il peut déformer la courbure locale du graphène. [121], [132], [137]

Atome étranger

Lorsqu'un atome étranger interagit avec le graphène, ses effets dépendent du type de liaisons entre eux. Si la liaison est faible de type Van der Waals, alors, il s'agit de physisorption. Si la liaison est covalente, c'est une chimisorption amenant à des configurations correspondant aux positions de haute symétrie. Un atome étranger peut être également incorporé dans le graphène, comme impureté substitutionnelle, en remplaçant un ou deux atomes de carbone. [121]

ii. Défauts 1D

Les défauts 1D sont observés dans plusieurs études expérimentales du graphène et sont généralement à la limite séparant deux domaines, avec des orientations cristallines différentes. [121], [138]–[141]

Projection de dislocation

Les dislocations dans les feuillets de graphène peuvent être considérées comme des lignes de reconstruction de défauts ponctuels, avec ou sans liaisons pendantes, visibles sur la figure 4.24. Ce type de défauts 1D, dans le graphène, ressemble à la projection d'une dislocation retrouvée dans les cristaux macroscopiques. Le graphène étant un matériau 2D, la projection sur un plan, d'un équivalent de dislocation, est une bande semi-infinie. Le cœur de la dislocation est joué par une alternance de paires de pentagone-heptagone qui apparaît à chaque extrémité de la bande. Ces projections de dislocation jouent, généralement, le rôle de joints de grains, au sein du graphène, séparant les domaines ayant une orientation cristalline différente, comme par exemple, lorsque du graphène est déposé sur du Nickel. Ce type de défauts a un rôle important dans le graphène, puisque qu'il peut perturber le cristal. [121], [125], [133], [140], [142]

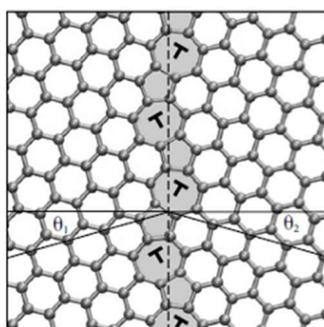


Figure 4.24 : Structure atomique de dislocation dans le graphène obtenue par DFT [125]

Défauts de bords

Chaque couche de graphène est terminée par un bord composé d'atomes libres ou passivés à l'hydrogène. Les structures de bords les plus simples sont ZZ ou AC dont la reconstruction est présentée en figures 4.25a et 4.25c. Toutes les configurations entre les deux sont possibles, mais ce sont les deux directions qui ont les énergies les plus basses, qui sont privilégiées, car elles limitent le nombre de liaisons pendantes. Les bords avec des défauts visibles sur les figures 4.25b et 4.25d résultent de reconstructions à la suite de changements locaux ou d'une élimination soutenue d'atomes de carbone. En retirant un

atome d'un bord, il est possible de voir une reconstruction soit du bord en AC, avec une structure à deux heptagones et un hexagone (figure 4.25b), soit du bord ZZ avec une structure à deux heptagones et un pentagone ([7-6-7]), (figure 4.25d). D'autres reconstructions sont possibles résultant de différentes combinaisons de pentagones et d'heptagones au bord ([7-5-7]). [121], [134], [142]–[145]

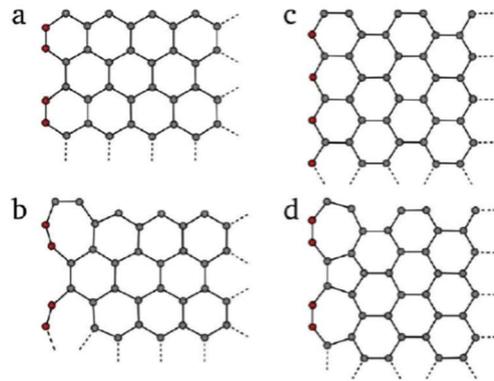


Figure 4.25 : Différentes reconstructions de bord de graphène obtenue par DFT : (a) bord en bras de chaise (AC) ; (b) bord AC reconstruit [7-6-7] ; (c) bord en zigzag (ZZ) bord ZZ reconstruit [7-5-7]. Les atomes en rouge peuvent être passivés avec de l'hydrogène [121]

b. Défauts du graphène bi et multicouches

Comme pour le graphite, les couches des GMC sont maintenues ensemble pas des liaisons faibles de Van der Waals. Des défauts spécifiques peuvent apparaître comme des défauts de couplage et des défauts d'empilements. [121], [122], [124], [146]

i. Couplage

Dans le cas des GMC, si deux couches contiennent chacune des défauts ponctuels, de façon indépendante, alors, il est possible que ces défauts se couplent pour former des paires de Frenkel (complexe atome – trou). Ce couplage mène à un changement d'hybridation car les couches sont connectées par un atome de carbone supplémentaire.

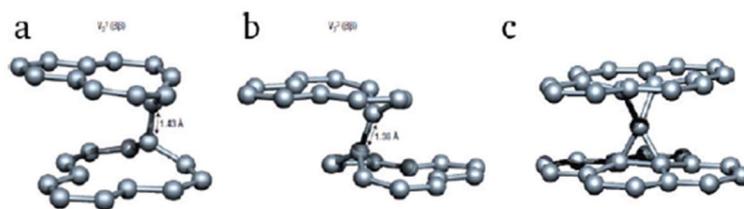


Figure 4.26 : Structure inter-couches de deux trous dans GBC, a) et b) lien de transition avec des angles différents, c) lien « spiro intersticiel » [147]

La figure 4.26 montre les configurations possibles lors de la création de deux trous dans deux couches voisines. L'une de ces configurations est la création d'un lien de transition entre un atome de chacune des couches avec la possibilité d'angles différents (figure 4.26a et 4.26b), une autre est un lien dit « spiro intersticiel » où l'atome central est lié à quatre atomes de chaque couche. [121], [129], [147], [148]

ii. Défauts d'empilement

Il y a deux types de défauts d'empilement. Les marches (déjà détaillées plus haut) entre deux couches que l'on retrouve aussi dans le graphite, illustrées en figure 4.27 [122], et les

défauts de moiré, soit des translations latérales ou des désorientations angulaires pouvant affecter les interactions inter-couches. C'est ce type de défauts qui sera détaillé ici.

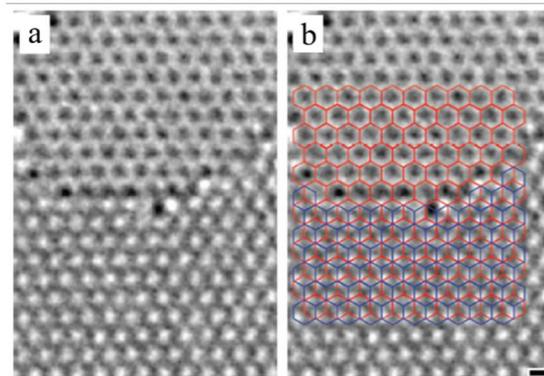


Figure 4.27 : (a) Marche d'un feuillet monocouche vers un feuillet double couches. (b) Montre la même image avec le dessin de la maille de la première couche de graphène (en rouge) et de la seconde (en bleu). Montre un empilement AB. Sur la partie double couches, les points blancs pointent les endroits où il y a 2 atomes de carbone. [122]

iii. Structure de moiré

La superposition de deux feuillets ayant une maille identique peut produire une structure particulière appelée structure de moiré. Cette structure apparaît quand l'une des couches subit une rotation d'angle θ par rapport à celle du dessous comme illustré en figure 4.28. Si les deux feuillets ont une maille très différente alors il n'y aura pas de structure de moiré. [102], [146], [149]

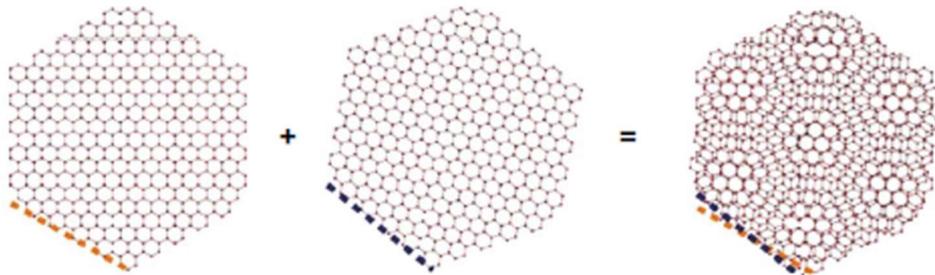


Figure 4.28 : Schéma de formation d'une structure de moiré [146]

Pour le graphène, il existe plusieurs formes d'empilements de deux feuillets possibles, soit les empilements ordonnés « AB » ou « AA », soit les empilements pivotés. La séquence d'empilement est couplée à différents paramètres physiques via les interactions inter-couches. Dans la pratique, les feuillets sont rarement empilés de façon parfaitement ordonnée et un léger pivotement d'une monocouche, par rapport à l'autre, est visible. Lorsque θ est inférieur à 10° , la structure électronique de l'échantillon devient plus complexe. La mobilité électronique est élevée et la présence d'un gap est détecté. La structure de moiré observable dépend de l'angle θ , comme le montre la figure 4.29. [146], [149]–[151]

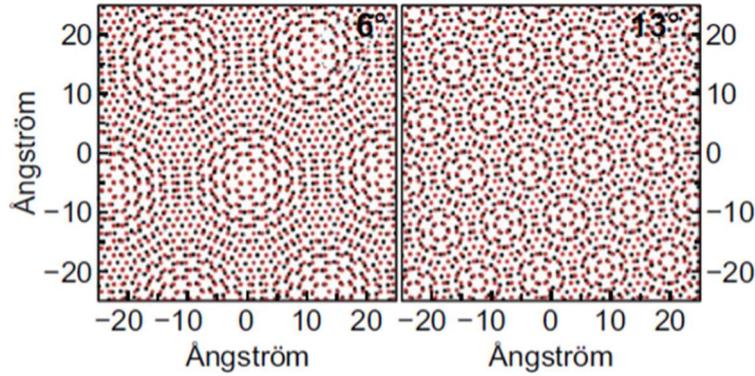


Figure 4.29 : Structure de Moiré pour GDB tourné de 6° et 13° [151]

Le GBC est donc considéré comme un empilement de deux monocouches pouvant avoir une orientation différente. Quand deux réseaux ont une orientation différente, plusieurs arrangements sont possibles, correspondant à différentes translations des réseaux, comme le montre la figure 4.30. L'empilement le plus énergétique est l'empilement « AA », figure 4.30a, en raison du positionnement de deux hexagones directement l'un au-dessus de l'autre. L'empilement le plus favorisé est celui de type « AB », figure 4.30b, où les hexagones sont décalés de sorte que l'un des atomes soit au centre de l'autre hexagone. Le dernier empilement possible est celui de la figure 4.30c où les hexagones sont placés en « selle ». En fonction de l'angle θ , ce troisième type sera plus ou moins décalé de la formation en selle. Le désalignement, dû à la rotation des couches, crée un super-réseau qui contient chacun des domaines d'empilements, dont les proportions sont liées à l'angle de rotation, comme le montre la figure 4.30d.

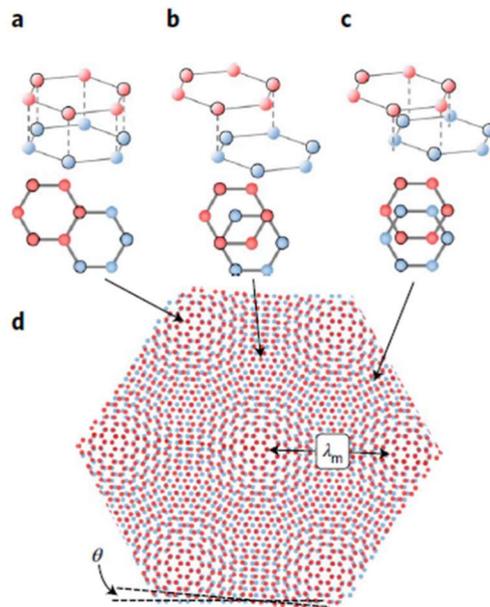


Figure 4.30 : Empilements principaux de GBC : AA (a), AB (b) et Selle (c) et leur location dans la structure de Moiré avec un angle θ et une longueur d'onde λ_m (d) [150]

En dessous d'un angle critique (10°), la proportion de chaque type d'empilement va dépendre de sa stabilité énergétique. Il y aura plus de sites de type « AB », au détriment des sites de type « AA », visible sur la figure 4.29. [146], [149], [150], [152]

Ce type de défauts peut apparaître lors de la croissance épitaxiale sur SiC, CVD ou même lors d'une exfoliation mécanique pouvant provoquer une rotation des couches. Les structures de moiré peuvent également exister naturellement sur la surface des cristallites de graphite par le pliage accidentel des feuilles de graphène. [146], [149]

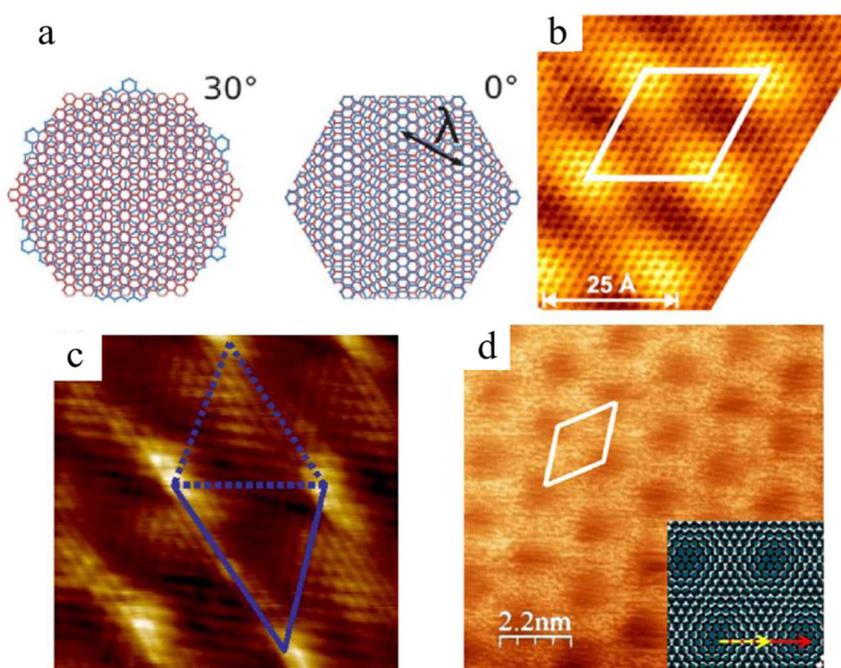


Figure 4.31 : Structure de Moiré dans des hétérostructures : (a) Graphène @ BN [153] ; (b) Graphène @ Ir(111) [154] ; (c) Graphène @ Ru(0001) [155] ; (d) Graphène @ Pt(111) [156]

Des structures de moiré peuvent être observées pour des hétérostructures avec des paramètres de maille légèrement différents. Selon les conditions de formation, il est possible d'en voir pour du graphène déposé sur du nitrure de bord hexagonal (figure 4.31a) [153], sur de l'iridium (111) rhomboédrique (figure 4.31b) [154], [157], sur ruthénium (0001) (figure 4.31c) [155] et aussi sur platine (111) (figure 4.31d) [156].

4.3 Nanotubes

Les nanotubes de carbone (NTC) ont été découverts en 1991, par Iijima et al. Il s'agit d'un nouveau membre 1D, de la famille des carbones allotropiques. Les NTC sont décrits comme étant une ou plusieurs feuilles de carbone enroulées sur elles-mêmes, en cylindre. Deux groupes de NTC sont distingués ; les NTC simples-parois (NTCSP) composés d'une feuille de graphène et les NTC multi-parois (NTCMP) composés de deux ou plusieurs feuilles de graphène, figure 4.32 [158].

Les NTC ont des propriétés, mécaniques, optiques et électroniques intéressantes directement liées à leur filiation structurale avec le graphite et le graphène. Ces propriétés dépendent fortement du caractère SP ou MP et de leur configuration structurale : longueur

et diamètre. Les NTC ont des utilisations dans de nombreux domaines comme les capteurs, la catalyse, les polymères et composites, les batteries, les nano-sondes, l'électronique, l'optique et le biomédical. [7], [17], [84], [159]

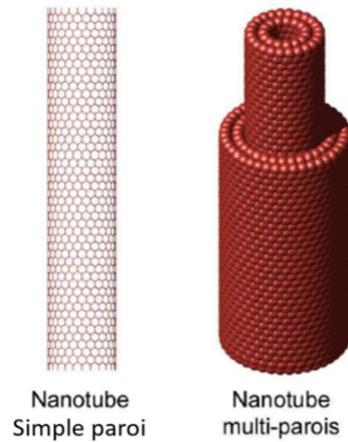


Figure 4.32 : Représentation des deux structures de NTC [158]

4.3.1. Structure et Propriétés

a. Structure

Les NTC sont considérés comme étant formés à partir de feuilles de graphène. Ils ont une structure cylindrique composée d'une maille hexagonale en nid d'abeille, d'atomes de carbone hybridés sp^2 , comme le montre la figure 4.33a. Leur diamètre va de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètre et leur longueur peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de micron. Les NTC sont fermés à leur extrémité permettant de définir deux régions, bien distinctes ; le tube et le capuchon, qui ont des propriétés très différentes. Le capuchon peut être vu comme un demi-fullerène (figure 4.33b). Il introduit une distorsion des hexagones de la maille. Pour pouvoir former l'arrondi il faut introduire des pentagones. Les NTC MP peuvent être vus comme des tubules de graphite concentrique, fermées par plusieurs feuilles de graphite. Les NTC peuvent être arrangés en différentes géométries : en tubes isolés 1D, en tableau planaire, ou réseau aléatoire, 2D ou encore en forêt 3D. [7], [17], [84], [159]–[162].

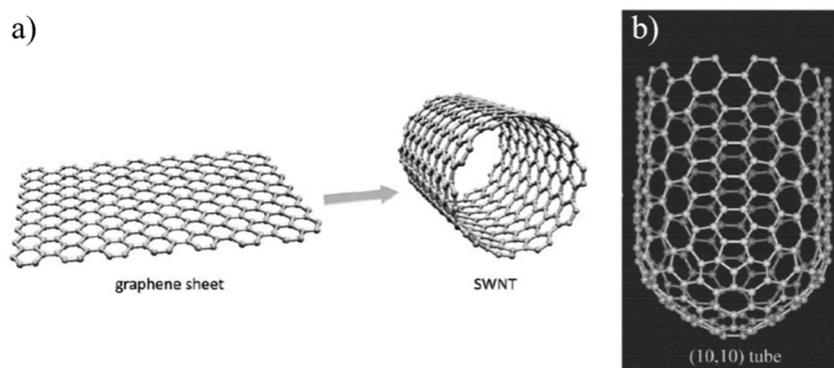


Figure 4.33 : a) Enroulement d'une feuille de graphène pour former un NTC PS [160] b) Petite longueur de NTC avec sa capsule de demi-fullerène [161]

L'enroulement d'une feuille de graphène amène à la superposition de deux hexagones A et B du réseau. Le choix de ses deux hexagones est fait en fixant le diamètre et l'angle d'enroulement du NTC. Il va influencer les propriétés du NTC. L'angle d'enroulement est défini par l'axe du cylindre par rapport à une direction de référence qui s'appuie sur le côté d'un hexagone, comme illustré sur la figure 4.34. Cet angle est aussi appelé hélicité θ du NTC. Il varie entre 0° et 30° du fait du réseau hexagonal. [17], [159], [160]

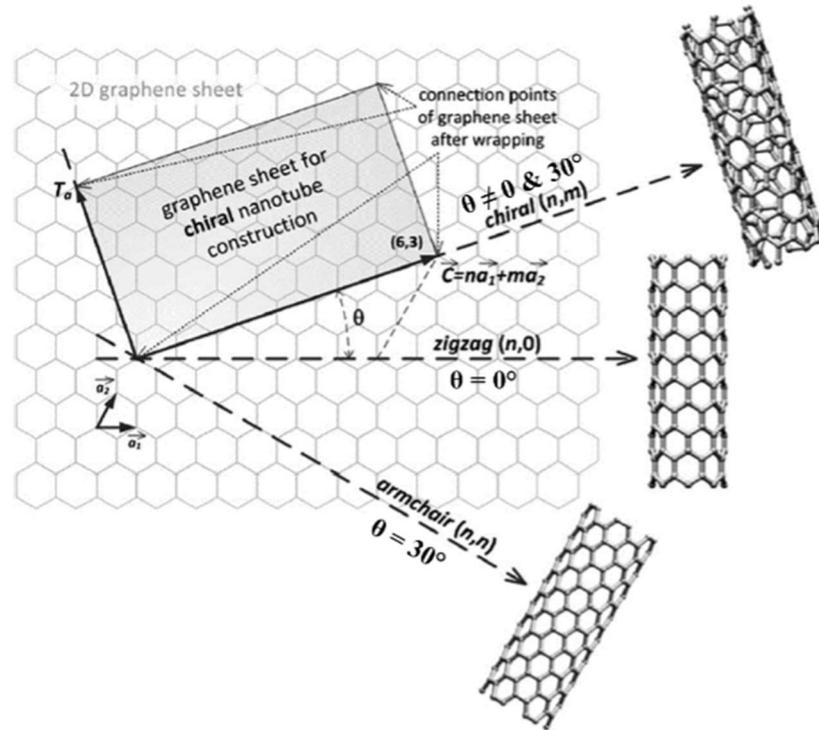


Figure 4.34 : Schéma du principe de construction des NTC à partir d'une feuille de graphène en fonction de l'hélicité θ [160]

Cette variation d'angle mène à 3 formes structurales différentes, dépendantes de l'hélicité, zigzag (ZZ), chaise (« armchair » AC) ou chirale. Les appellations ZZ et AC font référence à la disposition des atomes de carbone sur le bord d'un tube ouvert et sont les mêmes que pour le graphène. L'hélicité pour la structure ZZ est de 0° et celle de AC est de 30° . Les hexagones de la partie supérieure et inférieure du tube ont la même orientation pour ces deux structures qui sont donc non chirales, comme le montre les figures 4.35a et 4.35b.

En revanche, les angles $\theta \neq 0^\circ$ et 30° forment les tubes chiraux, les rangées d'hexagones inférieures et supérieures n'ont pas la même orientation (figure 4.35c) et font un angle de 2θ entre eux. L'enroulement des tubes chiraux est défini comme une vis d'Archimède.

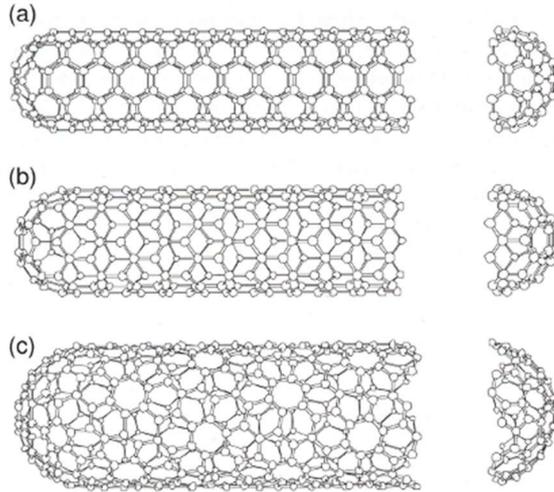


Figure 4.35 : Représentation des structures de NTC SP : (a) Chaise, (b) Zigzag, (c) Chiral [162]

b. Propriétés

Les NTC ont des propriétés dépendantes de leur structure et du nombre de feuillets qui les composent. Ses propriétés proviennent principalement de l'origine graphitique des NTC.

La structure graphitique et cylindrique des NTC, possède un haut module de Young (environ 1Tpa), qui leur permet d'avoir, à la fois, une grande résistance, une grande rigidité et une grande solidité tout en restant un matériau léger et flexible. [7], [17], [159]

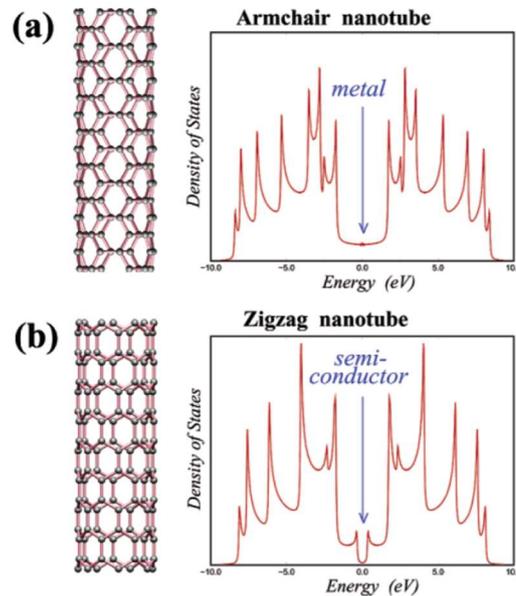


Figure 4.36 : Propriété électronique de deux NTC : (a) NTC AC avec un comportement métallique (b) NTC ZZ avec un petit gap semi-conducteur [163]

La conductivité électrique des NTCSP est de 10^4 à 10^7 S/m. Ces NTCSP peuvent être métalliques ou semi-conducteurs, en fonction de leur chiralité et de leur diamètre. Les NTCSP ZZ sont des semi-conducteurs tandis que les NTCAC sont des conducteurs métalliques comme le montre la figure 4.36. Les NTCMP, quant à eux, ont une conductivité plus élevée et dépendante de leur volume. Ce sont des conducteurs de type métallique du

fait des liaisons faibles entre les cylindres. La conductivité thermique des NTC est très élevée ($\leq 3000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), supérieure à celle des plans basaux du graphite et inférieure à celle du graphène. [7], [17], [84], [86], [159], [163]

Ils ont également des propriétés électrochimiques et optiques intéressantes mais qui n'est pas le sujet traité ici et donc ne seront pas détaillées. Ces propriétés peuvent être contrôlées grâce aux conditions de synthèse.

4.3.2. Synthèse

Il y a trois techniques majeures pour synthétiser les NTC, de façon commerciale : la décharge d'arc, l'ablation laser et le dépôt de vapeur chimique (CVD). Ce sont toutes des techniques de synthèse par évaporation d'une source carbonée. Il existe d'autres techniques comme l'électrolyse et la torche à plasma. Chaque technique produit des NTC avec des rendements différents et une gamme de propriétés différentes. Il faut, donc, choisir la méthode de synthèse, en fonction des applications souhaitées.

a. *Décharge d'arc*

La méthode par décharge d'arc est celle qui fut utilisée par Iijima et al, en 1991. Cette technique utilise 2 électrodes de carbone sous vide, pour former un arc électrique. La cathode est, généralement, composée de poudre de précurseur de carbone avec un catalyseur. L'anode est une barre de graphite pure. La proximité des électrodes et la présence d'un gaz inerte provoquent un arc électrique lorsqu'un courant les traverse, créant un plasma pouvant atteindre 6000°C . Une fois refroidies, les deux électrodes sont éloignées et les NTC sont collectés sur l'anode. La croissance des NTC est divisée en trois étapes successives : liquide, vapeur et solide.

La liquéfaction des précurseurs de carbone résultant du chauffage localisé par l'arc électrique représente l'étape liquide. L'étape vapeur, ensuite, comprend la condensation et la nucléation des vapeurs de carbone. L'étape solide, enfin, voit le grandissement des nanotubes pouvant produire également de la suie de fullerène.

Cette technique permet de former des NTCSP et des NTCMP, hautement cristallins, de diamètres et de longueurs différents. Les deux types de NTC se forment sous des conditions distinctes. Si la cathode est en graphite pure, alors la synthèse produira des NTCMP. Ils se forment dans la partie la plus chaude de l'arc, à une température supérieure à 3000°C , au centre de l'électrode. Si la cathode est un mélange de graphite et d'un catalyseur métallique à quelques % ; le plus souvent, des métaux de transition (Ni, Co, Pd, Pt) ou des terres rares, des NTCSP seront produits, se formant dans la zone la plus froide de l'arc, sur le pourtour de l'électrode.

Cette méthode de synthèse est simple et peu onéreuse. La croissance des NTC est affectée par différents facteurs comme le voltage du courant, sa fréquence, le type de précurseurs de carbone utilisés, le catalyseur, la température, le type et la pression du gaz inerte. Ces paramètres permettent de choisir le type de NTC fabriqués. [7], [17], [159], [160]

b. *Ablation laser*

L'ablation laser consiste à bombarder une cible carbonée avec un rayonnement laser de forte énergie. Un gaz inerte circule dans l'enceinte de dépôt et chauffe au voisinage de la cible jouant le rôle d'un four local. Les conditions de synthèse et la nature des NTC varient en fonction du type de lasers et du type de cibles utilisés. Si un laser pulsé (Nd :Yag) est

utilisé sur une cible de carbone, contenant quelques pourcents de catalyseurs métalliques, comme Ni, Co ou Fe, des NTCSP sont obtenus. La cible est ablatée sous forme de petits agrégats qui se recombinaient avec une structure cristalline lorsque la température est supérieure à 800°C. Les NTCMP sont obtenus avec une cible de carbone pure, ablatée par un laser continu (CO₂). La cible, chauffée par le laser, à une température supérieure à 3000°C, est progressivement vaporisée.

Le rendement d'obtention des NTC dépend de la puissance du laser, du catalyseur, de la température, de la pression et du type de gaz porteur utilisés. Cette technique permet d'obtenir des NTC, de très haute qualité et de très grande pureté. Le diamètre des NTC dépend de la température et donc de la puissance du laser. [7], [17], [159], [160]

c. CVD

Cette technique est utilisée depuis les années 2000, pour obtenir des NTC alignés. Deux méthodes de croissance principales existent : l'une thermique et l'autre améliorée par plasma, comme précédemment décrites dans la partie sur le graphène. Les précurseurs utilisés sont, comme pour le graphène, des gaz carbonés. L'oxyde de carbone ou des hydrocarbure (méthane, acétylène, propylène...) peuvent être cités en exemples. Ici, les catalyseurs sont des nanoparticules de métaux de transition (Ni, Co, Fe) mais aussi des nanoparticules de céramiques (alumine, silice) déposées sur un substrat. Après décomposition du précurseur, le carbone va précipiter sur les nanoparticules à des températures entre 500°C et 1100°C, menant à la croissance de structures tubulaires graphitiques.

La taille des nanoparticules va définir le diamètre et le type de NTC obtenus. Les NTCSP et les NTCMP sont synthétisés dans des conditions différentes. Pour obtenir des NTCSP, il faut utiliser de petites particules amorphes, à haute température, tandis que pour obtenir des NTCMP, il faut utiliser de plus grosses particules, à basse température. Les NTCSP peuvent être obtenues de façon individuelle ou en paquets, en fonction du catalyseur utilisé. Le rendement de production, pour cette technique, est bas. Il peut être amélioré pour les NTCSP, en utilisant du butane ou des nanoparticules d'alliages bimétalliques, à base de tungstène. Si les NTC obtenus sont de très bonne qualité pour les SP. Les NTC MP obtenues sont, quant à eux, de moins bonne qualité mais possèdent un diamètre et une longueur plus homogènes. Le plus gros désavantage de cette technique est le risque d'impuretés laissées par les catalyseurs, rendant une purification nécessaire avant l'utilisation des NTC. [17], [84], [159], [160]

4.3.3. Défauts

Tout comme pour le graphène, les défauts dans les NTC ont des effets sur leur propriétés mécaniques et électroniques. Les défauts des NTC peuvent être classés, en trois catégories : les défauts topologiques, les défauts d'hybridation et les défauts structuraux (lacunes). Ces défauts sont contenus à différentes concentrations dans les NTC. Pour exemple, les NTCSP contiennent de 0 à 7,5% de défauts structuraux et de 0 à 2,5% de défauts topologiques. [163] Lorsqu'il y a plusieurs NTC mis en jeu, de nouveaux types de défauts apparaissent, des jonctions ou des coalescences entre des NTC. Ces défauts peuvent apparaître lors de la croissance, de la purification des NTC ou lors d'une contrainte mécanique.

a. Défauts sur un nanotube de carbone

i. Défauts topologiques

Les défauts topologiques sont dus à l'introduction de structures cycliques différentes des hexagones dans la maille hexagonale. On y retrouve notamment la capsule de fin du NTC et les défauts de Stones-Wales (SW).

Capsule de fin

Du fait de leur taille finie, les NTC incorporent des défauts topologiques permettant la fermeture du tube (figure 2.33). L'incorporation des pentagones est nécessaire pour obtenir la forme arrondi de la capsule. Ce défaut affecte les propriétés de la capsule et non le reste du tube. [162], [164]

Défauts de Stones-Wales

Les défauts de SW des NTC sont dus aux mêmes mécanismes que ceux trouvés dans le graphène. Une rotation de 90° , d'une liaison carbone-carbone, mène à un remplacement de quatre hexagones par deux pentagone et deux heptagones [5775], comme illustré dans la figure 4.37. Ce défaut provoque une déformation plastique locale du NTC, une elongation axiale et une contraction du diamètre qui n'ont d'effet que sur les atomes voisins. Ce mécanisme est valable aussi bien pour les NTCSP que pour les NTCMP. [8], [165]–[168]

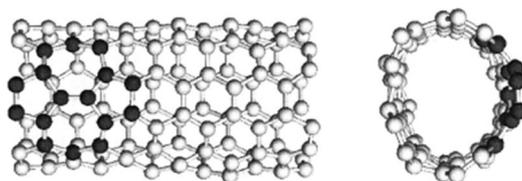


Figure 4.37 : Formation d'un défaut (5775) par simulation DM pour NTC AC. Vues de côté et en coupe. Les atomes appartenant au défaut de SW sont en noir. [168]

L'énergie de formation des défauts de SW dépend du diamètre du tube. Plus le diamètre est grand, plus l'énergie de formation est haute, comme le montre la figure 4.38. [165], [166]

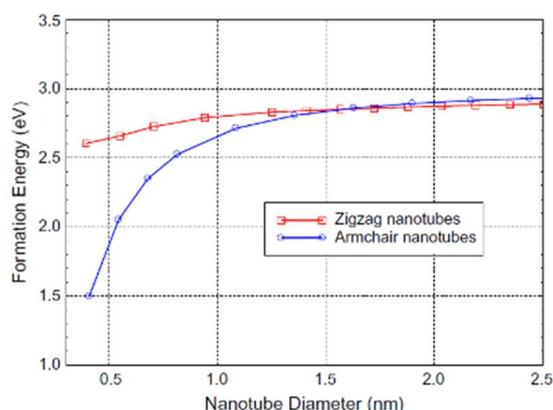


Figure 4.38 : Énergie de formation des défauts de SW en fonction du diamètre du NTC [165]

ii. Défauts structuraux : les lacunes

Semblablement au graphène, lorsqu'un ou plusieurs atomes est retiré de la surface d'un NTC, un trou se forme provoquant des liaisons pendantes. La figure 4.39a illustre un NTCSP ZZ et un NTCSP AC avec un, deux et trois trous. Des polygones non hexagonaux se forment pour restaurer les liaisons. Il peut y avoir des pentagones, des heptagones, des octogones et des décagones. Comme dans le graphène, les structures les moins stables sont amenées à disparaître via le mécanisme de SW. Les trous multiples provoquent une entaille sur le NTC et peuvent mener à une déformation structurale (figure 4.39b). [8], [164], [166], [167]

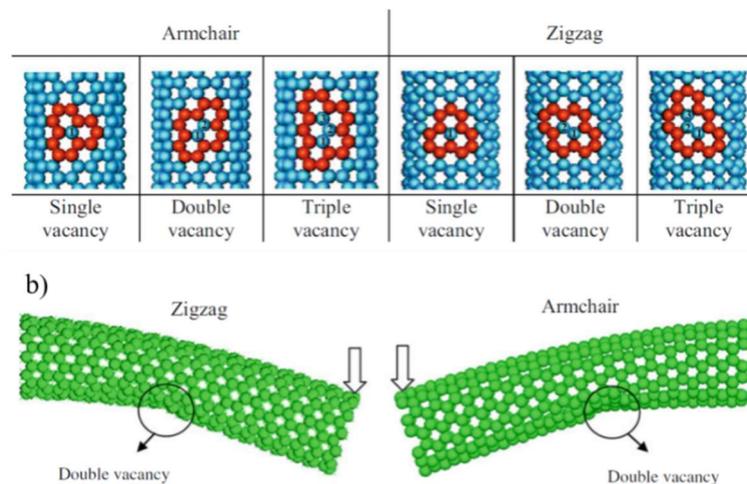


Figure 4.39 : a) Différents nombres de trous dans NTC. Les carbones retirés sont indiqués par des nombres. b) Configuration NTC ZZ et AC avec un double trou soumis à une flexion. [167]

Effets sur les propriétés mécaniques et électroniques des trous et des défauts topologiques

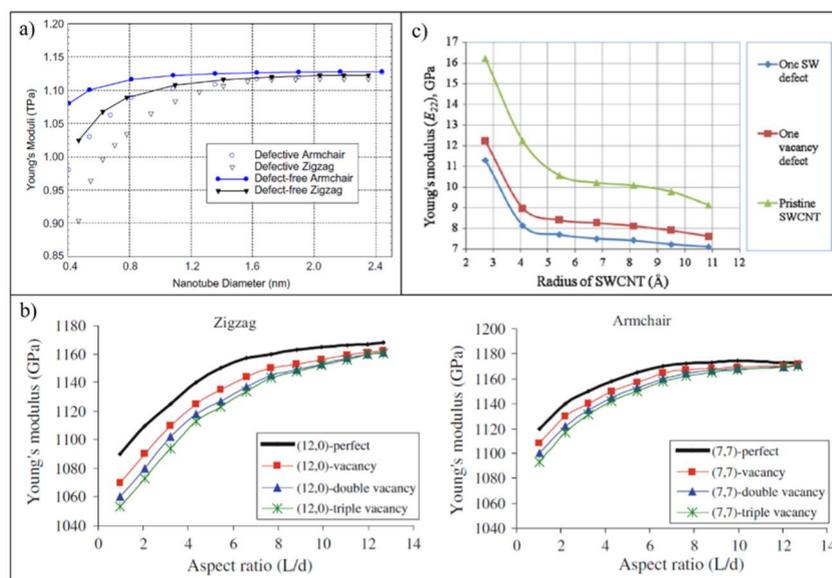


Figure 4.40 : a) Module de Young des NTC en fonction du diamètre. [165] b) Influence des trous sur le module de Young en fonction du ratio longueur/diamètre des NTC. [167] c) Variation du Module de Young en fonction du rayon de NTCSP AC avec un seul défaut trou ou SW. [166]

Les défauts des SW et les trous font diminuer le module de Young des NTC. Leur influence diminue lorsque la longueur et le diamètre du tube augmente, comme le montre les figures 4.40a et 4.40b. Ces figures montrent que les NTC ZZ sont plus sensibles à l'effet de ces défauts que les NTC AC. Les défauts de SW ont plus d'impact que les trous, comme l'indique la figure 4.40c. [8], [163], [166], [167]

Les lacunes, comme les défauts topologiques, modifient la densité d'état des NTC. Plus il y a de défauts, plus la densité d'états sera dégradée et les NTC perdront leurs propriétés métalliques ou semi-conductrices comme le montre la figure 4.41. [164], [168]

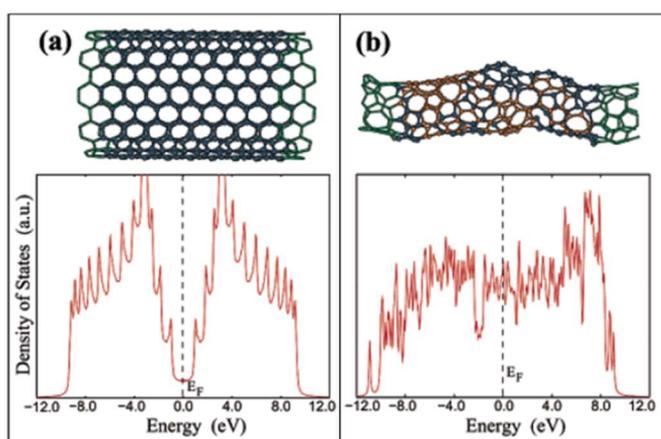


Figure 4.41 : Reconstruction de surface NTCSP parfait avec un diamètre de 1,36 nm (a) et reconstruction de NTCSP après retrait aléatoire de 200 atomes avec un diamètre de 0,7 nm (b), contenant 15 paires de défaut 5/7. Les Densités d'état électronique correspondantes sont illustrées en dessous. [164]

iii. Défauts d'hybridation

Les défauts d'hybridation déforment les NTC. Ces derniers ondulent indiquant une hybridation sp^3 . Ce sont, généralement, des défauts linéaires discontinus (figure 4.42) ou traversant tout le NTCSP.

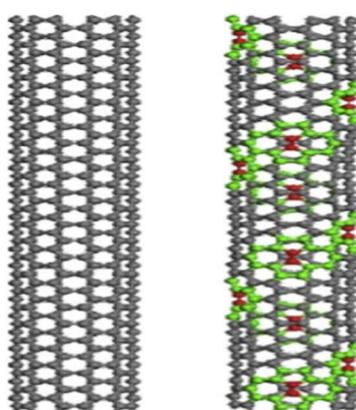


Figure 4.42 : Parfait à gauche et avec 12 défauts SW à droite [169]

Les défauts topologiques, notamment les défauts de SW, peuvent être des points de nucléation pour des défauts linéaires comme des dislocations ou des jonctions intramoléculaires. Dans les NTCMP, les défauts d'hybridation correspondent soit à des

hélicités différentes entre les différentes couches, soit à des défauts linéaires indépendants sur chaque couches du NTC.[164], [168]–[170]

Les rotations successives des liaisons carbone-carbone conduisent à une succession de pentagones et d’heptagones qui provoquent une déformation locale correspondant à un flux plastique de dislocation et menant à un comportement ductile, comme l’illustre la figure 4.43. Lorsque la dislocation avance, la structure se relaxe et les hexagones se retrouvent sur la partie déformée du NTC. Les défauts de dislocation, sur les NTC AC, suivent une direction diagonale, sur les NTC (figure 4.43a) alors que pour les NTC ZZ les liaisons carbone-carbone sont parallèles à la tension subie et la dislocation se fait perpendiculairement au NTC (figure 4.43b). [164], [168]

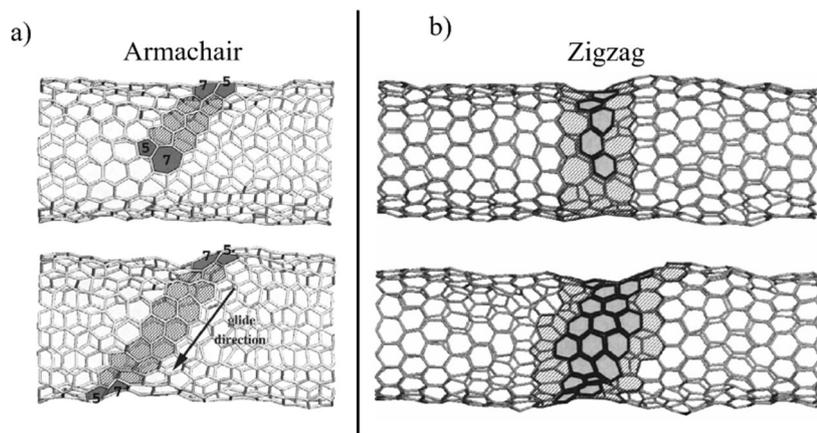


Figure 4.43 : (a) Déformation plastique d’un NTC AC, sous une tension axiale. (b) Evolution d’une déformation plastique d’un NTC ZZ sous contrainte. Zone ombrée indique le chemin de migration de la dislocation. [168]

Pendant l’avancée de la dislocation, la symétrie du NTC peut changer et passer de ZZ à AC. Ce changement d’hélicité est la définition d’une jonction intramoléculaire qui mène à une différence de propriété électronique, à l’intérieur d’un même NTC, comme le montre la figure 4.44. [164], [168]

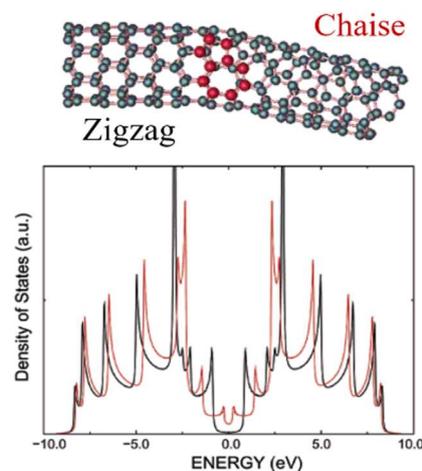


Figure 4.44 : Structure atomique d’une jonction intramoléculaire ZZ-AC. Les boules rouges notent les atomes formant les paires heptagone-pentagone et la densité électronique d’état liée au NTC ZZ parfait (noir) et au NTC AC parfait (rouge).[164]

La déformation de ce type de défaut dépend de la courbure du NTC et donc de son diamètre, puisqu'ils dépendent des défauts topologiques. Les petits diamètres sont avantagés et ont moins de risque de subir des dislocations. Au-dessus d'une valeur critique de courbure, le comportement plastique devient possible et les NTC peuvent être ductiles. [164], [168]

b. Défauts sur deux ou plus nanotubes de carbone : coalescence et jonction

Sous irradiation électronique ou haute température (1000°C), deux NTC ont plusieurs réactions possibles. Ils peuvent coalescer, comme le montre la figure 4.45a, ou ils peuvent se souder suivant différentes géométries (« X », « Y » ou « T »). La figure 4.45b illustre une soudure en « X » entre un NTC ZZ et un NTC AC. La coalescence réorganise les deux NTC en un seul NTC déformé. La soudure, quant à elle, amène la présence de 6 heptagones à chaque croisement. La structure contient les deux comportements, métallique et semi-conducteur. Aux croisements, les états électroniques sont plus denses menant à un fort comportement métallique. [164]

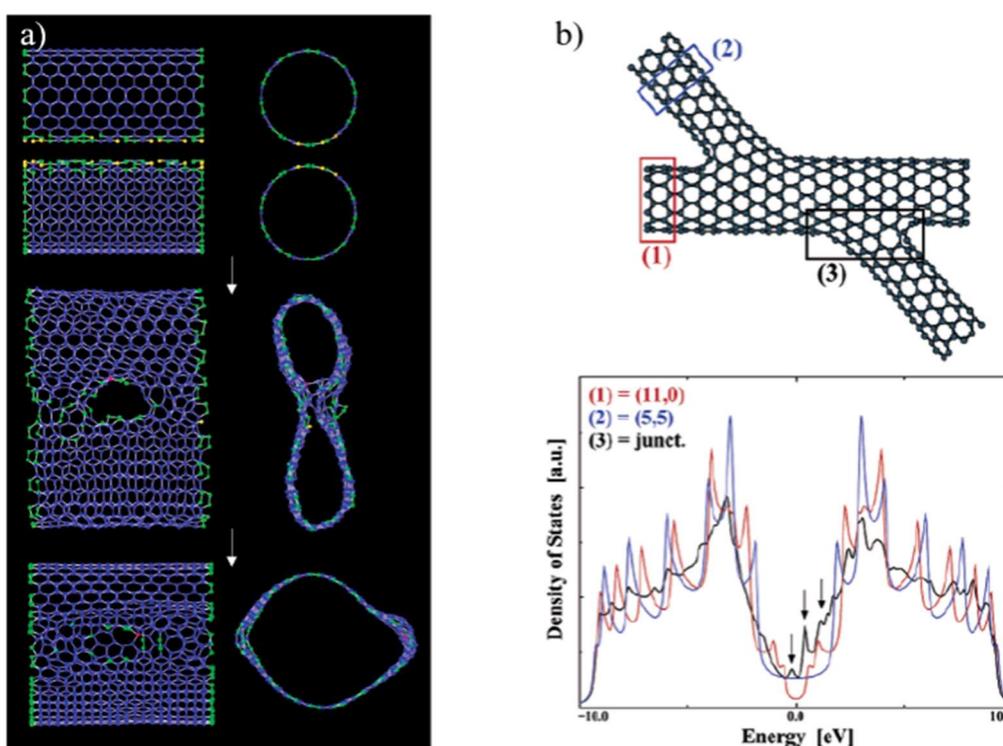


Figure 4.45 : (a) Séquence de coalescence (coté et vue en coupe) entre deux NTC AC en un seul NTCSP avec un diamètre plus grand. (b) Jonction parfaite X créée par soudure entre un tube AC et un tube ZZ et la densité d'état liée au NTC AC (ligne bleue), au NTC ZZ (ligne rouge) et à la jonction (ligne noir). [164]

| | HOPG | Graphène | Nanotube de Carbone | |
|---------|-----------------|---|---------------------|--|
| Défauts | Ponctuels 0D | défauts de Stone-Wales, lacunes uniques | | |
| | | lacunes multiples | | |
| | | | inclusions | |
| | Linéaires 1D | dislocations | | |
| | | plis | défauts de bord | jonctions intramoléculaires |
| | Structuraux 2D | Jointes de grains, Champs de contraintes élastiques | structures de moiré | défauts de capsule, lacunes multiples |
| | | marches | | coalescence, jonctions de plusieurs nanotubes |
| | Structuraux 3D | | inclusions | |

Figure 4 .46 : Récapitulatif des défauts des différentes surfaces carbonées étudiées

Des défauts ponctuels (0D), linéaires (1D) et structuraux (2D et 3D) se retrouvent dans les trois types de substrats, HOPG, Graphène et NTC. Les différents défauts possibles en fonction du substrat sont récapitulés dans la figure 4.46. Nous constatons que pour les trois substrats, les défauts de Stone-Wales et les lacunes uniques sont des défauts ponctuels 0D. Les lacunes multiples ne sont pas considérées comme des défauts ponctuels pour les NTC, tout comme les inclusions n'en sont pas pour le graphène. En effet, pour les NTC les lacunes multiples provoquent des déformations structurales. Les inclusions, elles, sont des défauts structuraux pour le graphène.

Les dislocations sont des défauts linéaires communs aux trois substrats. Les autres défauts linéaires sont spécifiques à chaque substrat, tous comme les défauts structuraux 2D. Les marches, dans les défauts structuraux 3D, se trouvent être le seul autre type de défauts communs pour le HOPG et le graphène. Le reste des défauts structuraux est, là aussi, spécifique à chaque substrat.

Comme cela a déjà été souligné dans le chapitre précédent, les défauts modifient la mobilité des agrégats et leur croissance. En effet, la mobilité des agrégats est influencée par les propriétés topologiques et électroniques de la surface. Ainsi, les nanostructures obtenues peuvent être vues comme la signature de la structure locale de la surface. [67]

Nous analyserons et comparerons dans le chapitre suivant, le comportement des agrégats déposés au regard des défauts énoncés.

Chapitre 5 : Dépôt sur défauts

5.1 HOPG

De nombreuses études ont été menées sur les substrats de HOPG. Ce dernier est, en effet, un matériau modèle, facile d'accès et dont les propriétés sont très connues. Les expériences menées ici ont eu pour but de comparer le comportement de différents types d'agrégats par rapport aux défauts. Dans un premier temps, les recherches déjà menées seront présentées, afin de définir les comportements connus des agrégats, pour ensuite les comparer aux expériences effectuées durant les travaux de cette thèse.

5.1.1 Défauts structuraux

a. Marche

Yoon et al montrent en 2003 [171], grâce à la simulation DLA, que les agrégats d'or, Au_{140} sont mobiles le long des marches du graphite. Lorsqu'un agrégat diffuse en haut d'une marche, sur une terrasse, il tend à s'éloigner du bord et à continuer sa diffusion vers une marche ascendante. Une fois arrivé sur cette marche, l'agrégat est piégé, contraint par la pente montante, comme le montre la figure 5.1.

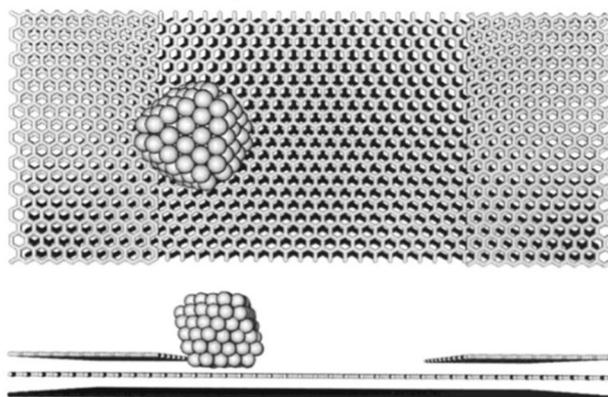


Figure 5.1 : Vu du dessus (haut) et vu de profils (bas) d'agrégat Au_{140} adsorbé sur une surface de graphite avec une marche ascendante. [88]

Cette simulation a été confirmée par des expériences de dépôts d'agrégats de cuivre ou d'argent déposés sur des substrats d'HOPG, comme le montrent les figures 5.2 et 5.3. Le bord des marches peut être assimilé à des feuilles de graphène comme on peut le voir sur l'image 5.2. Les calculs montrent que l'énergie de liaison des ad-atomes de métal est plus élevée sur le bord de marche (de 1 à 5 couches de graphène) que sur le plan basal des terrasses. Les marches sont donc préférentiellement décorées.

La décoration des marches coexiste avec la décoration des terrasses. Afin de pouvoir observer spécifiquement la décoration de marches, la couverture de dépôt doit être basse afin de permettre une nucléation hétérogène, comme visible sur la figure 5.3. Dans un premier temps, il est possible d'observer que les agrégats se déposent le long de la marche en une ligne quasi 1D (figure 5.3a), puis lorsque le taux de couverture augmente, les agrégats présentent une croissance perpendiculaire à la marche avec une structure dendritique comme sur les défauts ponctuels (figure 5.3b). [35], [67], [83]

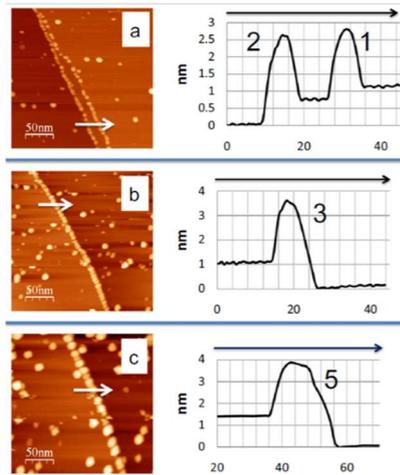


Figure 5.2 : Images AFM de marches de HOPG de différentes épaisseurs décorées avec des agrégats de cuivre et leur ligne de profil correspondante. Les nombres sur les profils donnent le nombre de couches de graphite des marches. (a) de gauche à droite : 2 couches et 1 couche de graphite, 1,5 V à la pointe de 0,3nA. (b) 3 couches de graphite, 1,5V et 0,3nA. (c) 5 couches de graphite, 1,5V et 0,1nA. [83]

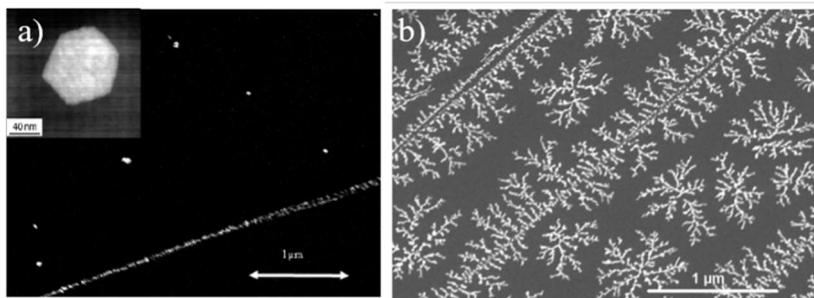


Figure 5.3 : (a) Image MEB d'agrégats d' Ag_{500} déposés sur HOPG décorant une marche et des défauts ponctuels au stade précoce de dépôt. L'insert révèle la nature cristalline des îlots formés. [67] (b) Image MEB d'un dépôt de 3 MC de Ag_{600} sur HOPG décorant des marches et des défauts ponctuels. [35]

Les images de la figure 5.4 montrent le dépôt de 2MC d'agrégats d'antimoine, à faible flux constant, sur un substrat d'HOPG effectué pour ce travail de thèse. Comme pour l'argent, les agrégats d'antimoine vont préférentiellement décorer les marches du fait de la nucléation hétérogène. Il est possible de voir, sur la figure 5.4b, que les agrégats Sb_{500} forment une ligne quasi 1D discontinue le long de la marche tout comme les agrégats d'argent (figure 5.4b). De plus, il est possible d'observer des structures dendritiques qui partent de façon perpendiculaire à la marche. Les agrégats d'antimoine ont donc un comportement similaire à ceux d'argent vis à vis des marches.

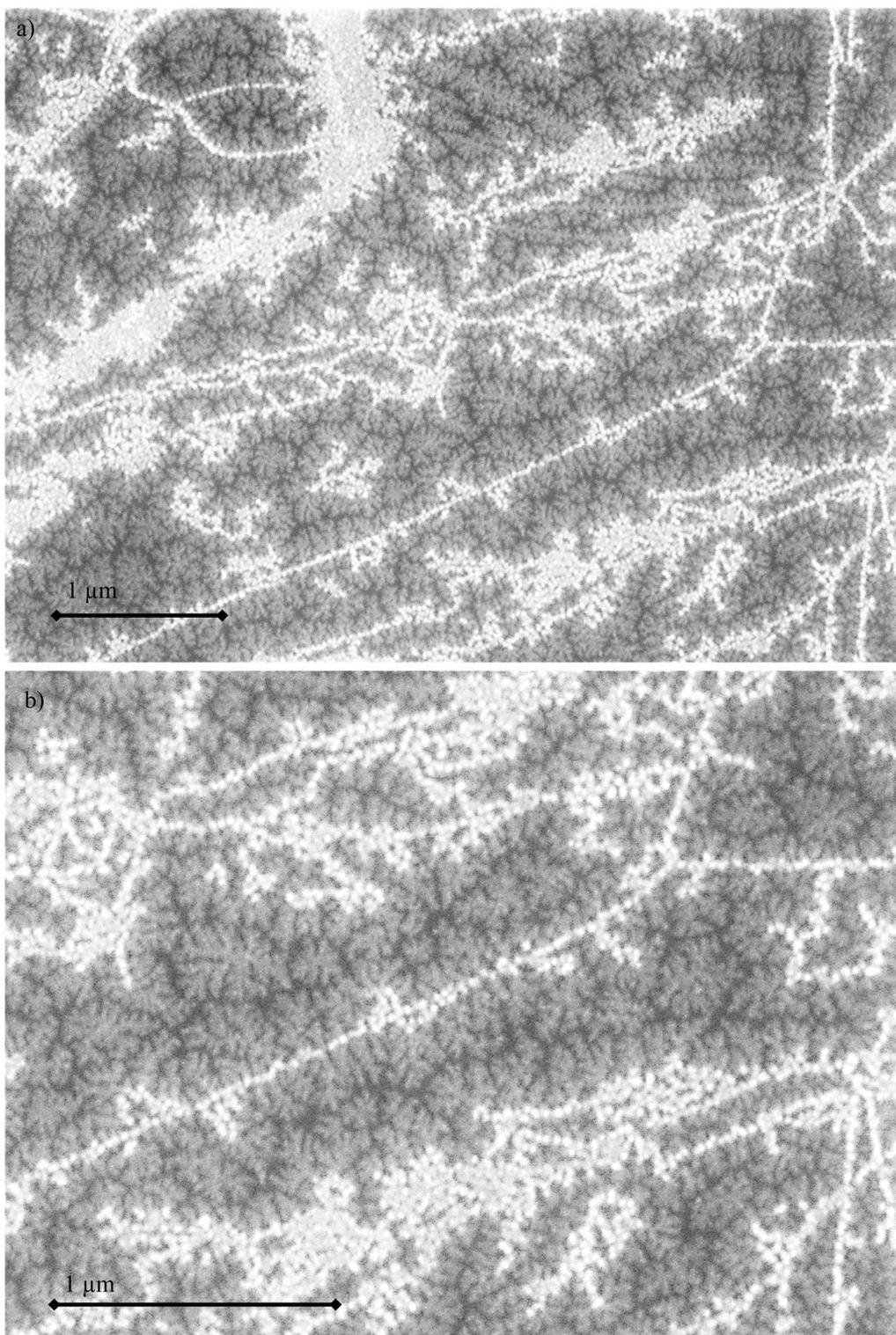


Figure 5.4 : Images MEB d'agrégat Sb₅₀₀ déposés sur HOPG décorant des marches et des défauts ponctuels.

b. Joint de grains

La nucléation hétérogène permet de décorer les marches mais aussi d'autres défauts, comme les joints de grains. La figure 5.5 montre une image MEB d'une surface d'HOPG, après un dépôt de 4 MC d'agrégats Ag_{500} , à un faible flux constant. La nucléation hétérogène souligne les joints de grains ainsi que les différentes orientations polycristallines de la surface de HOPG. Une simulation DFT et des modèles cristallographiques indiquent la possible présence de chaînes de pentagones-heptagones formant les joints de grains. Ces paires 5-7 sont des défauts de Stones-Wales qui localisent la densité de charge et sont donc des points de nucléation, confirmant l'idée que la surface de HOPG peut être assimilée à du GMC. La croissance, le long des joints de grains, ressemble à celle le long des marches. Elle commence par une croissance 1D, le long du joint de grain, suivie d'une croissance perpendiculaire dendritique (figure 5.5 haut).

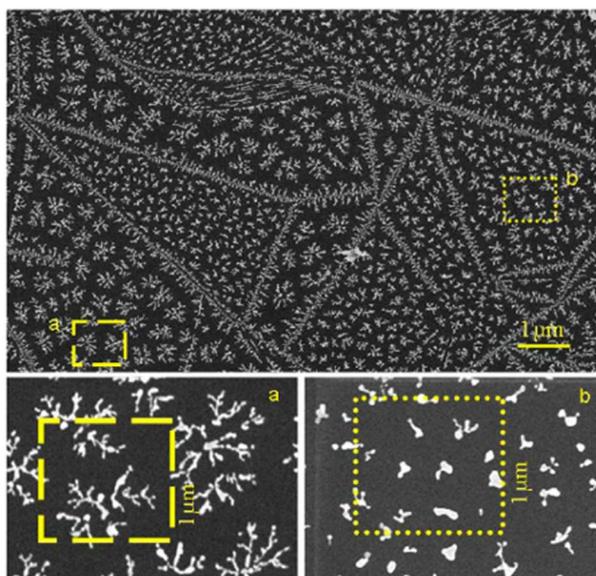


Figure 5.5 : Images MEB d'une surface polycristalline de HOPG. Le dépôt d'agrégat d'argent révèle les joints de grains et différencie les orientations de grains (partie haute). Partie basse de l'image : agrandissement de deux orientations. [67]

Les agrandissements, de la figure 5.5 bas, montrent plus précisément la croissance des agrégats en fonction des orientations des grains. La densité des structures est différente en fonction de cette orientation. Ces images mettent en évidence le lien entre l'orientation cristallographique de la surface et la mobilité des agrégats [35], [67].

Des images MEB du dépôt de 9MC d'agrégats Sb_{500} à faible flux constant sur un substrat d'HOPG sont présentées en figure 5.6. Elles montrent que ces agrégats se comportent, là encore, comme les agrégats d'argent vis-à-vis des joints de grains. On peut voir sur la figure 5.6a des lignes 1D d'agrégats dessinant les joints de grains. Les agrégats Sb_{500} ont, tout d'abord, suivi une croissance 1D le long du joint, puis, une croissance dendritique perpendiculaire. L'image 5.6b permet de voir que la densité de structure est la même sur les différents grains. La similarité de comportement entre les agrégats d'argent et d'antimoine permet de dire qu'il n'y a qu'une seule orientation sur toute la surface observée.

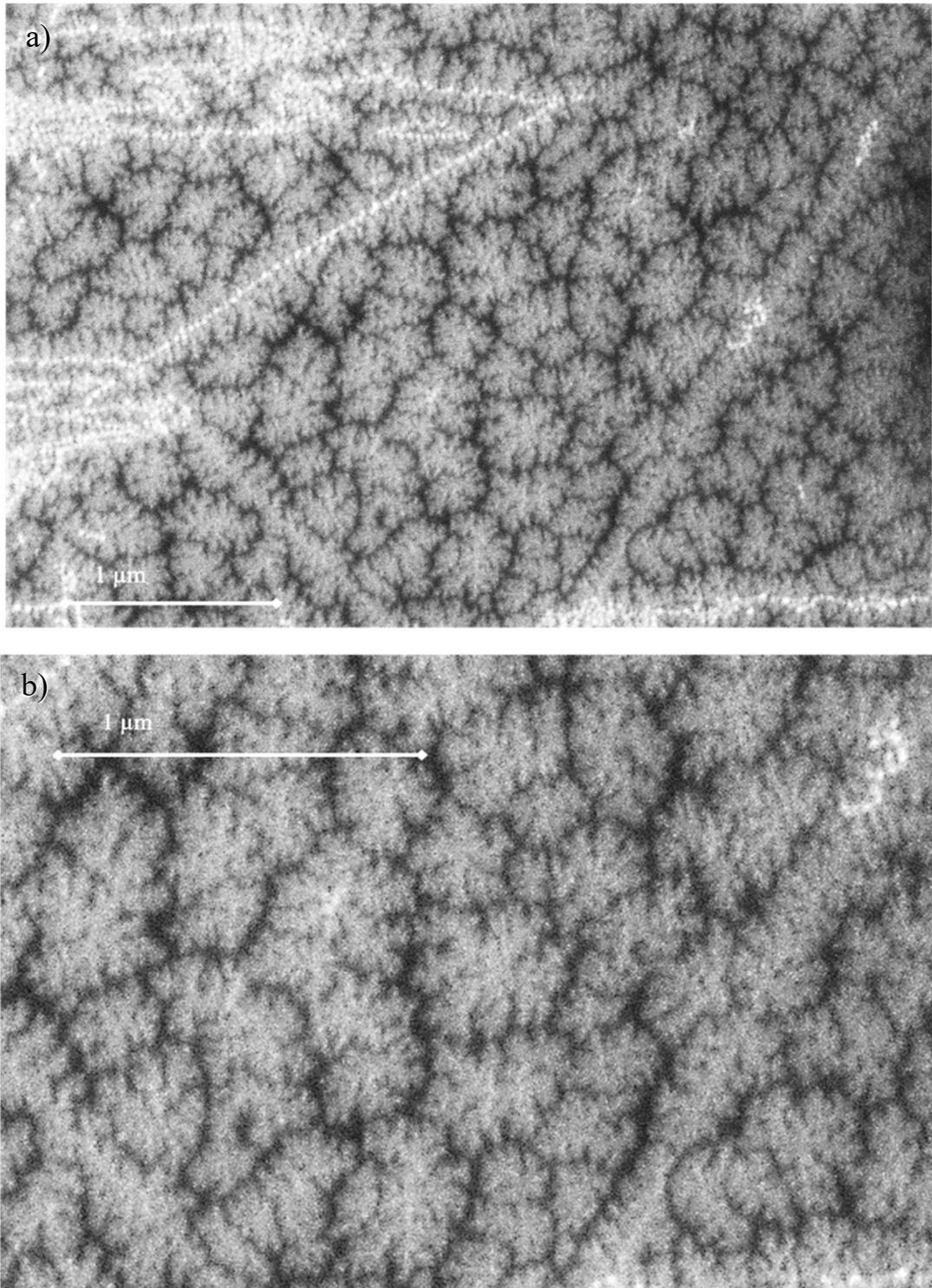


Figure 5.6 : Images MEB d'agrégats Sb_{500} déposés sur HOPG décorant des joints de grains.

c. Plis

L'expérience de dépôts d'agrégats Ag_{500} , sur une surface d'HOPG [1], au laboratoire montre la croissance des agrégats sur des plis formés à la surface. Les plis, trouvés sur le substrat, ont trois faces et sont composés de deux courbes concaves externes et de deux courbes convexes, entre les faces, comme le montre l'image AFM d'un pli (figure 5.7b). Les agrégats déposés révèlent différents types de sites de nucléation correspondant à différents défauts visibles sur l'image MEB du dépôt, comme l'illustre la figure 5.7a. Sur cette figure trois sortes de défauts différents existent qui sont les défauts ponctuels (c), les plis à trois faces (d) et les marches quasiment perpendiculaires aux plis (e). Les plis sont visibles par changement de contraste sur l'image MEB. Cette image permet de voir que la décoration des plis est très différente de celle des marches. Les bords concaves sont décorés par des lignes discontinues d'îlots, suivies elles-mêmes, par une croissance perpendiculaire des structures dendritiques. Les marches, elles, sont décorées par des lignes pointillées. Ces observations indiquent que les agrégats piégés sur le bord des plis sont mobiles, à la différence de ceux piégés au bord des marches. La figure 5.7a montre la présence d'îlots (f) sur la face haute du pli. En revanche, il ne semble pas y en avoir sur les deux autres faces indiquant que les agrégats, tombant sur l'une des faces externes, glissent vers le bord concave le plus proche, se faisant piéger par ce dernier. Les bords convexes, eux, entourant la surface haute vont agir comme des barrières répulsives et piéger les agrégats sur la surface.

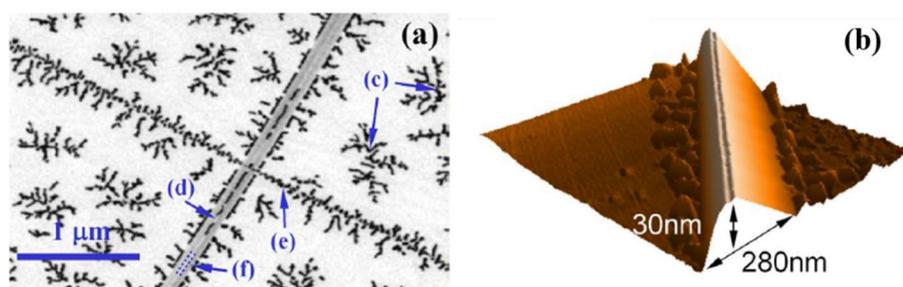


Figure 5.7 : (a) Image MEB de plis 3 faces (d) avec une marche traversante (e), et plusieurs défauts ponctuels (c) après un dépôt d'une monocouche d'agrégats d'argent. Îlots sur la face haute du pli (f). (b) Image AFM d'un pli, avec une petite face haute, sur une surface de graphite avec des îlots d'argent. [1]

La figure 5.8 montre l'image MEB de dépôts sur des plis de différentes largeurs. Elle montre que la croissance sur la face dépend de sa largeur. Plus le pli est large, plus la face est large et plus les îlots obtenus ressemblent à celles déposées sur une terrasse. Cela signifie que, plus la face haute est large, plus elle est comparable à une terrasse du point de vue de l'agrégat. [1], [35]

La figure 5.9 montre des agrégats Sb_{500} que nous avons déposés à faible flux constant sur un substrat HOPG présentant un pli très large. Il est possible de voir que la face haute du pli est suffisamment large pour que les agrégats puissent former des structures dendritiques. Cette image nous permet également de définir que le pli est composé de plusieurs feuilles de graphène grâce à la marche qui le traverse. Enfin, nous pouvons dire que le comportement des agrégats d'antimoine vis-à-vis d'un pli est similaire à celui des agrégats d'argent.

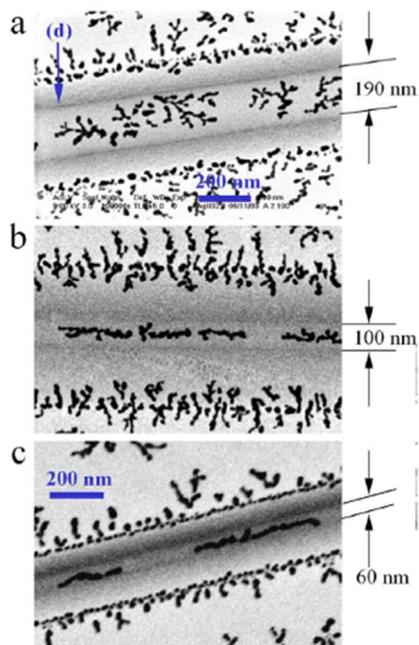


Figure 5.8 : Plis du graphite à trois faces avec différentes largeurs de faces hautes après dépôt de 2MC d'agrégats d'argent [1]

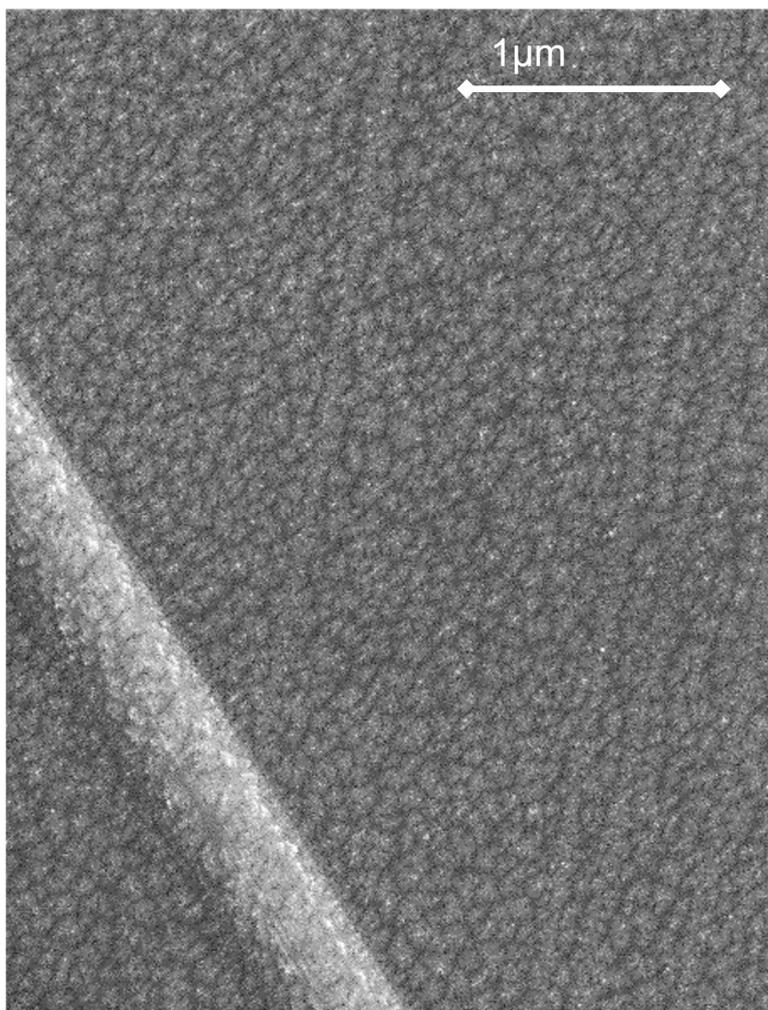


Figure 5.9 : Image MEB d'agrégats Sb_{500} déposés sur HOPG décorant un pli

5.1.2. Défauts étendus

Lors de dépôts d'agrégats Ag_{500} sur un substrat d'HOPG [67], il a été constaté une croissance anisotrope sur les terrasses des figures 5.10b, c et d. Les îlots (quasiment 1D) sont alignés sur les lignes, qui forment des oscillations super périodiques corrélées à la géométrie des grains (figure 5.10b). Des images STM, avant le dépôt (figures 5.10a), présentent des zones similaires avec des oscillations super périodiques des densités d'états électroniques. Ce modèle d'oscillation peut être expliqué par des interférences des ondes électroniques, confinées dans les joints de grains, ayant des orientations différentes.

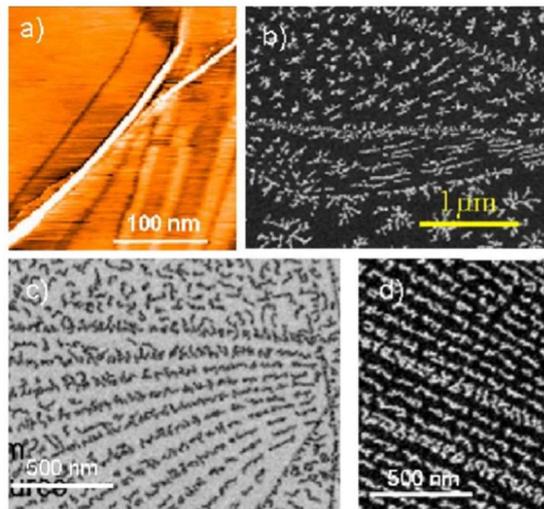


Figure 5.10 : (a) Image STM de surface de HOPG avant dépôt montrant des ondes électroniques stationnaires induites par un champ de contraintes élastiques. (b) Image MEB de HOPG après un dépôt d'agrégat d'argent, révélant l'influence de ces défauts sur la mobilité des agrégats. Images MEB d'oscillations super périodiques avec une symétrie conchoïdale (c) et linéaire (d). [67]

La variation spatiale, de la densité d'état électronique, modifie localement la mobilité des agrégats. Cette variation semble abaisser leur mobilité, menant à une croissance dépendant des champs de contraintes. Il est possible d'avoir des symétries conchoïdales (figure 5.10c) ou linéaires (5.10d). La sensibilité des agrégats aux variations locales de densité d'états électroniques est d'autant plus importante, que la longueur du phénomène est du même ordre de grandeur que la taille des agrégats [35], [67].

L'image MEB de la figure 5.11 est obtenue à la suite d'un dépôt d'agrégats d'antimoine effectué sur un substrat d'HOPG ayant subi de fortes contraintes mécaniques. Les flèches de la figure pointent la formation de structures linéaires parallèles aux marches présentes. Ces structures formées par les agrégats permettent de mettre en évidence des champs de contraintes élastiques dus au clivage du substrat.

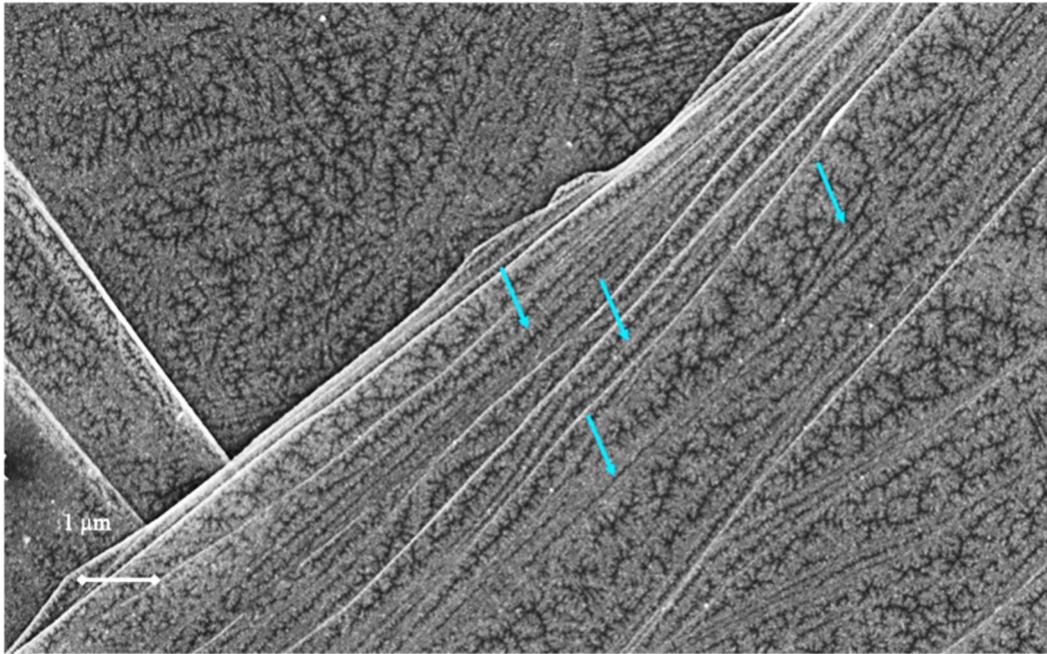


Figure 5.11 : Images MEB d'agrégats Sb_{500} déposés sur HOPG décorant des champs de contraintes

5.1.3. Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels, aussi appelés défauts de terrasses, peuvent être naturels ou artificiels. Pour rappel, les défauts sont des sites de nucléation pour les agrégats tant que leur taille est inférieure à celle des défauts. Des études théoriques et expérimentales, comme celles de Yoon et al, en 2003 [171], Hugentobler et al, en 2011 [85], Duan et al, en 2017 [172], montrent la façon dont les agrégats se déposent autour de lacunes, en fonction de la taille de ces derniers.

Des agrégats Au_{140} , aussi bien que Au_{586} , vont rester éloignés des trous dont la taille est supérieure à la leur, en laissant une large zone d'exclusion périphérique, comme illustré sur les figures 5.12a et 5.12b.

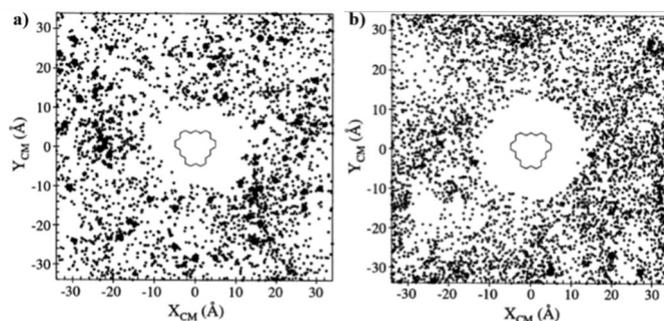


Figure 5.12 : Simulation DM : Position des centres de masse autour d'un trou (les polygones au centre des figures représentent les atomes de bords du trou) a) des agrégats Au_{140} et b) des agrégats Au_{586} . [171]

Alors que, si la taille des trous est du même ordre de grandeur que celle des agrégats, les agrégats vont tendre à recouvrir le trou qui deviendra un point de nucléation préférentiel,

comme le montrent les figures 5.13a et 5.13b. Les agrégats vont donc, préférentiellement, former des îlots autour ou sur les défauts ponctuels. [85], [171]–[173]

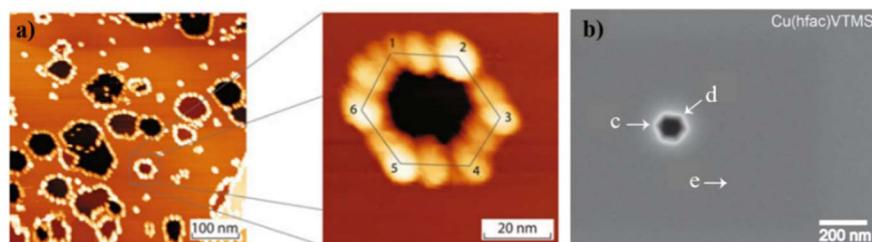


Figure 5.13 : a) Image STM d'or déposé sur HOPG avec des trous. Le zoom sur la droite montre un seul trou décoré avec des nanoparticules d'or. [94] b) Image MEB de surface HOPG après dépôt de Cu. L'hexagone représente le site du défaut de surface après pulvérisation d'ions suivit d'une oxydation à l'air ambiant. L'EDS effectuée sur les trois points (c, d et e) confirme la présence de cuivre.[172]

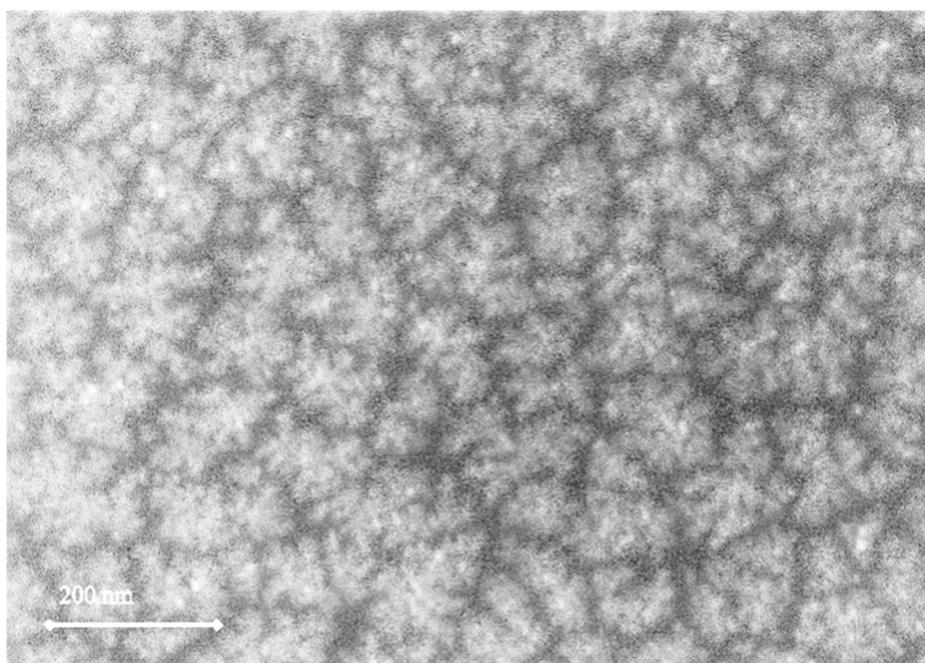


Figure 5.14 : Images MEB d'agrégats Sb₅₀₀ déposés sur HOPG décorant des défauts ponctuels en formant des structures dendritiques.

Il est à noter, cependant, que plus la taille des agrégats est proche de celle des défauts, plus il devient difficile de différencier les différents types de défauts ponctuels. Lors des dépôts d'antimoine à faible flux, menant à une nucléation hétérogène, des structures dendritiques sont visibles (figure 5.14). Néanmoins, il n'y a pas de défauts ponctuels identifiables. Les agrégats déposés font entre 1 et 2 nm de diamètre ce qui signifie qu'ils sont plus gros que des lacunes, même multiples, ou des défauts de Stone-Wales pouvant être présents sur les terrasses des substrat d'HOPG. Les formes des îlots dépendent donc des interactions entre les agrégats et les différentes couches de graphite superposées. Cette difficulté d'identification de défauts ponctuels, démontre l'importance et l'enjeu de l'étude de dépôt sur du graphène. L'absence d'interaction entre les couches permettrait de vérifier si la

forme des nanostructures est impactée par le type de défauts ponctuels sur lequel elle se forme ou non.

5.2. Graphène

Les défauts sur le graphène sont inévitables mais difficiles à observer et à caractériser avec les techniques classiques, du fait de leur dimension nanométrique. Le dépôt d'agrégats pourrait permettre d'observer et d'identifier les différents défauts existants. Pour le vérifier, plusieurs simulations et expériences de dépôt ont été réalisées.

5.2.1 Analyse des surfaces de graphène

Dans un premier temps, nous regardons les surfaces des substrats de graphène que nous utilisons pour les dépôts. Rappelons qu'il s'agit de feuillets de graphène déposés sur des grilles de cuivre PELCO de chez oxford instruments. La figure 5.15 montre des images MEB des substrats de graphène avant leur étuvage (5.15a), le spectre de masse des gaz résiduels durant l'étuvage (5.15b et c) et les images MEB après étuvage (5.15d).

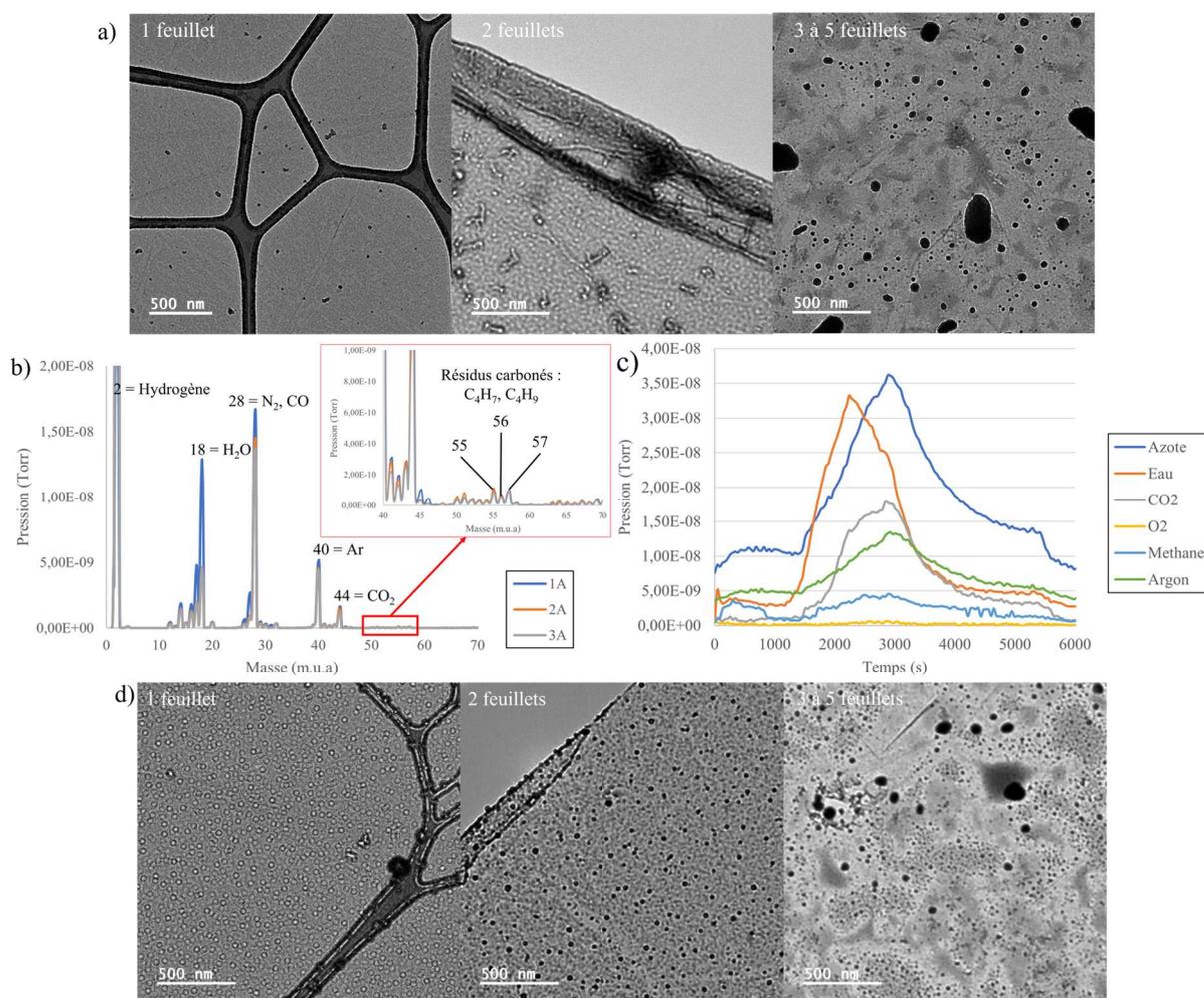


Figure 5.15 : a) Images MEB des substrats de graphène avant étuvage. b) Spectres de masse d'analyse de gaz résiduels de l'étuvage des substrats de graphène, en fonction de l'ampérage appliqué. c) Spectres de masse d'analyse de gaz résiduels de l'étuvage des substrats de graphène en fonction du temps d'étuvage. d) Images MEB des substrats de graphène après étuvage.

L'étuvage est efficace comme le montre les spectres de masse 5.15c et d. Nous pouvons également voir que l'étuvage n'endommage pas les substrats.

5.2.2. Dépôts sur graphène

Dans un premier temps, il est important de regarder le comportement des agrégats sur le graphène parfait. Les agrégats de métaux de transition (MT), comme l'or, l'argent ou le cuivre par exemple, déposés sur le graphène auto-supporté sont physi-sorbés c'est-à-dire que les interactions carbone – métal sont faibles. [155], [174]–[177]

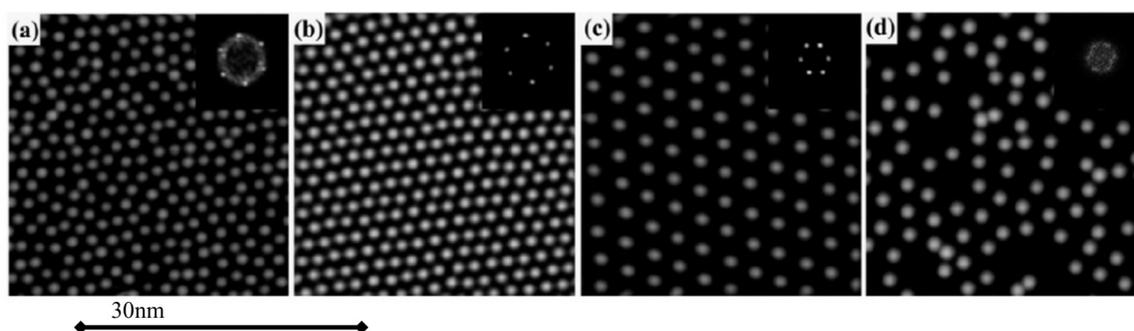


Figure 5.16 : Images STM (30 nm *30 nm) de Cs sur graphène sur substrat SiC(0001). (a) IMC Cs déposée sur une monocouche de graphène. (b) IMC Cs déposée sur une bi-couches de graphène. (c) 1/3 MC Cs déposée sur une bi-couches de graphène. (d) 1/3 MC Cs déposée sur six couches de graphène. Insert : spectre de puissance correspondant obtenu par transformation de Fourier des images STM.[178]

Les interactions carbone–agrégats peuvent être modifiées par le substrat sur lequel est déposé le graphène. Des simulations DFT ont montré que la distance entre le graphène et son substrat métallique est différente en fonction du métal utilisé. Par exemple, pour un substrat Ir (111), la distance vaut 0,34nm, ce qui est proche de la distance entre les couches de graphène dans le graphite (0,334nm), signifiant que les interactions électroniques entre le graphène et Ir sont faibles. La distance entre le graphène et un substrat de Ru (0001) est, quant à elle, deux fois plus courte, 0,145nm. Ce résultat signifie que les interactions électroniques entre les deux sont fortes. La structure des îlots obtenus par le dépôt d'agrégats de métaux alcalins sur du graphène sur substrat SiC dépend du nombre de couches de graphène, comme le montre la figure 5.16. Dans cette situation, les interactions entre les agrégats et le graphène sont ioniques. Il en va de même pour des agrégats de métaux de transition sur du graphène sur substrat SiO₂. La structure des îlots dépend du nombre de couches de graphène (figure 5.17). [155], [178] Nous allons maintenant regarder les dépôt effectué lors de cette thèse. Une différence majeure est le type de substrat utilisé pour le graphène. Il s'agit de substrat de grille de cuivre donc un support discontinu pour le graphène. Il pourrait donc être considéré auto-supporté par les agrégats dans les zones de « trous » des grilles.

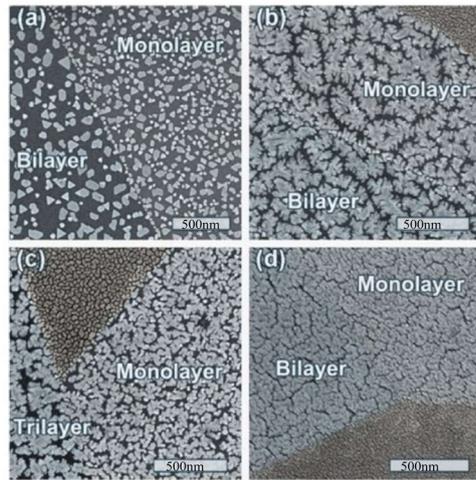


Figure 5.17 : Images MEB de différentes nanostructures Au formées par déposition d'or sur n -couches de graphène sur substrat SiC. (a) Polygones. (b) Dendrites. (c) Ilots irréguliers. (d) Agrégats denses. [178]

Les images de la figure 5.18 montrent des dépôts d'agrégats d'antimoine à faible flux constant, effectués durant ce travail de thèse, sur des graphènes ayant différents nombres de couches. Ces graphènes sont, eux-mêmes, déposés sur des grilles de cuivres. Pour la monocouche de graphène, du carbone amorphe appelé carbone lacey, assurant le maintien du graphène, se trouve sur la grille de cuivre. Ces images permettent de dire que le nombre de couches influe sur les nanostructures et la mobilité des agrégats Sb.

Sur une monocouche de graphène (figure 5.18a), les agrégats ont une très faible mobilité sauf au niveau du carbone lacey. En effet, les liaisons entre le graphène et son substrat (carbone lacey) évitent les liaisons pendantes π qui peuvent agir comme des défauts ponctuels pour les agrégats. Ces liaisons pendantes π vont capturer les agrégats, les empêchant d'avancer. On peut constater qu'il y a de plus gros ilots alors qu'il n'y a pas de carbone amorphe. Ces ilots pourraient indiquer la présence de défauts ponctuels dans le graphène. Un défaut ponctuel comme un trou formerait une zone de nucléation pour les agrégats, attirant ceux se déposant dans sa zone de capture.

Le dépôt sur deux à trois couches de graphène est illustré par la figure 5.18b. On peut voir que les agrégats ont la possibilité de se déplacer et donc de former des ilots plus gros que sur une monocouche. La même constatation est faite avec 5 couches de graphène, figure 5.17c. La forme sphérique des ilots indique que la mobilité des agrégats sur une ou plusieurs couches de graphène est très basse.

En revanche, les ilots sont plus gros sur 5 couches que sur 2-3 couches permettant de conclure que la mobilité est plus grande sur 5 couches que sur 2-3, comme le montre la figure 5.19. Plus il y a de couches de graphène, plus les interactions entre les agrégats Sb et la première couche de graphène vont ressembler aux interactions entre les agrégats et le graphite. Quand le graphène a des interactions fortes avec le substrat, les interactions avec les agrégats déposés sont faibles. Dans ce cas, les agrégats déposés vont former des ilots 3D. A l'inverse, lorsque le graphène a de faibles interactions avec le substrat alors les interactions avec les agrégats sont fortes et les ilots formés sont en 2D. Les interactions avec le graphène peuvent aller jusqu'à l'immobilisation des agrégats.

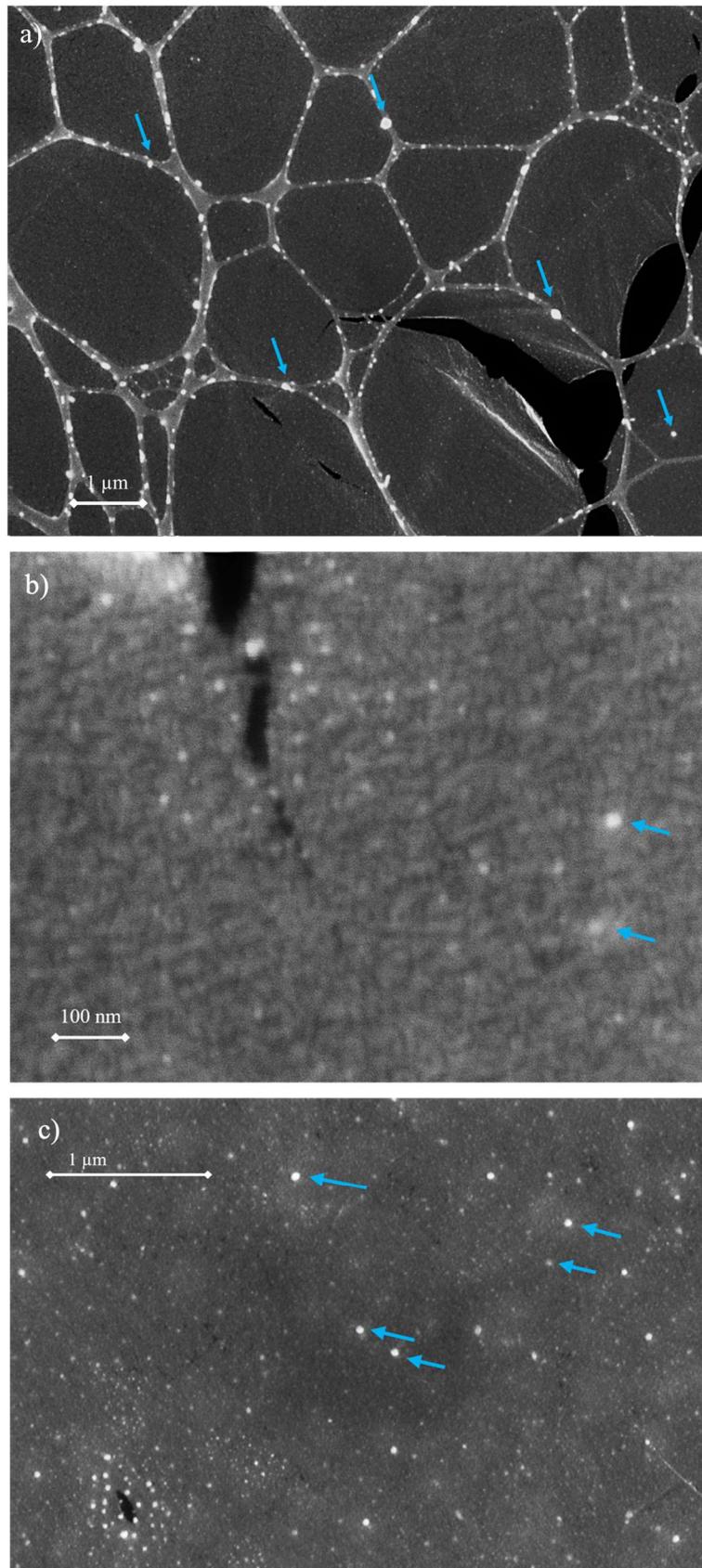


Figure 5.18: Images MEB de dépôts d'agrégats Sb_{500} sur graphène @ grille de cuivre, a) monocouche, b) 2-3 couches, c) 5 couches avec une déchirure menant une déformation locale de la structure du graphène

On peut, également, remarquer sur ces images, des tailles différentes de nanoparticules sur le substrat obtenu par dépôts d'agrégats de tailles comparables. On peut par analogie, identifier par ce comportement, différents défauts présents sur ces échantillons de graphène. On peut aussi relier la taille des nanoparticules aux nombres de feuillets, comme dans le cas de la taille des marches de la figure 5.2. De même, on peut observer la décoration de lacunes multiples comme sur la figure 5.13. ou encore sur la figure 5.18c. Une variation à plus grande échelle des densités locales de nanoparticules, peut être associée aux effets de moiré.

Enfin, les distributions de tailles différentes sur la figure 5.19 semblent indiquer, en plus d'une mobilité locale différente, l'existence de plusieurs régimes de nucléation (les distributions sont asymétriques et semble s'élargir). Sur la figure 5.19d, il existe de larges zones, sur quelques micromètres carrés, sans îlots révélant des zones sans défaut, le flux faible de dépôt, ne permettant que la nucléation hétérogène.

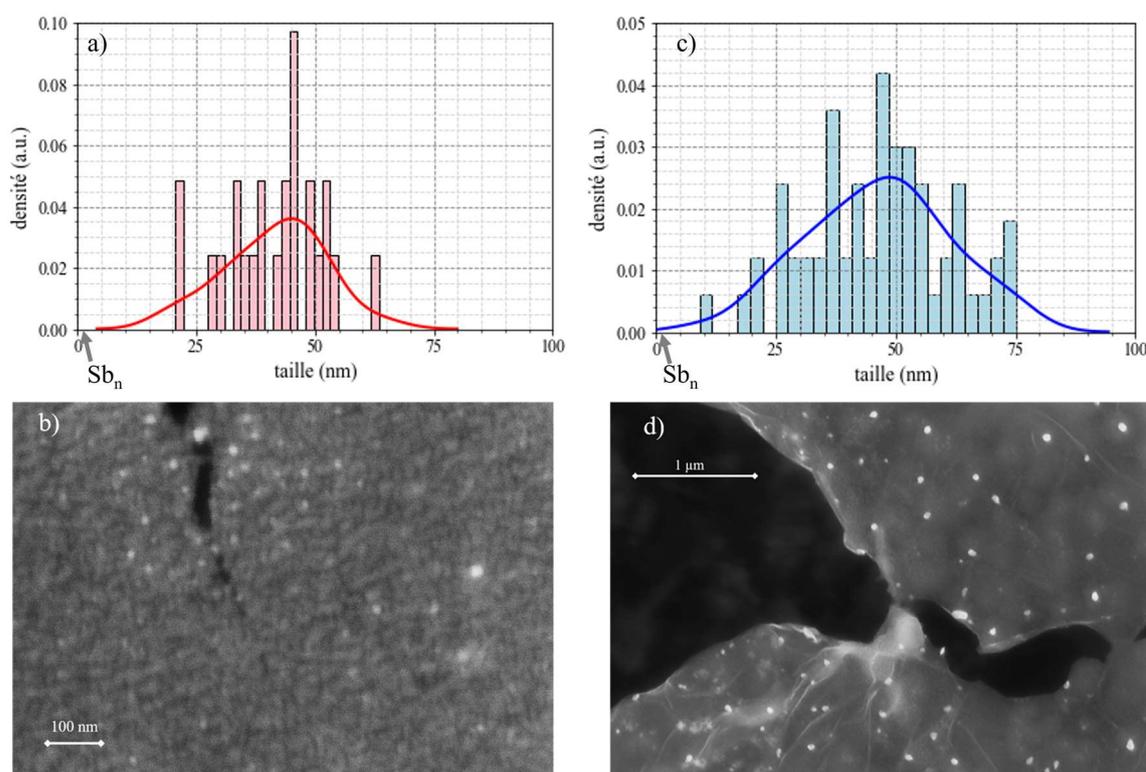


Figure 5.19 : Histogramme des tailles des îlots sur a, b) 2-3 couches de graphène et c, d) 5 couches de graphène et les images correspondantes.

5.2.3. Défauts ponctuels

Plusieurs simulations DFT de dépôt de lithium sur du graphène comportant des défauts ponctuels (mono trou, bi trous et défauts de SW) ont été effectuées. Elles ont été comparées aux résultats de dépôts sur du graphène parfait. [179]–[183]

La figure 5.20 montre ainsi des simulations d'un atome de Li sur du graphène parfait (figure 5.20a), du graphène avec un trou (figure 5.20b1), du graphène avec deux trous (figure 5.20b3) et du graphène avec un défaut de SW (figure 5.20b2), associés à leur barrière d'énergie respective. La barrière de diffusion est plus basse pour le graphène avec des

défauts que pour le graphène parfait. La mobilité la plus élevée est obtenue pour le graphène avec deux trous. Lorsque les agrégats de Li rencontrent un défaut de SW, ils s'orientent simultanément au-dessus du pentagone et de l'heptagone comme l'illustre la figure 5.21.

Lorsque la taille de l'agrégat de Li augmente, l'interaction avec le défaut s'amplifie, ce qui accroît le taux de nucléation. La présence de défauts augmente, donc, le taux de nucléation des agrégats ainsi que leur mobilité dans la région autour du défaut.

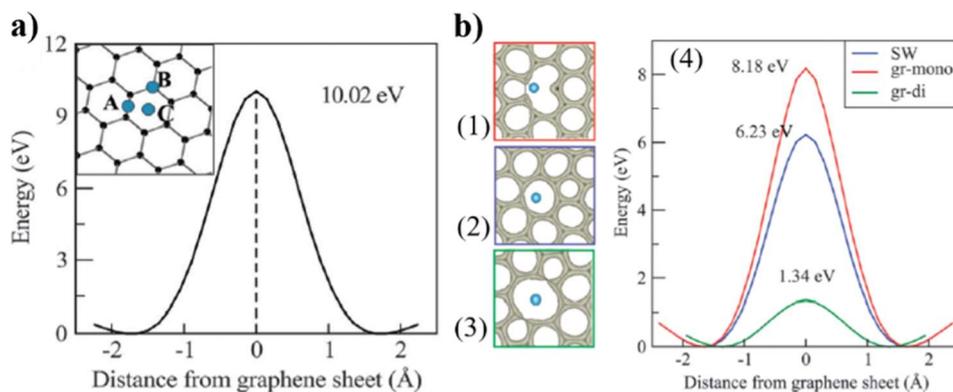


Figure 5.20 : a) Barrière d'énergie pour la diffusion de Li sur une feuille de graphène parfait via le centre de l'hexagone. Insert : trois positions initiales de Li marquées par A, B et C. Elles relaxent toutes en revenant à C. [192] b) Iso surface de densité électronique totale de graphène avec un atome de Li pour : (1) mono trou, (2) défaut de Stone Wales et (3) bi trous, et (4) les barrières d'énergie correspondantes. [182]

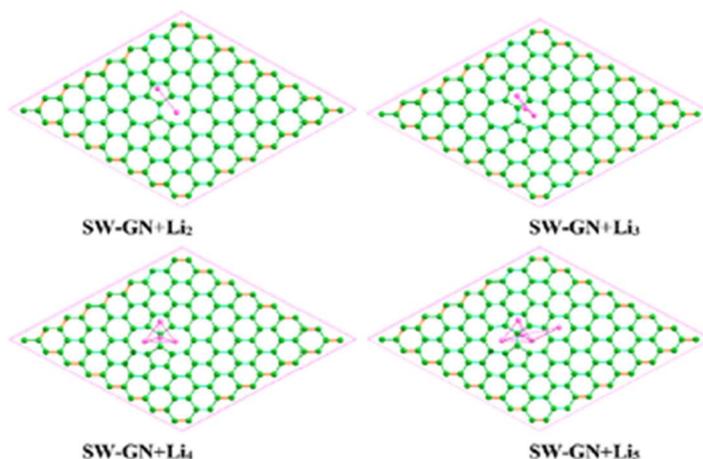


Figure 5.21 : Géométries optimisées de graphène avec défaut de SW + système Li_x [183]

Des simulations DFT ont également été effectuées pour des dépôts sur graphène, parfait et avec défauts, de Ni [184], Pt [185], Na [186] ou encore pour AlCl [187]. Lorsque les agrégats de nickel sont déposés sur du graphène avec des trous, leur croissance est dépendante de la taille du défaut. Lorsqu'il s'agit de petits défauts, leur croissance est asymétrique alors que pour de gros défauts, la croissance est symétrique comme le montre la figure 5.22.

On constate que la stabilité thermodynamique augmente avec la taille du trou. Pour le platine, la présence de trous facilite la nucléation des agrégats sur le graphène en augmentant la force de la liaison.

La réactivité du graphène vis-à-vis du platine est la suivante : la réactivité du graphène avec trois trous est supérieure à celle du graphène avec deux trous, elle-même, supérieure à celle du graphène avec un trou qui est, elle-même, supérieure à celle du graphène parfait. Il en va de même pour les agrégats de Na et AlCl. La présence de trous augmente le taux de nucléation.

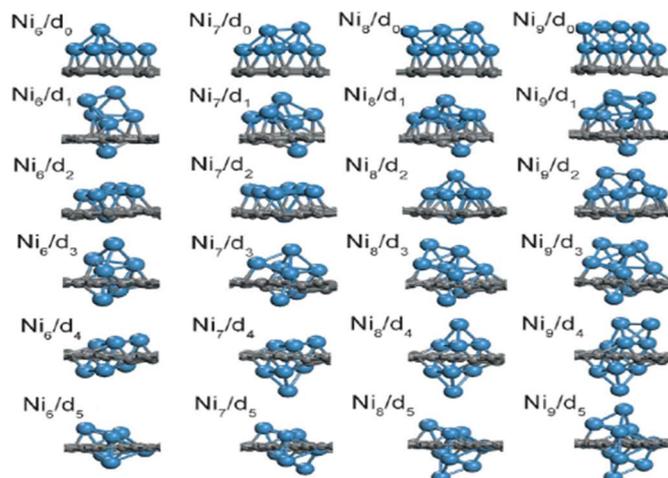


Figure 5.22 : Configuration d'agrégats de Ni sur différents substrats de graphène. d_x est le nombre d'atomes retiré pour former le défaut, augmentant de, zéro atome à la première rangée, à cinq atomes dans la dernière rangée. Ni_x décrit la taille de l'agrégat de Ni. [184]

Les dépôts d'agrégats de Sb_{500} tendent à être en accord avec les simulations. Les flèches bleues, sur la figure 5.18, indiquent quelques-uns des îlots sphériques qui pourraient être les marqueurs de défauts ponctuels. En effet, quand le flux de dépôt est faible, la nucléation hétérogène est favorisée. Les agrégats vont, donc, tendre, prioritairement, à décorer ces défauts.

5.2.4. Défauts 1D

La figure 5.23 montre des déchirures dans le graphène pouvant mener à des défauts de bords et à des projections de dislocation. On observe une grande densité d'îlots sphériques à proximité des déchirures indiquant une plus grande densité de défauts sur les trois types de graphène. Il n'est pas possible, sur ces images, de discriminer les défauts linéaires des défauts ponctuels. Il faudrait, pour cela, faire varier la couverture et/ou changer la taille des agrégats.

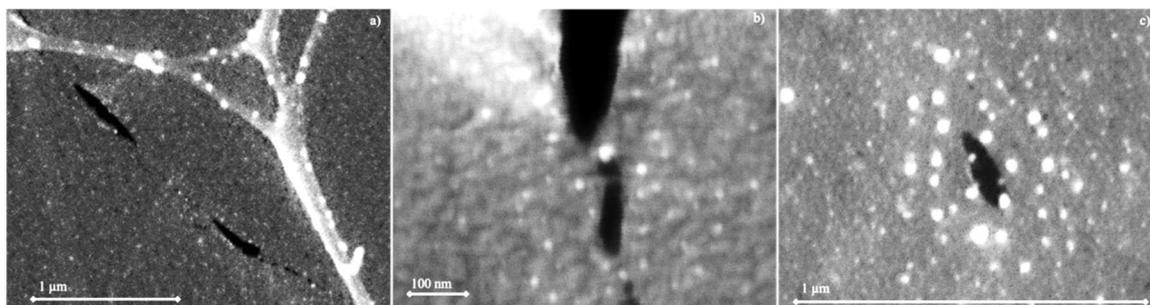


Figure 5.23 : Images MEB de dépôts d'agrégats Sb_{500} sur des déchirures de feuilles graphène @ grille de cuivre, a) monocouche, b) 2-3 couches, c) 5 couches

5.3. Nanotubes de carbone

5.3.1 Etuvage des nanotubes de carbones

Nous utilisons des nanotubes multi-parois de chez Sigma Aldrich. Comme pour le graphène et les substrats d'HOPG, nous avons étuvé les nanotubes de carbone avant de déposer dessus. La figure 5.24 montre les spectres de masse des analyses de gaz résiduels effectués durant l'étuvage. Nous pouvons voir qu'à 5A, en fin d'étuvage, il n'y a quasiment plus de résidus carbonés. Ces résidus peuvent provenir des nanotubes de carbone ainsi que des fullerènes souvent présents lors de la synthèse de nanotubes multi-parois.

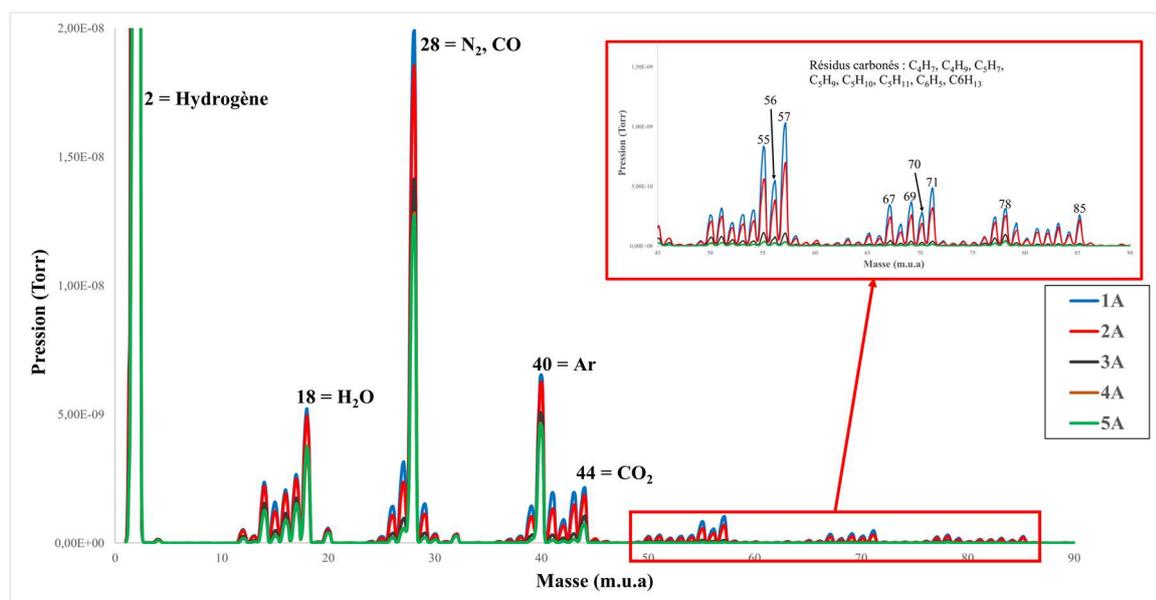


Figure 5.24 : Spectres de masse d'analyse de gaz résiduels d'étuvage de nanotubes de carbone à différents ampérages appliqués

5.3.2. Dépôts sur nanotubes de carbone

De nombreuses simulations de dépôts d'agrégats sur des NTC ont été effectuées, préférentiellement avec des agrégats de platine [188]–[192] et quelques-unes avec des agrégats d'or [191], [193], d'argent [194] et d'oxyde de fer [195]. Ses simulations nous apprennent que la mobilité des agrégats dépend de la chiralité des NTC et de leur rayon. En effet, les agrégats vont avoir des sites de fixation préférentiels, représentés en figure 5.25, qui seront plus ou moins accessibles en fonction de la chiralité et du diamètre du NTC. Lorsque le diamètre des nanotubes augmente, la distance entre le centre des sites hexagonaux diminue s'approchant de la position des sites dans le graphite, ce qui diminue la mobilité des agrégats puisque leur coordination augmente.

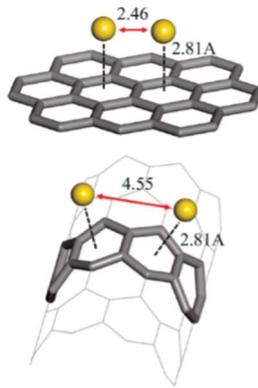


Figure 5.25 : Sites les plus stables sur une surface (haut) de graphite et (bas) de NTC la longueur de liaison entre agrégats et atomes de carbones est de 2.85 Å pour Au et 2.78 Å pour Pt. La valeur présentée est la valeur moyennée. [191]

Ces simulations montrent que la présence de défauts diminue la mobilité des agrégats en les piégeant. Par exemple, Kim et al ont montré que les agrégats de platine sont piégés par les lacunes et les défauts de Stones-Wales ce qui permet de les fixer plus facilement sur le nanotube.

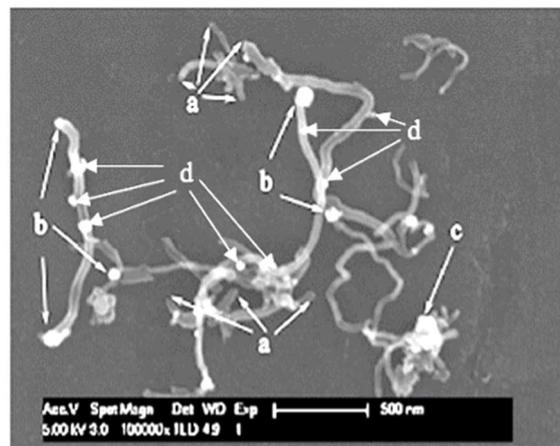


Figure 5.26: Image MEB de NTCMP hautement dilué fonctionnalisé avec des nanoparticules de platine [196]

Une expérience de dépôt d'agrégats de platine sur des NTCMP a été menée par Xu et al en 2007, illustrée en figure 5.26. [196] Ils ont mis en évidence que les agrégats se déposent préférentiellement sur les extrémités des nanotubes ouvertes (b) et sur le carbone amorphe (c) ainsi que sur les défauts ponctuels (d). Il est facilement observable que les extrémités fermées des NTC (a) ne comportent aucun agrégat. Les agrégats permettent ici de caractériser les extrémités et de pointer les défauts des parois des NTC.

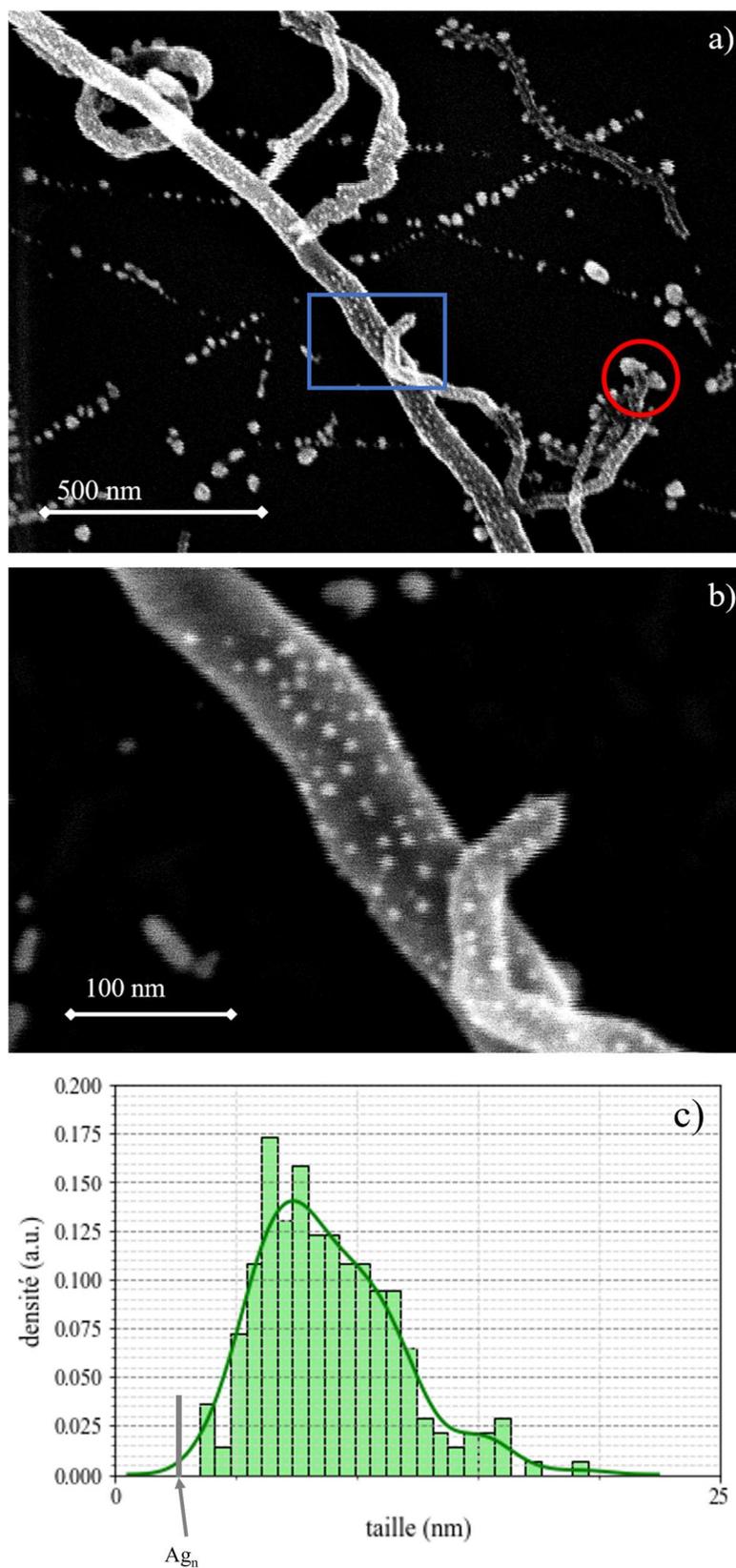


Figure 5.27 : Images MEB d'agrégats Ag_{500} déposés sur des NTCMP de diamètre a) 40 à 60 nm. Le cercle rouge montre des extrémités ouvertes, b) zoom montré par le carré bleu et c) un histogramme des tailles des particules obtenues sur les NTCMP, la taille des agrégats déposés initialement est indiqué par le traits gris.

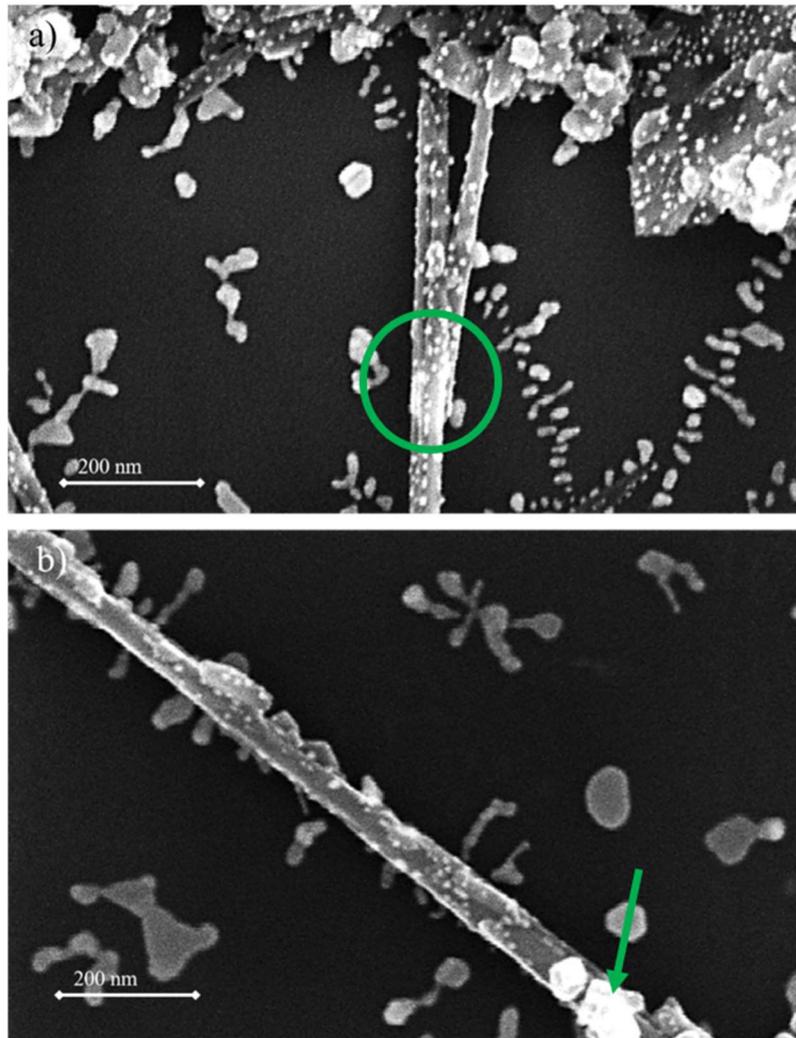


Figure 5.28: Images MEB d'agrégats Ag₅₀₀ déposés sur des NTCMP a) avec une jonction marquée par un cercle vert et b) des amas de carbone amorphe marqués par une flèche.

Des dépôts d'agrégats d'argent sur des NTCMP ont été effectués durant cette thèse. Les images de la figure 5.27 et 5.28 et 5.29 ont été obtenues au MEB. On observe sur les NTCMP des agrégats déposés sur les parois. On peut donc dire que les agrégats se sont retrouvés piégés par des trous, ou des défauts de SW, présents sur les parois des nanotubes. L'histogramme de la figure 5.27c montre que les structures sont plus grosses que les agrégats déposés, ce qui signifie que les agrégats sont mobiles sur les parois des NTC et qu'il y a bien nucléation et croissance d'îlots.

On observe également, sur la figure 5.27a, des amas d'agrégats (cercle rouge) semblables à ceux observés par Xu et al sur les extrémités ouvertes des NTC. Il est possible d'en déduire que sous ces amas se trouve une extrémité ouverte, puisque qu'il n'y a aucun amas sur les extrémités fermées comme le montre la figure 5.27b. Comme les agrégats de platine, les agrégats d'argent vont préférentiellement se déposer sur les défauts ponctuels et les extrémités ouvertes permettant de les caractériser. Les trous et les défauts de SW ayant des tailles du même ordre de grandeur, il n'est pas possible de différencier ces deux types de défauts sur les images obtenues. La figure 5.28a montre des NTCMP avec une jonction. Un amas d'agrégats est visible au point de jonction (cercle vert). La figure 5.28b, elle,

montre des amoncellements de carbone amorphe sur un nanotube (flèche verte). En comparant les structures sur les NTCMP et sur le graphite servant de substrat, il est possible de voir que les agrégats sont moins mobiles sur les NTC que sur le graphite, tant sur la figure 5.27 que sur la figure 5.28.

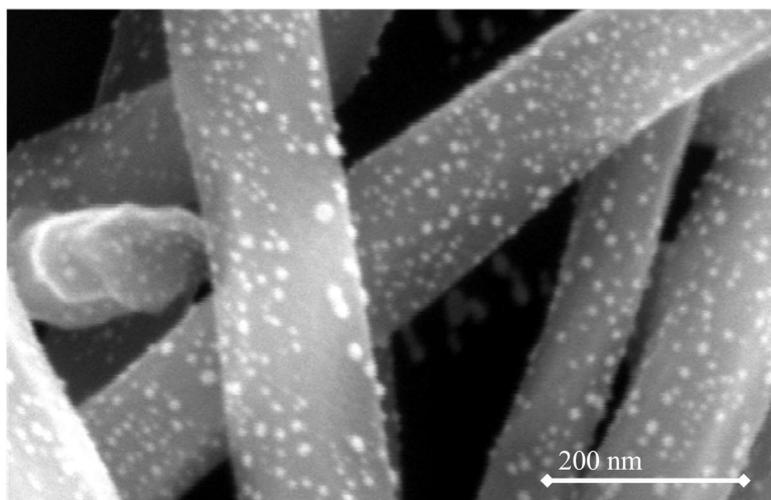


Figure 5.29 : Image MEB d'agrégats Ag₅₀₀ déposés sur des NTCMP. On peut observer la décoration de défauts ponctuels, de défauts linéaires ...

Nous n'avons, malheureusement, pas pu caractériser complètement les défauts des graphènes dont nous disposons, pas plus que nous n'avons pu faire un lien univoque entre caractérisations des défauts et observation avec d'autres outils d'analyse et/ou modifications des propriétés. En effet, en plus de travaux au sein du laboratoire, les accès aux plateformes universitaires, pour la microscopie, notamment, ont été aussi beaucoup plus difficile d'accès, pendant une période de profonde rénovation et de restructuration de l'environnement Paris-Saclay.

Les résultats présentés dans ce chapitre sont des résultats préliminaires appelant à de nouveaux dépôts et de nouvelles caractérisations, du fait de l'immobilisation du dispositif expérimental et du contexte de travaux dans lequel s'est déroulé cette thèse.

La modification des propriétés par le dépôt d'agrégats est également une perspective très intéressante. En effet, la nucléation hétérogène sur un défaut, modifie ce défaut. Pour exemple, les lacunes se trouvent comblées, les liaisons pendantes passivées et les énergies de surface modifiées.

Partie 3 : Étude du vieillissement de nanostructures d'argent

Les structures fractales sont des systèmes métastables, hors équilibre thermodynamique, dont la morphologie est contrôlée par la cinétique. De ce fait, il y a un surplus d'énergie de surface, les poussant à relaxer vers une forme plus stable. Nous allons montrer la stabilité de ces structures, face à une augmentation de température, ainsi que les effets d'impuretés chimiques, dans les mécanismes de diffusion, de nucléation, de croissance et de relaxation. Nous avons pu également constater, lors de nos différentes manipulations, la stabilité, au moins morphologique de ces structures, à la température ambiante et sous environnement atmosphérique normal, pendant de nombreux jours voire des semaines. Cependant, toute utilisation de ses nanostructures, dans des dispositifs applicatifs, nécessite de garantir une certaine pérennité, une durée de vie raisonnable, devant l'usure, l'usage et le vieillissement.

Le rôle des mécanismes de restructuration dans le processus de relaxation est primordial pour étudier la stabilité des fractales d'argent et leur vieillissement. Ces mécanismes seront donc détaillés dans le chapitre 6. Dans un premier temps, la relaxation puis les stabilités thermiques et ensuite chimiques seront présentées pour être finalement comparées. De fait, ces paramètres influencent fortement la relaxation. Par la suite, dans le chapitre 7, des dépôts d'argent purs de plusieurs années seront analysés en fonction de leur morphologie et de leur composition chimique pour définir les processus impactant le vieillissement. En effet, il est déjà connu que les fractales d'argent sont stables plusieurs jours après leur dépôt alors que leur stabilité sur plusieurs années n'a, à notre connaissance, jamais été étudiée jusqu'à lors. Idem pour les mécanismes de corrosion à l'échelle nanométrique, qui sont encore assez peu connus. Par ailleurs, compte tenu de leur très grande surface apparente, la mise en évidence de mécanismes de fixation d'agents polluants pourrait être très prometteuse d'un point de vue applicatif. Toutes ces raisons, ont motivé cette étude des effets du vieillissement. Nous avons pu effectuer cela sur de nombreux échantillons, de dépôts précédents, vieux de plusieurs mois ou années, conservés à température ambiante et dans des conditions normales de pression, d'atmosphère et d'exposition, parallèlement au travail de jeunesse et de maintenance du dispositif expérimental.

Chapitre 6 : La relaxation

6.1. La relaxation

Comme cela a déjà été dit précédemment, la forme fractale n'est pas une forme d'équilibre thermodynamique. C'est une forme métastable à longue durée de vie, comme nous allons le montrer au chapitre 7. Cette forme peut donc relaxer au court du temps. Les différents mécanismes de relaxation ont, tout d'abord, été étudiés grâce aux simulations par les groupes d'Irisawa et de Jullien dans le milieu des années 1990. Il existe 3 grands types de mécanismes de transports de matière qui entre en jeu dans le processus de relaxation présentés en figure 6.1 :

- Évaporation – condensation ou murissement d'Oswald : les atomes partent de l'îlot pour se recondenser ailleurs
- La diffusion périphérique : les atomes des agrégats diffusent sur la périphérie de l'îlot menant vers une structure plus lisse
- Le flux visqueux : tout le volume des atomes se déplace

Deux de ces mécanismes de transport sont communs à la diffusion des agrégats par mouvement individuel (évaporation-condensation et diffusion de surface). Ici, ils sont envisagés d'un point de vue dynamique. L'évolution temporelle de la forme fractale reflète le mécanisme de relaxation puisqu'elle est conduite par les déformations locales. Plusieurs auteurs ont fait des simulations afin de définir l'évolution temporelle des paramètres caractéristiques des fractales avec la largeur de bras ξ , le rayon de giration R_g , c'est-à-dire la taille totale de l'îlot, et le périmètre P . [79], [197]–[200]. Cette évolution est décrite comme des lois de puissance dépendant du mécanisme de transport de matière :

$$P = t^{-\alpha} \quad (6.1)$$

$$R_g = t^{-\beta} \quad (6.2)$$

$$\xi = t^\gamma \quad (6.3)$$

α, β, γ dépendent du mécanisme de relaxation. Les trois mécanismes pouvant avoir lieu en même temps, la relaxation se divise en séries d'événements associés à chacun des mécanismes où le plus rapide dirige le changement de forme. Les auteurs ont cherché à déterminer lequel de ses processus était dominant en regardant la relaxation d'un point de vue déterminisme ou probabiliste. [79], [197], [198], [201], [202]

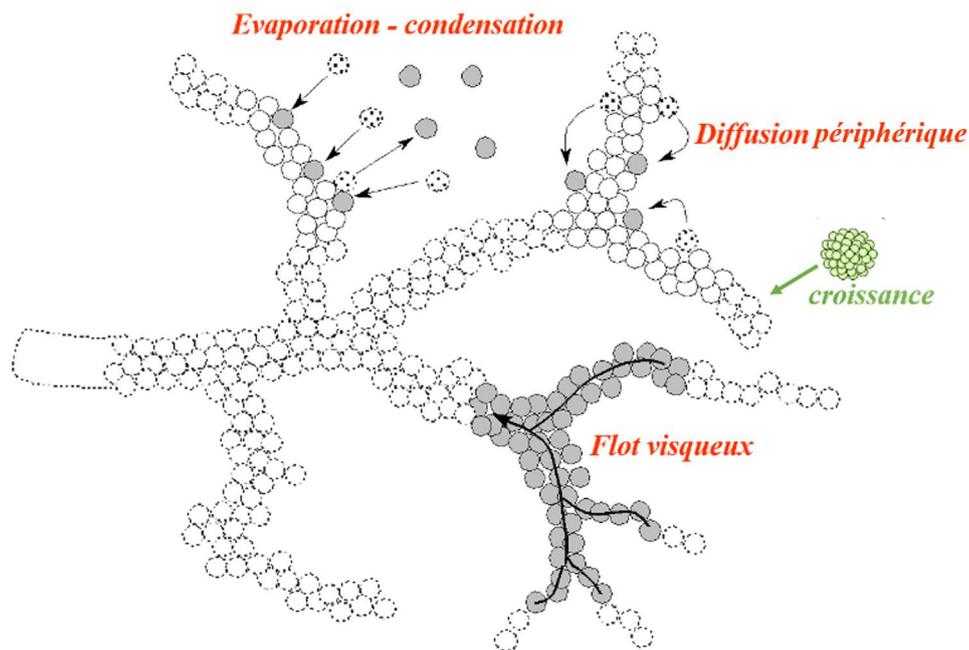


Figure 6.1 : Schéma des mécanismes atomiques de relaxation d'une structure fractale

6.1.2. L'évaporation condensation

La probabilité qu'un atome évapore peut s'écrire [197], [202] :

$$\mathcal{P}_{ec} = \mathcal{P}_0 \exp\left(-\frac{nE_b + \Delta\mu}{k_b T}\right) \quad (6.4)$$

Avec :

- \mathcal{P}_0 la probabilité de saut sur le substrat, $\mathcal{P}_0 = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{k_b T}\right)$
- ν_0 le taux de saut réussi d'un atome sur le substrat
- ΔE_a l'énergie d'activation de la diffusion sur le substrat
- n , le nombre de liaisons que l'atome doit casser pour évaporer
- E_b , l'énergie de liaison entre atomes
- $\Delta\mu$, le gain de potentiel chimique associé à la condensation

La relaxation par évaporation condensation mène à une fragmentation de la fractale en plusieurs îlots plus petits et compacts. Les plus petits îlots peuvent condenser sur les plus gros puisqu'ils ont une plus grande pression de vapeur. Dans ce cas, la forme de relaxation est une série de disques sans mémoire de la forme d'origine. Ici $P = t^{-\frac{1}{2}}$, $R_g = t^{\frac{D^f-2}{2D^f}}$ et $\xi = t^{\frac{1}{2}}$. [197], [200], [201]

6.1.3. La diffusion périphérique

La diffusion périphérique des atomes, le long de l'îlot se fait en cassant et en créant des liaisons avec les atomes voisins, menant à un déplacement pas à pas. On peut donc exprimer la probabilité de diffusion [197], [202]:

$$\mathcal{P}_{dp} = \mathcal{P}_0 \exp\left(-\frac{nE_b+mE_a}{k_b T}\right) \quad (6.5)$$

Avec

- \mathcal{P}_0 la probabilité de saut sur le substrat, $\mathcal{P}_0 = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{k_b T}\right)$
- ν_0 le taux de saut réussi d'un atome sur le substrat
- ΔE_a l'énergie d'activation de la diffusion sur le substrat
- n , le nombre de liaisons que l'atome doit casser pour évaporer
- E_b , l'énergie de liaison entre atomes
- m , le nombre de liaisons conservées pendant le déplacement
- E_d , la barrière de potentiel à surmonter pour diffuser sur la périphérie malgré les liaisons conservées. Cette énergie est proportionnelle à m

Dans le modèle macroscopique de Jullien et al [198], la diffusion périphérique est simulée en résolvant l'équation différentielle qui décrit le déplacement normal z du contour de la structure (3.35) :

$$\frac{\partial z}{\partial t} = B \frac{\partial^2 K}{\partial s^2} \quad (6.6)$$

avec $B = \frac{\xi_0^4}{t_0}$, où K est le rayon de courbure locale, s l'abscisse curviligne, ξ_0 la largeur initiale de la branche et t_0 le temps de diffusion typique relié à D .

Cette expression combine la loi de Fick, relation linéaire reliant pression et courbure, et la conservation de la masse. Les équipes d'Irisawa et de Jullien s'accordent pour des lois d'échelle typiques de la forme : $P = t^{-\frac{1-D^f}{2D^f}}$, $R_g = t^0$ et $\xi = t^{\frac{1}{4}}$, pour ce cas. Les simulations montrent que les bras de la structure fractale épaisissent puis se cassent en un certain nombre de fragments en fonction des variations du rayon de courbure, comme

illustré sur la figure 6.2. Contrairement à l'évaporation condensation, le squelette de la structure d'origine est conservé et R_g reste globalement constant durant le processus. La répartition de masses, et donc D_f , est également conservée, jusqu'aux dernières étapes de la relaxation. A partir de ce moment-là, les fragments prennent une forme circulaire et R_g décroît légèrement. Des disques polydispersés en résultent et leur nombre, N_f , semble dépendre de la dimension fractale initiale D_f et s'exprime [79] :

$$N_f \approx f(D_f) \frac{S}{\xi_0^2} \quad (6.7)$$

Où S est la surface de la structure fractale. La fonction f n'est pas explicite mais le nombre de fragments augmente quand D_f diminue. L'équipe de Jullien a également défini que les bras de la structure ne fragmentent que lorsque le rapport longueur/largeur critique atteint 75. Les distances entre les fragments sont donc de $75 \cdot \xi_0$. [79]

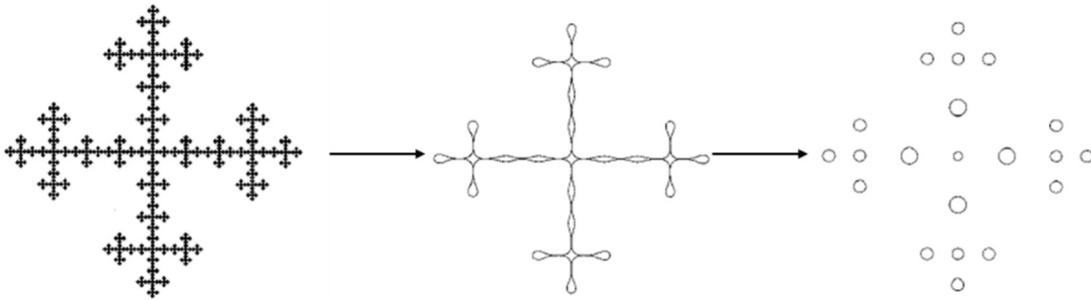


Figure 6.2 : Fragmentation d'une fractale de Vicsek par diffusion périphérique [79]

6.1.4. Le flux visqueux

Pour ce mécanisme, Jullien et al considèrent la structure comme un fluide homogène de forte viscosité. Ainsi, il est possible de réduire les équations de Navier-Stokes [198] :

$$\nabla \cdot v = 0 \quad (6.8)$$

$$\eta \Delta v = \nabla p \quad (6.9)$$

v décrit la vitesse associée aux déplacements du fluide, p l'excès de pression et η le coefficient de viscosité.

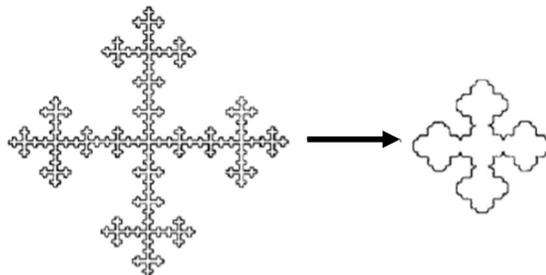


Figure 6.3 : Évolution du contour d'une fractale de Vicsek par la diffusion périphérique flux visqueux [198]

Quand le flux visqueux est le mécanisme dominant de la relaxation, la structure se contracte dans son ensemble, ξ augmente et R_g diminue simultanément, comme l'illustre la figure

6.3. Au dernier stade de la relaxation $\xi = R_g$, l'autosimilarité est donc perdue et la structure adopte une forme compacte. Les simulations de Jullien et al mènent à $P \propto t^{-1}$, $R_g = t^{-\frac{2-D_f}{D_f}} \xi \propto t$. [198], [201]

6.2. Stabilité thermique et chimique de nanostructures d'argent

6.2.1. Stabilité thermique

Depuis les années 90, des expériences ont été réalisées par de nombreuses équipes montrant un changement de morphologie des structures dendritiques sous l'effet de la température. La relaxation peut posséder différents régimes qui ne sont pas pilotés par les mêmes mécanismes de transport de matière, comme le reflète les exposants différents dans l'évolution temporelle des grandeurs caractéristiques des fractales (équations 6.1 et 6.3).

Au laboratoire, nous nous intéressons à la stabilité des agrégats et des nanostructures obtenues par leur dépôt depuis les années 2000. Lorsqu'elles sont chauffées, les nanostructures dendritiques d'argent, d'or ou d'antimoine voient la taille de leur bras s'élargir. Ce phénomène appelé granulo-croissance est caractéristique de la relaxation thermique. Il est analogue à celui observé lors du frittage des matériaux, comme les céramiques, qui est bien représenté par les simulations comme illustré sur la figure 6.4. [77], [199]–[201], [203]–[205]

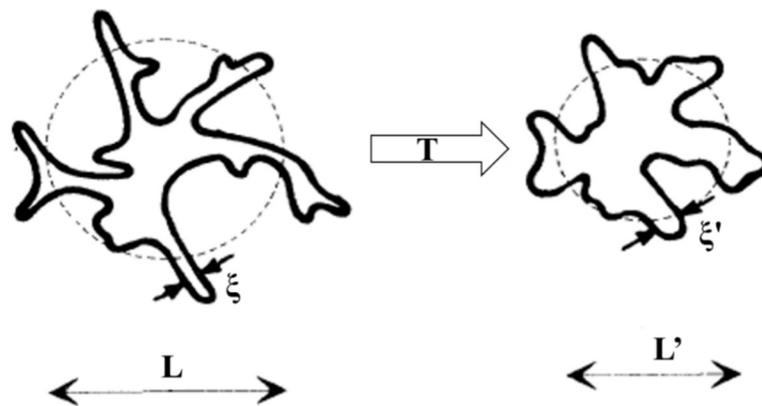


Figure 6.4: Schéma 2D d'un ilot à deux étapes d'un frittage où les longueurs caractéristiques varient de ξ et L vers $\xi' > \xi$ et $L' < L$ [202]

La première approximation faite, afin d'expliquer les processus qui ont lieu durant la relaxation thermique, est de ne considérer dans le modèle, que la description topologique et morphologique de la structure dendritique et de ne prendre ainsi en compte que la conservation de la masse et l'invariance d'échelle. Ce parti pris permet d'ignorer les caractéristiques physiques du système telles que l'énergie de surface et/ou la viscosité. Ce mécanisme mène à une contraction d'ensemble de la structure. La largeur de bras ξ augmente, la taille globale L diminue et la dimension fractale D_f reste constante tant que L et ξ sont assez éloignées, comme le montre la figure 6.4. Cette description statistique ne dépend pas des caractéristiques de la surface externe de la structure. [199], [200], [203], [205]

Les mécanismes de transport de la matière, lors de la relaxation, lorsqu'ils sont introduits, impliquent une évolution temporelle des paramètres caractéristiques de la structure fractale. La description devient beaucoup plus compliquée car la cinétique et les changements morphologiques diffèrent en fonction du mécanisme dominant. Les mécanismes de transport de matière sont ceux présentés en début de chapitre dans la partie 6.1 : l'évaporation – condensation, la diffusion périphérique et le flux visqueux.

La description topologique semble être plus proche d'une relaxation dirigée par le flux visqueux et non par la diffusion périphérique. On peut observer que lors de la diffusion périphérique, il semble que la taille globale ne change pas. En reprenant les équations 6.1, 6.2 et 6.3, dans le cas du flux visqueux, Olivi-Tran et al montrent que $\alpha = \gamma = 1$ et $\beta = \frac{2-D_f}{D_f}$. Ceci indique bien une contraction globale du système.

D'un autre côté, si on avait à faire à un mécanisme de diffusion périphérique, on devrait observer un élargissement des bras avec une taille globale quasiment constante, menant à une fragmentation en plusieurs disques comme illustrée sur la figure 6.2. Dans un premier temps, Olivi-Tran et al trouvent, au temps courts, les exposants $\alpha = \frac{D_f-1}{2D_f}$, $\beta = 0$ et $\gamma = \frac{1}{4}$. Ces exposants correspondent à une relaxation dirigée par le mécanisme de la diffusion périphérique. [79], [197], [198]. Dans le domaine des temps plus longs, Peleg et al [200] ont établi les exposants $\alpha = \frac{1}{2}$, $\beta = \frac{2-D_f}{2D_f}$ et $\gamma = \frac{1}{2}$ décrivant une relaxation dirigée par le mécanisme d'évaporation condensation. [197], [201]

La conservation de la taille globale de la structure est très importante. Cette conservation signifie que la granulo-croissance est un processus qui ne possède pas l'invariance d'échelle. Les changements morphologiques aux différentes échelles, ne sont pas similaires. Bien que le squelette d'origine de la fractale soit conservé, le pattern de construction de la fractale a été modifié. [197], [199]–[202], [205]–[209]

a. Modification de morphologie des bras

Le chauffage des fractales mène à des modifications morphologiques au court du temps mais ne modifie pas la distribution, ni la population des îlots sur les substrats. Ces modifications, au court du temps, sont appelées transitions morphologiques. [4], [201]

Les modèles théoriques, 2D de relaxation thermique, basés sur la diffusion de surface, montrent que, dans un premier temps, à courte distance, il y a une perte des « doigts » des bras des îlots alors qu'à grande distance la structure fractale reste intacte, comme gelée, ainsi qu'on peut le voir sur la figure 6.5 présentant l'évolution morphologique d'une fractale d'antimoine chauffée à 180°C pour différentes durées.

L'épaisseur des bras va augmenter régulièrement avec la durée de chauffage. Cela signifie qu'il y a mouvement de matière le long des bras de la fractale lors du chauffage. Lorsque la température augmente, la diffusion de surface des atomes est activée leur permettant de passer d'un site à faible coordination à un site à plus haute coordination menant à un adoucissement de la rugosité de la structure. Ce mouvement est piloté par la réduction de l'énergie de surface de la structure. Progressivement, les bras les plus petits vont disparaître au profit des bras les plus grands permettant leur élargissement.

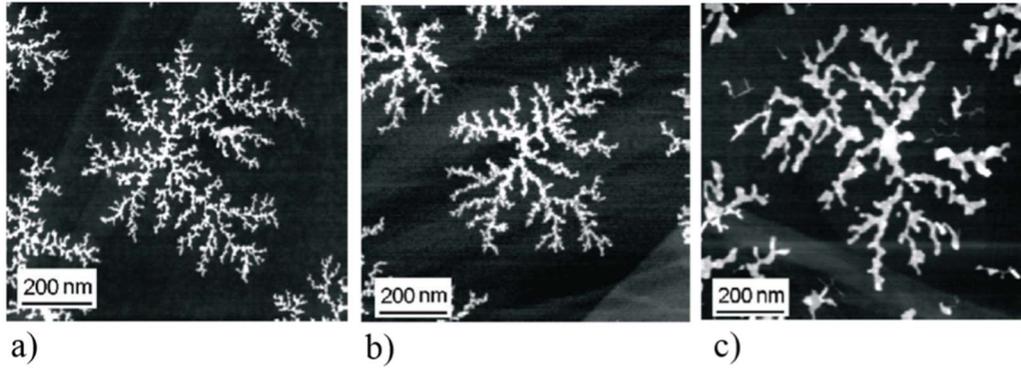


Figure 6.5 : Image MEB de nano fractales d'antimoine obtenue par déposition d'agrégat de Sb_{500} sur HOPG a) sans chauffage, chauffé à $180^{\circ}C$ pendant b) 160 minutes et c) 870 minutes.[201]

La figure 6.6 montre l'évolution du ratio des largeurs de branches de la fractale sur la largeur des branches sans chauffage, en fonction de la durée de chauffage, en échelle logarithmique. Ces résultats proviennent de l'analyse de données sur différentes fractales telles que celles présentées sur la figure 6.5. Cette figure illustre le comportement théorique de ce ratio, lorsque la relaxation est uniquement contrôlée par la diffusion périphérique (ligne pleine) ou qu'elle est contrôlée par flux visqueux (ligne pointillée). En début de chauffage, le mécanisme dominant est alors la diffusion périphérique. La granulo-croissance des bras sans modification de la taille globale est donc la signature du mécanisme de diffusion périphérique sans diffusion de volume. [4], [65], [77], [201], [208]–[211]

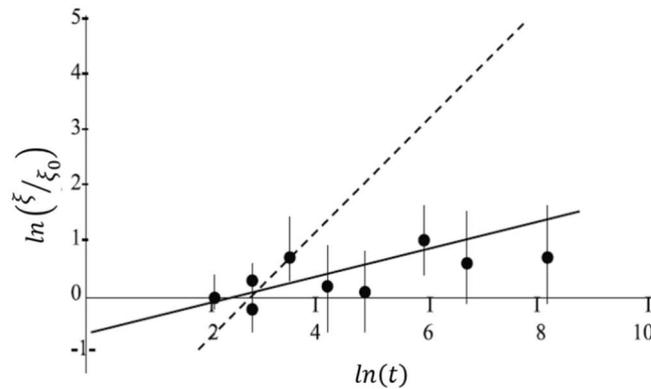


Figure 6.6 : Évolution du ratio d'épaisseur de bras de fractales d'antimoine chauffées à $180^{\circ}C$ sur la largeur de bras d'origine sans chauffage en fonction du temps en échelle logarithmique, avec les comportements théoriques d'un processus de relaxation dirigé par la diffusion de surface (ligne pleine) ou par flux visqueux (ligne pointillé). La barre d'erreur correspond à la dispersion statistique de taille le long des bras. [201]

Le temps de relaxation est fortement dépendant de la température puisque la température augmente la mobilité atomique sur le substrat. En prenant deux particules de même taille, de diamètre d , alors le temps caractéristique de relaxation τ_R est [209]:

$$\tau_R \approx d^4 \exp \frac{E_a}{k_B T} \quad (6.10)$$

Si la température augmente, alors, τ_R diminue et la cinétique augmente. Le chauffage va fournir l'énergie d'activation nécessaire à la diffusion de surface. Il y a deux types de diffusion possibles :

- Petite distance de diffusion avec mobilité faible des atomes qui mène à l'élargissement de branches et garde la morphologie générale intacte.
- Grande distance de diffusion avec une grande mobilité atomique qui mène à une fragmentation avec $P \approx t^{1/3}$.

Le comportement de relaxation dépend donc de la mobilité atomique qui dépend fortement de la température. Lorsque la durée de chauffage ou la température est augmentée, la fragmentation apparaît.

b. La fragmentation

La fragmentation va intervenir rapidement du fait de la conservation de matière puisque la taille globale ne varie quasiment pas. Lorsque la structure fractale va fragmenter, un certain nombre de disques va apparaître, de façon aléatoire, le long du squelette d'origine de l'îlot. Lorsque le temps est suffisamment long pour que la fragmentation ait lieu, la température va jouer un rôle clef dans le processus de fragmentation. Quand la température augmente, le temps de transition morphologique diminue, comme on peut le constater sur la figure 6.5. Toutes les températures sont inférieures à la température de fusion de l'argent. La transition morphologique est donc l'évolution dynamique de la forme fractale dirigée par la fragmentation. [4], [77], [201]

Il y a deux paramètres importants pour l'étude de la stabilité thermique et sa fragmentation : la température et le temps. Les expériences réalisées, par notre équipe en 2014, pour cette étude sont illustrées par les figures 6.7, pour la température et 6.8, pour le temps.

La figure 6.7 montre une évolution douce de la fragmentation jusqu'à atteindre une température proche de 700K. A cette température, une recristallisation des fragments s'opère. Plus la température augmente, plus le nombre de fragments diminue du fait de l'augmentation de la mobilité atomique. Les petits fragments finissent par coalescer avec les plus gros. Au final, plus la température augmente plus le squelette d'origine disparaît avec des fragments qui semblent être disposés aléatoirement.

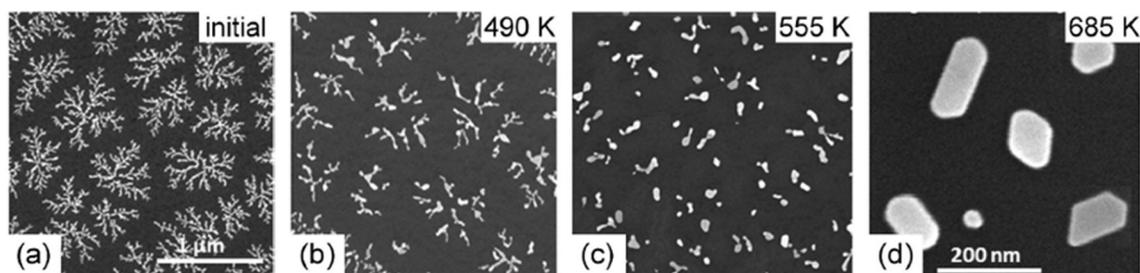


Figure 6.7 : Image MEB de nano-fractales d'Ag à différentes températures de chauffage. (a) image MEB caractéristique obtenue par dépôt à faible flux d'agrégats d'argent de 4 nm de diamètre juste après dépôt. Après 2h de chauffage sous ultra vide à différentes températures : (b) 490K, (c) 555K et (d) 685K. [4]

La figure 6.8 montre l'évolution de fractales d'argent laissées à 555K. Les images MEB ont été prises pour différentes durées de chauffage afin de montrer l'évolution de la

fragmentation au cours du temps. On peut voir, dans un premier temps, la disparition des doigts des fractales puis une fragmentation des bras. Ensuite, plus le temps avance, plus les fragments vont se rétracter, pour devenir sphériques. L'emplacement des îlots reste visible bien que le squelette d'origine ne soit plus observable.

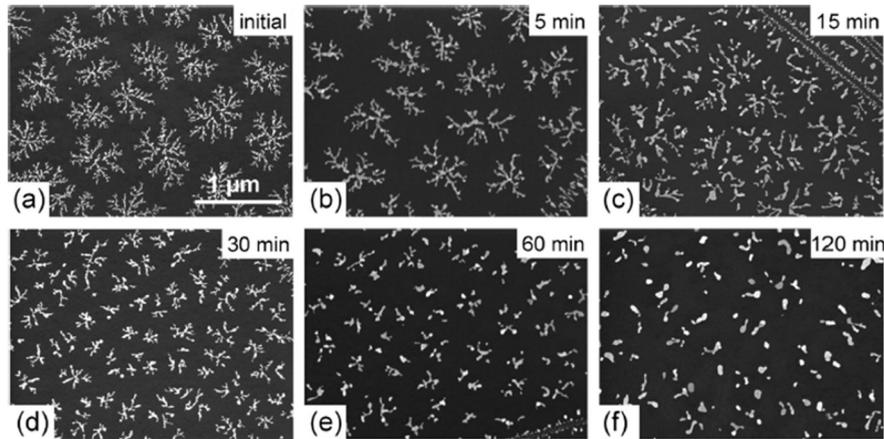


Figure 6.8 : Images MEB de fractales d'argent initiales (a) et après traitement thermique à $T = 555K$ à (b) 5 minutes, (c) 15 minutes, (d) 30 minutes, (e) 60 minutes, (f) 120 minutes. [4]

La probabilité que le système atteigne certaines configurations dépend de la cinétique des mécanismes de transport de matière. Lors de la fragmentation, les atomes peuvent, soit diffuser le long de la périphérie de la fractale, comme pour l'élargissement des bras, soit diffuser librement par évaporation condensation. Le mécanisme dominant de la fragmentation va dépendre de l'énergie d'activation et de l'interaction entre les particules. Les probabilités de diffusion de chaque mécanisme sont décrites par les équations (6.4) $\mathcal{P}_{ec} = \mathcal{P}_0 \exp\left(-\frac{nE_b + \Delta\mu}{k_b T}\right)$ pour l'évaporation condensation et (6.5) $\mathcal{P}_{dp} = \mathcal{P}_0 \exp\left(-\frac{nE_b + mE_d}{k_b T}\right)$ pour la diffusion périphérique. Il y a, donc, différents processus de fragmentation possible, suivant les grandeurs thermodynamiques considérées. Ils sont illustrés dans la figure 6.9, par le biais de simulations de type Monte Carlo. [4], [202], [212]

L'explosion de la fractale, de la figure 6.9b, est le scénario de fragmentation le plus rapide avec un temps $t = 0,02s$. Les liaisons entre les particules sont faibles ($E_b = 1 \text{ kT}$, $E_d = 0,2E_b$). Ce scénario est réalisable lorsque la température augmente très rapidement après le dépôt des agrégats. Les fragmentations de 6.9c et 6.9d se font plus lentement à $t = 0,05s$ car les liaisons entre particules sont plus fortes que pour 6.9b. Dans ces deux cas, il y a formation de gouttes hautement désordonnées qui mène à une fragmentation en groupes compacts (6.9c) ou non compacts (6.9d) d'îlots. La différence entre les deux vient de la barrière de potentiel de diffusion. Lorsque cette barrière de potentiel est élevée, la probabilité que les particules diffusent le long de la périphérie de la structure devient comparable à la probabilité que ces particules s'évaporent.

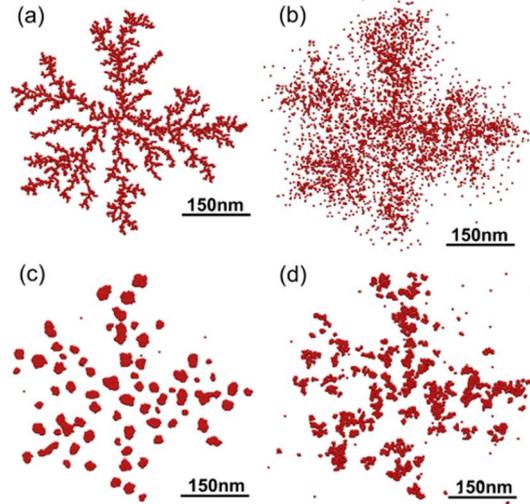


Figure 6.9 : Évolution de la structure fractale pendant la relaxation post croissance. (a) structure initiale de la fractale, (b) fragmentation rapide de la fractale après $t = 0,02$ s avec $E_b = 1$ kT, $E_d = 0,2E_b$, $\Delta\mu = 2$ kT, (c) diffusion des particules le long des branches, fragmentation en groupes compacts d'îlots après $t = 0,05$ s avec $E_b = 4$ kT, $E_d = 0,1E_b$, $\Delta\mu = 2$ kT et (d) diffusion lente des particules le long des branches, fragmentation en groupes dispersés d'îlots après $t = 0,05$ s avec $E_b = 4$ kT, $E_d = 0,8E_b$, $\Delta\mu = 2$ kT. [202]

En comparant les temps caractéristiques d'évaporation condensation τ_{ec} et de diffusion périphérique τ_{dp} , il apparait que l'évaporation condensation est un mécanisme plus lent que la diffusion périphérique [4]:

$$\frac{\tau_{ec}}{\tau_{dp}} \approx \exp\left[\frac{E_b + \Delta\mu}{k_b T}\right] = e^2 \exp\frac{E_b}{k_b T} \gg 1 \quad (6.11)$$

La diffusion périphérique est donc le mécanisme dominant la fragmentation. Il est alors possible d'écrire τ_{dp} sous la forme [4] :

$$\tau_{dp}(T, E_a, E_b) = \Delta t (T, E_a) \exp\left[\frac{\lambda E_b}{k_b T}\right] \quad (6.12)$$

Avec λ , un nombre sans dimension proche de l'unité qui décrit le nombre moyen de voisins d'un atome lors de la diffusion périphérique. Il existe un instant très important $\tau_0(T, E_a, E_b)$ qui correspond à l'instant de la première fragmentation. On montre que τ_0 est proportionnel à τ_{dp} .

Deux caractéristiques importantes de la fragmentation sont le nombre et la taille des fragments formés. Au cours du temps, dans la simulation décrite par la figure 6.10, le nombre de fragments diminue et le rayon moyen des fragments $\langle R_{max} \rangle$ augmente. On observe dans cette figure que la fragmentation est complète et la transition morphologique est terminée au bout d'un temps caractéristique $\tau_l(T, E_a, E_b)$. [4], [202], [212]

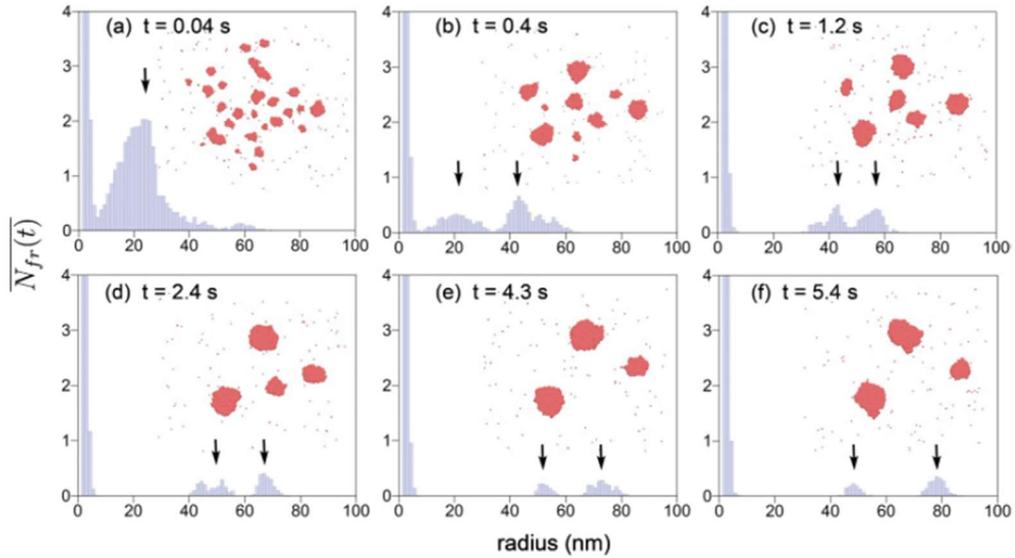


Figure 6.10 : Distribution de taille des fragments calculée à différentes étapes de la fragmentation d'une fractale. [212]

La dernière étape de la relaxation thermique a comme mécanisme de transport de matière dominant celui de l'évaporation condensation qui sera à l'origine du murissement d'Ostwald (Ostwald Ripening) après ce temps τ_l , qui sera proportionnel à τ_{ec} [4] :

$$\tau_{ec}(T, E_a, E_b) = \Delta t (T, E_a) \exp \left[\frac{\lambda_1 E_b + \Delta\mu}{k_b T} \right] \quad (6.13)$$

(avec $1 \leq \lambda \leq 2$, un nombre sans dimension qui décrit le nombre moyen de voisins d'un atome lors de la diffusion périphérique)

La croissance des fragments dépend de leur taille au moment τ_l . S'ils sont plus petits qu'un rayon critique R_c , alors ils vont diminuer linéairement avec le temps et leurs atomes iront faire grossir ceux dont le rayon est supérieur à R_c . Finalement, la structure d'origine de la fractale ne sera plus visible. Le murissement d'Ostwald mène donc à un abaissement de la couverture moyenne. [4], [77], [201], [202], [212]–[216]

c. Evolution en fonction du temps et de la température : expériences et simulation

Nous allons discuter d'une étude qualitative de l'évolution des fractales d'argent en fonction du temps et de la température, mener par notre équipe, en 2014, en collaboration avec Andrey Solov'yov, de Francfort, en Allemagne [4], en lien avec les observations expérimentales des figures 6.7 et 6.8.

Les temps caractéristiques τ_0 et τ_l sont fortement dépendants de la durée de chauffage et de la température. En effet, lorsque la température augmente, les cinétiques des différents mécanismes de transport de matière sont accélérées.

La figure 6.11a reporte, dans un diagramme « température-temps » (T, t) les points expérimentaux, associés aux images 6.7 et 6.8, pour une comparaison avec les simulations théoriques de τ_0 et τ_l (respectivement lignes rouges et bleues), obtenues par la méthode de calcul Monte-Carlo. La figure 6.11b montre l'évolution de largeur des bras $\langle \xi \rangle$ normalisée par la largeur de bras juste après dépôts (avant le traitement thermique : ξ_0 et avant les

différents temps d'observation : ξ_1) des fractales mesurées expérimentalement pour différentes températures à un temps donné (flèche verte de la figure 6.11a). La figure 6.11c représente la même grandeur mais pour une température donnée à différents temps d'observation (flèche rose de la figure 6.11a).

La figure 6.12a obtenue par simulation de relaxation d'une fractale d'argent montre l'évolution avec la température et le temps de la largeur de bras moyen $\langle \xi \rangle$ normalisé par la largeur de bras d'origine, avant le traitement thermique : ξ_0 ou avant les différents temps d'observation ξ_1 . La ligne rouge donne une estimation du temps caractéristique τ_0 et la ligne bleue, celle du temps caractéristique τ_1 , définie au paragraphe précédent. La figure 6.12b montre la dépendance relative de la largeur de bras en fonction de la température, au temps de simulation $t = 0,22s$. Le plateau indique une saturation à haute température qui

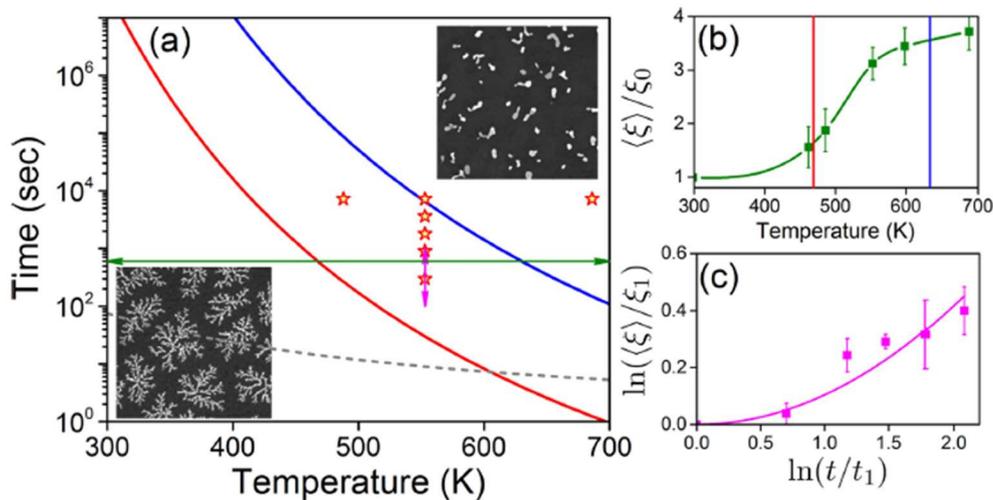


Figure 6.11 : (a) Diagramme (T, t) de la transition morphologique expérimentale de fractales d'argent. La ligne rouge donne τ_0 et la ligne bleue donne τ_1 . (b) et (c) montre l'évolution de la largeur de bras normalisée en fonction de la température et du temps. Les lignes, rouge et bleue, représentent respectivement τ_0 et τ_1 . Les images MEB insérées sont celles obtenues expérimentalement et correspondent à deux cas extrêmes : juste après le dépôt, et une fois le murissement d'Oswald terminé. Le dessus de la ligne en pointillés limite les domaines de température et de temps explorés par la simulation Monte-Carlo établissant τ_0 et τ_1 . Les étoiles correspondent aux structures des figures 6.7 et 6.8. [4]

signe la fin de la transition morphologique. La valeur du plateau est la largeur caractéristique de fin de transition. C'est le moment où les fragments vont commencer à coalescer par murissement d'Ostwald. La figure 6.12c montre la dépendance de la largeur de bras en fonction du temps, pour une température de simulation $T = 1000$ K. Cette haute température a été choisie afin de faciliter la simulation numérique. On constate que la largeur de bras augmente avec le temps. Dans les courbes 6.12b et 6.12c, la forte augmentation de la largeur de bras à haute température et à un temps long est la signature du murissement d'Ostwald.

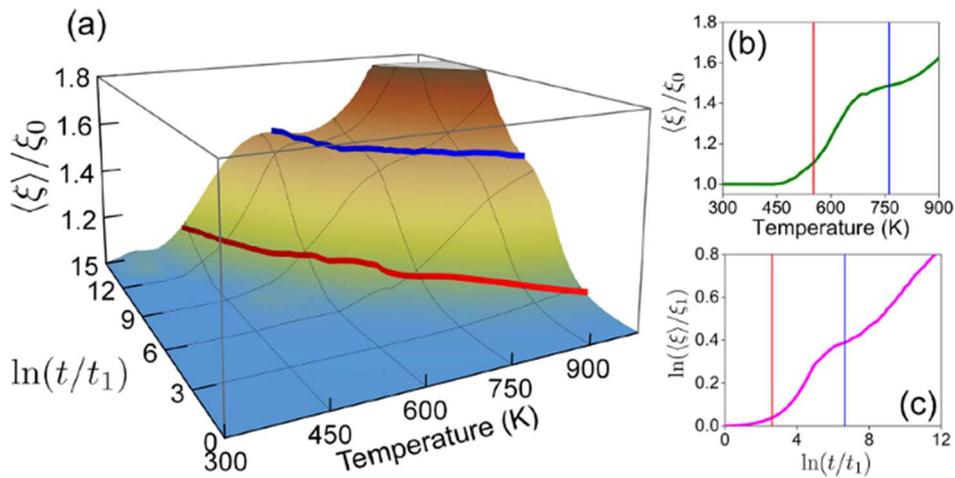


Figure 6.12 : (a) Diagramme d'évolution en temps et en température de la largeur moyenne des bras $\langle \xi \rangle$ normalisée, ligne bleue τ_1 , ligne rouge τ_0 . (b) Evolution $\langle \xi \rangle / \xi_0$ en fonction de la température à $t = 0,22s$ (c) Evolution $\langle \xi \rangle / \xi_1$ en fonction du temps à $T = 1000K$. [4]

Le comportement expérimental de la figure 6.11 et la simulation de la figure 6.12 sont en bon accord qualitatif. On voit que la figure 6.11c est le début de la figure 6.12c. On observe la transition morphologique sur la même plage de température pour les courbes 6.11b et 6.12b. En revanche dans la courbe 6.11b, on ne devine pas encore l'amorce du murissement d'Ostwald.

Ces figures nous confirment que la transition morphologique se produit entre τ_0 et τ_1 . A $t > \tau_0$, la structure fractale fragmente en plusieurs morceaux qui vont évoluer vers une forme sphérique à partir de τ_1 . [4], [77], [201], [211], [216]

Pour résumer, la figure 6.13 montre l'évolution d'une fractale d'argent, pour différentes températures, entre 300K et 1000K, et à différents instants, pour un jeu de paramètres particuliers dans les expressions 6.11 à 6.13. Encore une fois, les ligne rouges et bleues représentent respectivement τ_0 et τ_1 . La ligne pointillée délimite, vers le bas, la zone dans laquelle ont été faites les simulations. Une série d'images a été réalisée à un temps fixé ($7,5 \cdot 10^3s$) pour différentes températures. Elles simulent qualitativement le comportement observé sur les images de la figure 6.7. Une autre série a été obtenue pour une température fixe ($T = 1000K$) et à trois temps d'évolution décrivant le comportement observé dans la figure 6.8. La série réalisée à la limite du domaine de calcul (ligne en pointillé) montre clairement le comportement qualitatif des fractales, au passage des trois domaines associés aux trois types de morphologie des fractales.

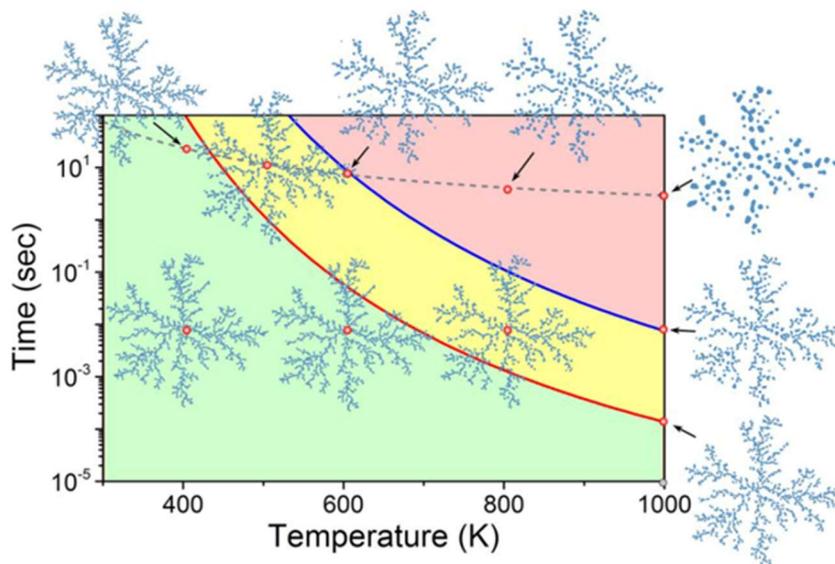


Figure 6.13 : Simulation de l'évolution d'une structure fractale. La zone jaune correspond à la gamme de temps et de température à laquelle la transition a lieu. Les régions de stabilité et de murissement sont montrées respectivement en vert et en rouge. Les lignes rouges et bleues représentent respectivement les deux temps caractéristiques τ_0 et τ_1 . [4]

La région verte montre la région de stabilité des fractales, la région jaune montre la gamme de temps et de températures où a lieu la transition morphologique et la rouge montre la région de murissement d'Oswald. Cette figure fait apparaître clairement que la période de dégradation des structures fractales dépend de la température du système. A 1000K la structure fond très rapidement alors qu'à 300K les perturbations sont très lentes et peuvent prendre plusieurs mois. [4], [77], [201], [211], [216]

La relaxation thermique est donc principalement gouvernée par deux mécanismes de transport de matière dominants en fonction du temps écoulé. Dans un premier temps, la transition morphologique et donc la fragmentation vont être pilotées par la diffusion périphérique. Dès lors, tous les fragments sont formés. Le murissement d'Oswald est quant à lui piloté par l'évaporation-condensation dans une étape ultérieure.

6.2.2. Stabilité chimique

La relaxation peut également être provoquée ou être accélérée par des impuretés chimiques présentes dans les agrégats pendant la phase de dépôt. Ceci doit être pris en considération et comparé à la relaxation des structures fractales, vieilles dans des conditions ambiantes, où la réactivité chimique et son effet sur la relaxation est due, cette fois-ci, à la fixation d'impuretés après dépôt. Les chalcogènes (Cl, S et O), très étudiés permettent d'augmenter la mobilité des agrégats sur la surface et donc d'accélérer le réarrangement des nanostructures, en créant des complexes métal-chalcogènes M-X. Ainsi, l'exposition au soufre et/ou à l'oxygène, accélère, le mécanisme de corrosion ou de diffusion de l'argent, la restructuration de surface d'or ou encore la modification de structure des agrégats de cobalt sur une surface Au (111). [3], [204], [212], [217]–[221]. Les impuretés peuvent être introduites pendant la formation des agrégats ou après dépôt par exposition à une atmosphère ambiante particulière. Lorsqu'elles sont présentes dans l'air ambiant et donc ajoutées après dépôt, les impuretés sont généralement en faible concentration ou sous forme

de traces. Les concentrations faibles et fortes d'impuretés ont donc été étudiées pour vérifier l'impact de la concentration sur la relaxation. Les paramètres utilisés, ici, pour caractériser la structure fractale, seront la largeur de bras ξ , la longueur de bras l , la taille globale L et la dimension fractale D_f .

a. Concentration d'impuretés faibles

Lorsque des impuretés comme H_2O et/ou O_2 sont introduites dans des agrégats d'Ag en faible quantité, il y a une seule impureté $Ag_nO_xH_y$ par agrégat [217]. La figure 6.14a montre une structure fractale d' Ag_n pur déposé sur un substrat d'HOPG. Les figures 6.14b et 6.14c montre respectivement des structures formées sur différents substrats d'HOPG pour des taux de 0,2% et 0,5% d'oxygène dans les gaz porteurs. Les fragments relaxés, de forme sphérique, sont distribués régulièrement le long du squelette d'origine. [201], [204], [217], [220], [222]

La figure 6.14 montre que les îlots obtenus ont une structure fragmentée avec la mémoire de la morphologie fractale attendue. La morphologie varie avec le rapport entre les agrégats d' Ag_n pur et les agrégats $Ag_nO_xH_y$. Le taux de fragmentation augmente avec la concentration d'impuretés. De plus, il est notable que l'ajout de trace d'oxygène, lors de la formation des agrégats à température ambiante, entraîne une fragmentation sans augmentation de la largeur des bras tout en conservant la taille globale L , constante. Les fragments ont la même largeur que les bras d'origine de la fractale. La structure finale est dite perlée. [201], [204], [217], [220], [222]

Lorsque les fractales sont exposées à une atmosphère chlorée, la même fragmentation que pour l'agrégat partiellement oxydé est visible en figure 6.15 (en bas). Shen et al montrent

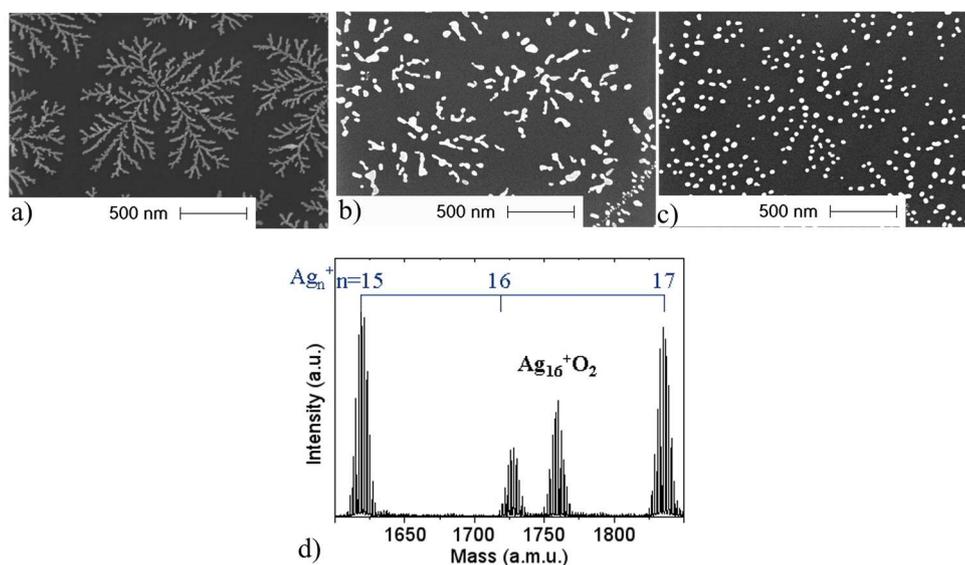


Figure 6.14 : Image MEB de dépôt d'agrégats d'Ag sur HOPG à différent taux d'oxygène dans les gaz porteurs: (a) Ag pur, (b) 0,2%, (c) 0,5% et d) le spectre de masse associé au dépôt d'Ag avec de l'oxygène [222]

que le soufre augmente la mobilité des atomes d'argent sur la surface d'argent. Biener et al, quant à eux, observent que le soufre affaiblit les liaisons entre les atomes d'une surface d'or (111), provoquant une restructuration. Lorsqu'une fractale d'argent est exposée au soufre, il devrait donc y avoir la même fragmentation que pour l'oxygène ou le chlore. En

revanche, lorsque l'impureté n'est pas un chalcogène, la structure n'est pas du tout la même. Pour les agrégats de cobalt dopés au platine, la figure 6.16 montre que la morphologie passe d'une structure ramifiée à une structure en chaîne sans contact due à une passivation du platine par du CO. [3], [66], [218], [219], [221], [223], [224]

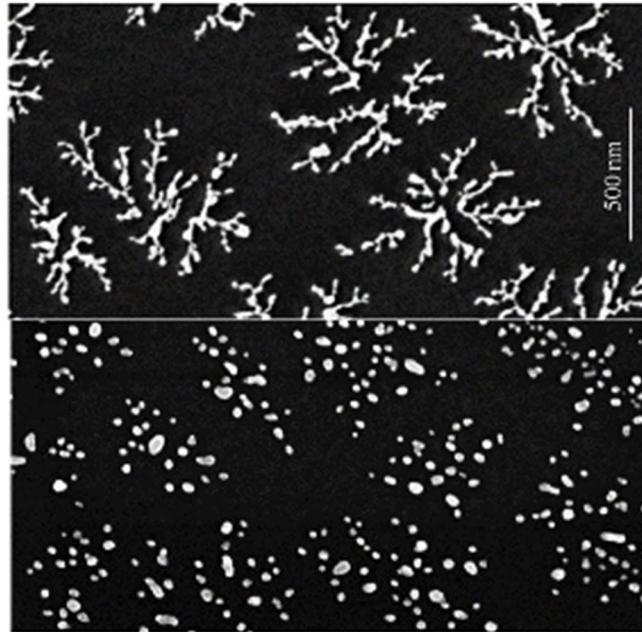


Figure 6.15 : Image MEB d'agrégats préformés déposés sur HOPG, juste après dépôt (haut) et après exposition à une atmosphère chlorée (bas). [3]

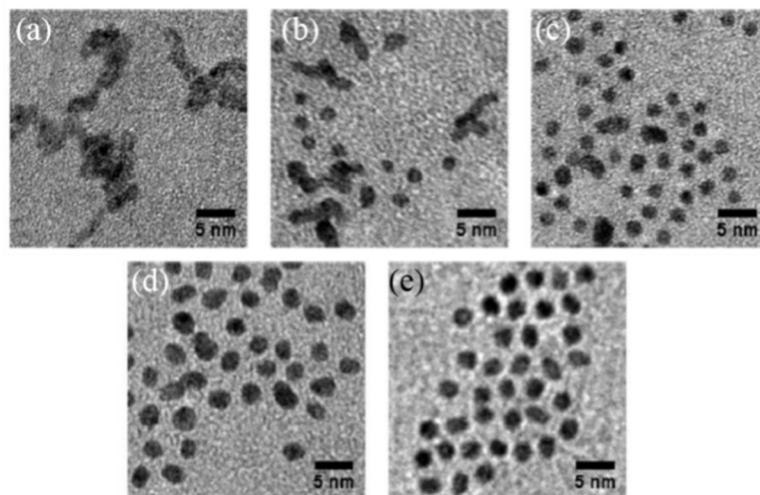


Figure 6.16 : Image MEB d'agrégats Co_xPt_{x-1} déposés sur HOPG pour différentes valeurs de stœchiométrie x : (a) 1 ; (b) 0,75 ; (c) 0,5 ; (d) 0,25 ; (e) 0. [223]

Lorsque la couverture est modifiée successivement, comme sur la figure 6.17, il n'y a pas de modification de densité d'îlot mais la taille globale L augmente. La nucléation est donc hétérogène. Le squelette de la fractale est maintenu et $D_f = 1,7$ est identique aux fractales d'argent pur. C'est la preuve que les agrégats d'argent avec une impureté sont mobiles sur le substrat HOPG et qu'ils s'agglomèrent en structures fractales avant de fragmenter. L'ajout d'atomes de natures différentes au sein de l'agrégat provoque donc une instabilité

qui est d'autant plus forte que le désaccord de maille entre l'impureté et l'agrégat est grande. Cette instabilité stresse la maille de l'agrégat et va ainsi diminuer l'énergie de liaison des atomes de l'agrégat et donc augmenter sa mobilité. [77], [201], [212], [216]–[218], [225]

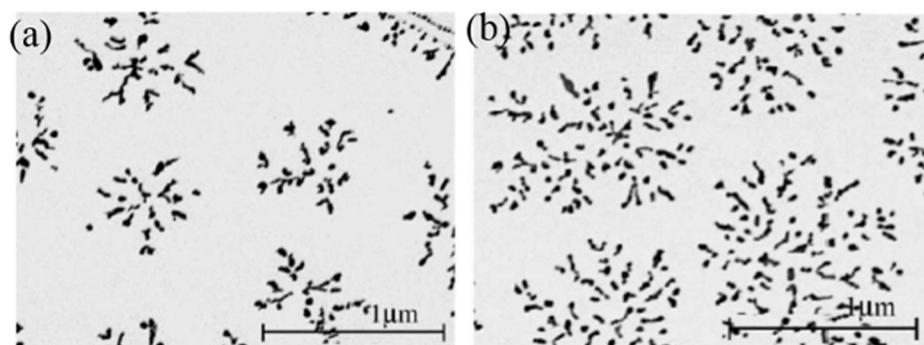


Figure 6.17 : Image MEB de fractales d'argent fragmentées obtenues par déposition d'agrégats Ag_n $\langle n \rangle = 150$ avec l'impureté Ag_3O_3Hy incorporée dans une partie des agrégats, à deux couvertures différentes : (a) 1 MC et (b) 2,4 MC.[217]

Comme nous l'avons déjà mentionné, La mobilité des agrégats peut être due à deux mécanismes : la diffusion de surface ou l'évaporation-condensation. Le mécanisme dominant peut être déduit de la distribution des fragments. L'ajout d'impureté implique une distribution de taille fine des fragments disposés le long du squelette d'origine de la fractale avec la taille globale maintenue. Tous ces éléments sont la signature du mécanisme de diffusion de surface. En conclusion, des traces d'oxygène, de chlore ou de soufre augmentent la mobilité des atomes d'argent sur les bras des fractales et accélèrent la relaxation des nano structures à température ambiante. On peut donc, également, en conclure que des structures dendritiques fragmentées, sont des signatures morphologiques de la présence de traces de ces éléments.

b. Concentration d'impuretés élevées

Afin d'oxyder complètement les agrégats d'argent, l'oxygène seul ne suffit pas. Pour augmenter le taux d'oxydation des agrégats, nous avons utilisé un oxyde de molybdène MoO_3 , obtenu par oxydation du creuset de Molybdène, à haute température en présence de vapeur d'eau (H_2O vapeur). Cette augmentation provoque un changement drastique de morphologie. Quand l'oxydation des agrégats est plus aboutie, par la présence de composés ternaires bien définis, correspondant à un point eutectique, les structures obtenues ont une forme de chaîne. La largeur de bras diminue et les îlots sont disposés de façon aléatoire sur le substrat comme le montre la figure 6.18a.

Le spectre de masse pour les nanoparticules déposées, montre que les structures sont composées d'oxydes ternaires. La densité d'îlots augmente proportionnellement au taux de couverture signifiant que la nucléation est homogène comme le montre la figure 6.18. La disposition aléatoire des structures et la nucléation homogène signifiant que le coefficient de diffusion des agrégats fortement oxydés sur HOPG diminue de plusieurs ordres par rapport aux agrégats d'argent pur. En effet, les agrégats s'arrêtent avant de rencontrer un défaut et servent de centre de nucléation aux agrégats suivants, menant à une disposition aléatoire des structures.[77], [217], [219], [220], [222]

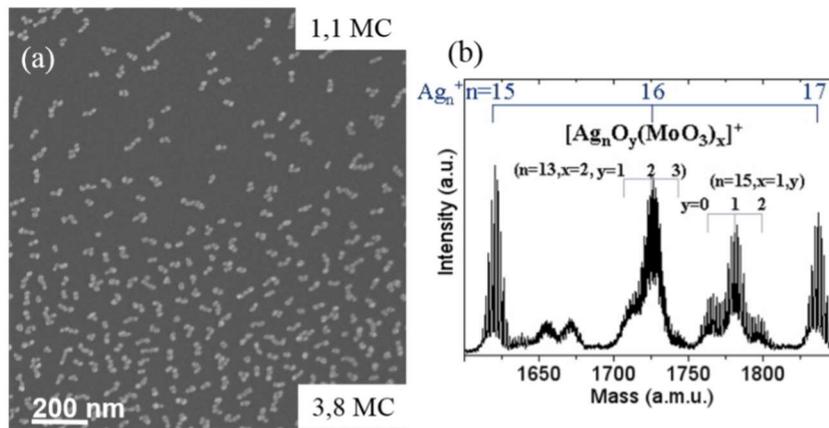


Figure 6.18 : (a) Image MEB de nanostructures avec un haut degrés d'impureté, déposés sur HOPG à deux taux de couverture différents et (b) le spectre de masse des nanoparticules déposées. [222]

Lorsque les structures sont observées de plus près, il est possible de voir une ségrégation. La chaîne est composée de plusieurs fragments sphériques comme le montre la figure 6.19a. Bardotti et al ont montré que des agrégats de platine, déposés sur HOPG, ne sont pas en contact, du fait d'une passivation au dioxyde de carbone [66]. Park et al montrent, que des agrégats de molybdène oxydés ont une structure cœur/coquille composée d'oxyde en extérieur et d'atomes métalliques au cœur, permettant de minimiser l'énergie libre de l'agrégat [226]. On voit sur le spectre de masse de la figure 6.19b qu'il y a qu'un pic dominant correspondant à $\text{Ag}^+(\text{Ag}_2\text{MoO}_4)_2$. La flèche situant le pic d'argent signale l'absence de ce dernier, dans le spectre. Le second pic indique la présence d'oxyde d'argent ainsi que l'empatement en bas du pic de $\text{Ag}^+(\text{Ag}_2\text{MoO}_4)_2$. Ceci explique la ségrégation présente dans les structures et une structuration cœur-coquille, comme démontré par notre équipe en 2007. [35], [220]

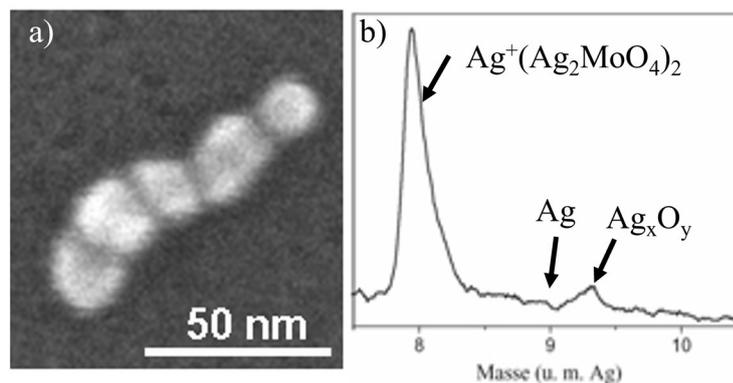


Figure 6.19 : a) Image MEB de nanostructures d'argent avec un haut degrés d'impureté déposés sur HOPG et b) le spectre de masse des nanoparticules déposées. [222]

Les agrégats d'argent ainsi oxydés ont donc une croissance en séparation de phases, contenue entre la phase externe d'oxyde et la phase interne métallique. La forme des nanostructures résulte de l'interaction entre le temps de coalescence et le temps compris entre deux arrivées successives. La forme sphérique des fragments montre que la restructuration a le temps d'avoir lieu entre deux arrivées et donc la cinétique de croissance

n'est pas la même pour les agrégats oxydés et les agrégats d'argent pur. Les interactions entre HOPG et les oxydes sont plus forts que celles entre HOPG et l'argent pur. Cette observation est une preuve supplémentaire de la diminution du coefficient de diffusion des agrégats complètement oxydés. [66], [217], [220], [226]

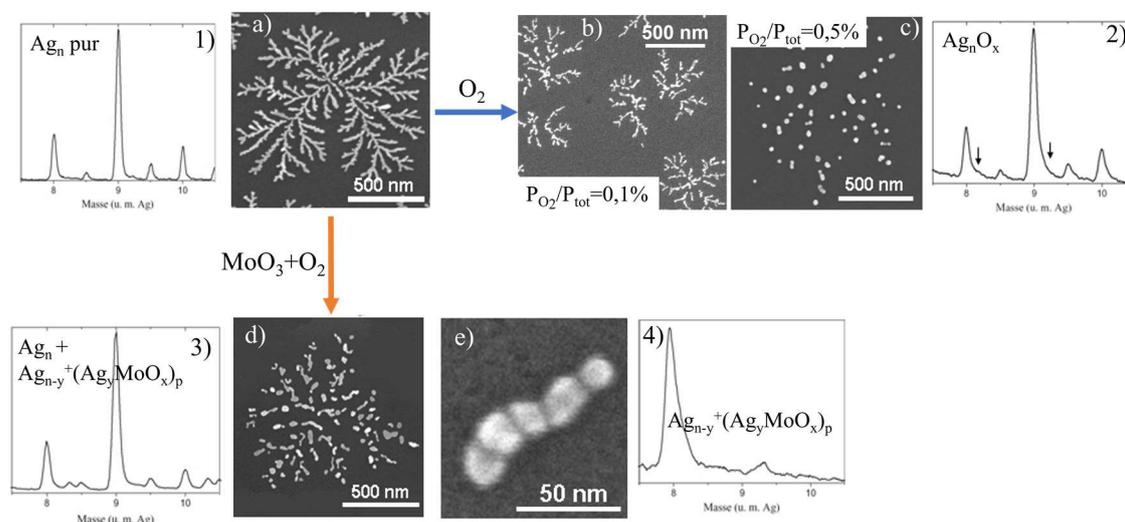


Figure 6.20 : Comparaison d'agrégats en présence de différents taux d'impuretés. a) Image MEB de dépôts d'agrégats Ag_{500} pur sur HOPG et 1) le spectre de masse associé. Images MEB de dépôt d'agrégats $Ag_n O_x$ avec un taux d'oxygène de b) 0,1% et c) 0,5% dans les gaz porteurs et 2) le spectre de masse associé. d) Image MEB de dépôts d'agrégats sur HOPG avec un taux faible de $MoO_3 + O_2$ et 3) le spectre associé. e) Image MEB de dépôts d'agrégats sur HOPG avec un taux élevé de $MoO_3 + O_2$ et 4) le spectre associé. [222]

De fait, lorsque les agrégats faiblement et fortement oxydés sont comparés, il est visible que leur morphologie et leur croissance sont fortement modifiées par la présence et la nature des impuretés comme le montre la figure 6.20. On y voit des images MEB de dépôts d'agrégats effectués avec différentes quantités d'oxygène présent dans les gaz porteurs (image 6.20b et 6.20c) et le spectre de masse associés à la plus élevée (spectre 2 de la figure 6.20). Ce spectre ressemble à celui des agrégats d'Ag pur, mise à part la base des pic élargie par la présence d'oxyde d'argent. On y voit également des dépôts d'agrégats effectués avec du molybdène en plus de l'oxygène dans les gaz porteurs (6.20d et 6.20c). Pour ce deuxième type d'impuretés, le spectre de masse va changer en fonction de la quantité d'impuretés présente. On peut voir qu'en cas de faibles taux d'impuretés, le spectre 3 de la figure 6.20 ressemble encore au spectre des agrégats d' Ag_n pur (spectre 1 figure 6.20). Par contre, lorsque le taux d'impureté est très élevé, on constate que les deux spectres deviennent très différents. Dans les deux types d'impuretés, en cas de faible concentration, les fractales sont fragmentées et fondues. Ceci nous amène à penser qu'il y a encore des agrégats d'Ag pur, présents au sein des agrégats déposés, permettant la formation de fractales. En revanche, lorsque la quantité d'impuretés augmente, on peut voir que pour l'oxygène, il reste l'image du squelette d'origine de la fractale formé par les fragments sphériques. A contrario, l'ajout d'oxyde de molybdène forme une nanochaine fragmentée. Ces résultats montrent que la présence d'oxyde d'argent accélère le processus de fragmentation et de relaxation par rapport aux fractales d' Ag_n pur mais ne ralentit pas la diffusion des agrégats

sur le substrat. La présence de molybdène en forte quantité ralentit, quant à elle, la diffusion des agrégats et provoque donc des chaînes ségréguées.

c. Instabilité et fragmentation

Dans le cas d'une faible concentration d'impuretés, les fragments sont également espacés le long du squelette d'origine de la fractale. L'espacement entre les fragments (λ) est quasi constant, son rapport aux tailles des fragments à peu près fixe et caractéristique du phénomène. Il y a, néanmoins, une disparition des doigts de la fractale. Cette disparition signifie que la relaxation par diffusion de surface, induit deux comportements antinomiques : la coalescence et la séparation des bras en série de sphères identiques. Ces deux comportements s'expliquent grâce aux instabilités de Rayleigh, décrivant la fragmentation d'un cylindre solide induit par capillarité. Un cylindre solide fragmente en plusieurs sphères identiques si le ratio X entre la longueur et le diamètre du cylindre est supérieur à 4,5. Si le ratio est inférieur à 4,5 alors le cylindre relaxe en une seule sphère, illustrant ainsi ce que l'on nomme le critère de Rayleigh. [4], [77], [201], [217], [220]

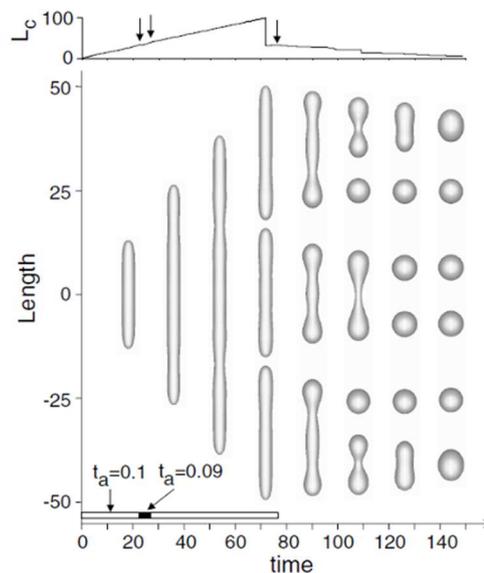


Figure 6.21 : Résultats de simulation 3D. En haut : la longueur du cylindre le plus long tracé en fonction du temps de simulation. Chaque fragmentation est signalée par une discontinuité en dents de scie et les flèches indiquent un changement dans le flux d'agrégats. L'arrêt du flux d'agrégats est indiqué par la flèche la plus à droite. En bas : l'évolution de la structure cylindrique et sa fragmentation en fonction du temps de simulation. L'échelle de temps indique la modification de temps d'agrégation (t_a) permettant d'indiquer le début de la perturbation menant à la ségrégation. L'arrêt du flux d'agrégats est à $t = 78$. [199]

La simulation de la croissance et de la rupture d'un cylindre 3D permet d'étudier le mécanisme prenant place, dans ce cas de figure. La croissance est faite par ajout d'agrégats sphériques de chaque côté du cylindre à intervalles réguliers de temps d'agrégation t_a . La forme évolue de façon symétrique sur l'axe de la longueur. L'arrivée des agrégats provoque une perturbation locale dans l'épaisseur du cylindre. Lorsque cette perturbation est à son maximum, il y a fragmentation en plusieurs sphères. L'arrêt du flux d'agrégats signe la fragmentation complète du cylindre et la relaxation en forme sphérique se produit. Ce

processus est illustré dans la figure 6.21. C'est donc l'arrivée des agrégats, faisant croître le cylindre, jusqu'à la valeur critique de longueur de fragmentation, qui va développer les instabilités de Rayleigh. L'évolution de l'instabilité morphologique d'un matériau 3D va dépendre du taux de diffusion de surface des atomes sur la courbure locale.

Pour respecter le critère de Rayleigh, la distance entre les fragments des nano fractales doit être $\langle \lambda \rangle = 4,5 \xi_0$, où ξ_0 est le diamètre moyen de la structure cylindrique avant fragmentation correspondant à la largeur de bras (dépend de la taille des agrégats incidents). Les structures fragmentées à partir d'agrégats peu oxydés suivent le critère de Rayleigh alors que les structures obtenues à partir d'agrégats très oxydés ne le suivent pas. Ce phénomène signifie que la fragmentation par impuretés à faible concentration est dirigée par le ratio entre la longueur et l'épaisseur des bras des nano fractales. [77], [204], [217], [220]

d. Comparaison entre les stabilités thermiques et chimiques

La relaxation par fragmentation de Rayleigh, due aux impuretés chimiques, est donc gouvernée par le ratio longueur/diamètre du cylindre soit l/ξ des bras des fractales, où l est la longueur, et ξ est le diamètre des bras cylindriques, contrastant avec la relaxation thermique dont le mécanisme dominant est la granulo-croissance des bras. Force est de constater que ces deux comportements sont très différents, bien que, tous deux, pilotés par l'augmentation de la mobilité atomique de surface.

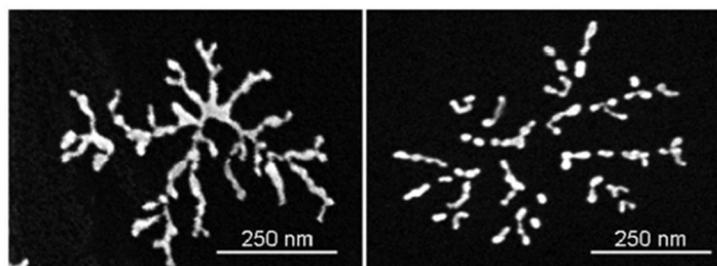


Figure 6.22 : Images MEB comparant les premières étapes de l'évolution morphologique par chauffage (à gauche) ou activation chimique (à droite).[77]

Dans les deux cas l'îlot fragmente. Les fragments évoluent vers une forme compacte avec une distribution de taille et une répartition sur la surface différentes, comme le montre la figure 6.22. De même, dans les deux cas, lorsque la relaxation est dirigée par la diffusion de surface, la forme d'origine du squelette de la fractale est visible et sa taille globale ne change pas.

Cette figure montre que lors de la dernière étape de la relaxation chimique, il existe plus de fragments que pour la relaxation thermique et que ces derniers sont distribués le long du squelette d'origine de la fractale. Alors que lors de la relaxation thermique, les fragments plus dispersés ont une distribution de taille beaucoup plus large que pour la relaxation chimique et qu'il devient difficile de retrouver le squelette d'origine. Lors des premières étapes du processus de relaxation thermique, les bras s'élargissent et les rugosités locales s'adoucissent alors que pour la relaxation chimique, intervient un changement de forme, sans granulo-croissance des bras, puisque les fragments sont du même diamètre que les bras d'origine. La distance $\langle \lambda \rangle$ entre les fragments plus proches voisins est quasiment constante. Le critère de Rayleigh est bien respecté, contrairement à la relaxation thermique,

et varie avec la concentration en impuretés. La figure 6.23 met en évidence qu'il est possible de différencier les deux chemins de relaxation, dès les premières étapes. La structure de gauche (relaxation thermique) à des bras élargis tandis que la structure de droite (relaxation chimique) est déjà perlée sans épaissement des bras.

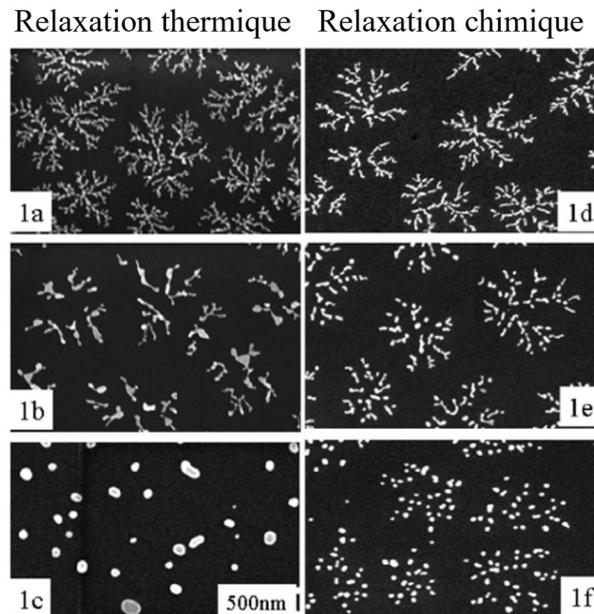


Figure 6.23 : Images MEB des différents chemins de relaxation pour des fractales d'argent. A gauche, la relaxation thermique et à droite la relaxation chimique. Les deux images du haut correspondent aux fractales initiales avant la relaxation thermique (1a) et chimique (1d). L'image (1b) montre une fractale après un chauffage pendant 1h à 200°C. L'image (1e) montre des clusters déposés sous 0,2% d'oxygène, la (1c) montre une fractale après un chauffage pendant 1h à 300°C, la (1f) montre des clusters déposés sous 0,5% d'oxygène.[77]

Nous venons de voir les mécanismes de relaxation qui permettent à la structure fractale d'aller vers un état stable. Ces mécanismes nous ont permis de comprendre la stabilité thermique et chimique des fractales. Il reste à déterminer, si les deux chemins de relaxation, thermique et chimique, se combinent lors du vieillissement des structures fractales, en précisant la mesure et l'ampleur de l'intervention des processus à l'œuvre.

Chapitre 7 : Le vieillissement, combinaisons d'effets

Maintenant que les stabilités thermiques et chimiques ont été étudiées, tous les éléments nécessaires à l'étude du vieillissement sont établis. Nous avons étudié des fractales d'argent stockées sous conditions ambiantes : température ambiante, pression ambiante et environnement standard de laboratoire soit une moyenne de $3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_2 [<https://ree.developpement-durable.gouv.fr>. Valeur moyenne sur 2009 à 2019 en région Ile de France], grâce à la microscopie électronique et la spectroscopie à perte d'énergie en collaboration avec J. Brennan and D. MacLaren de la School of Physics and Astronomy de l'Université de Glasgow au Royaume Uni.

7.1. Etude morphologique des nanostructures

La première étude, faite sur ces fractales vieilles, est l'étude morphologique. La figure 7.1 montre des fractales d'argent juste après dépôt ainsi que ces mêmes fractales vieilles de plusieurs années. Les fractales fragmentées en de nombreux fragments sphériques est la première observation constatée. Il reste encore possible de deviner l'emplacement des îlots d'origines bien que les squelettes, eux, ne soient plus tout à fait visibles.

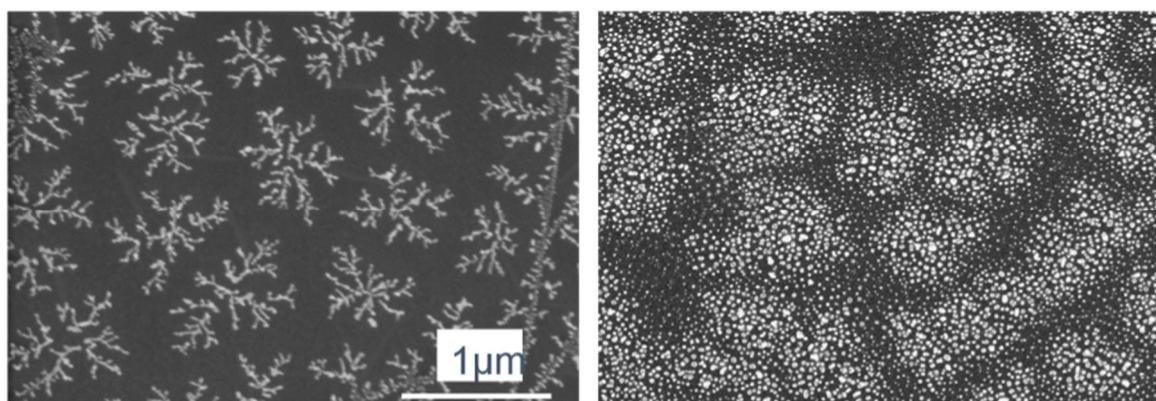


Figure 7.1 : Images MEB de nano-fractales d'Ag sur HOPG juste après dépôt (à gauche) et après plusieurs années ($1,5 \cdot 10^8 \text{s}$) stockées sous conditions ambiantes (à droite)

Cette première image montre le résultat obtenu après 5 ans (i.e. $1,5 \cdot 10^8 \text{s}$) de stockage des fractales d'argent dans des conditions dites normales. Les conditions normales en laboratoire sont : une température de 20°C , une pression égale à la pression atmosphérique (1 bar) et l'absence de polluant particulier dans l'air ambiant. Pour en savoir plus, il faut regarder ce qui se passe aux premières étapes de ce vieillissement.

La figure 7.2 montre des images MEB de fractales d'argent vieilles moins longtemps (6 mois i.e. $1,5 \cdot 10^7 \text{s}$) que celles de la figure 7.1, accompagnées de leur distribution de taille. La distribution de taille des bras des fractales après dépôt est fine et la largeur moyenne des bras vaut $\langle \frac{2S}{p} \rangle = 16 \text{ nm}$. Après vieillissement, la distribution de taille se sépare en deux pics ; un premier pic fin à $\langle \frac{2S}{p} \rangle = 9 \text{ nm}$ et un second plus large à $\langle \frac{2S}{p} \rangle = 16 \text{ nm}$. Un élargissement de la distribution de taille existe autour du diamètre d'origine des bras. Cela signifie qu'ils se sont fragmentés en plusieurs entités ayant pu, elles-mêmes, se regrouper et coalescer. Ces fragments sont distribués, très clairement, autour du squelette d'origine de la fractale. Bien que certains d'entre eux soient le résultat d'une relaxation partielle, il

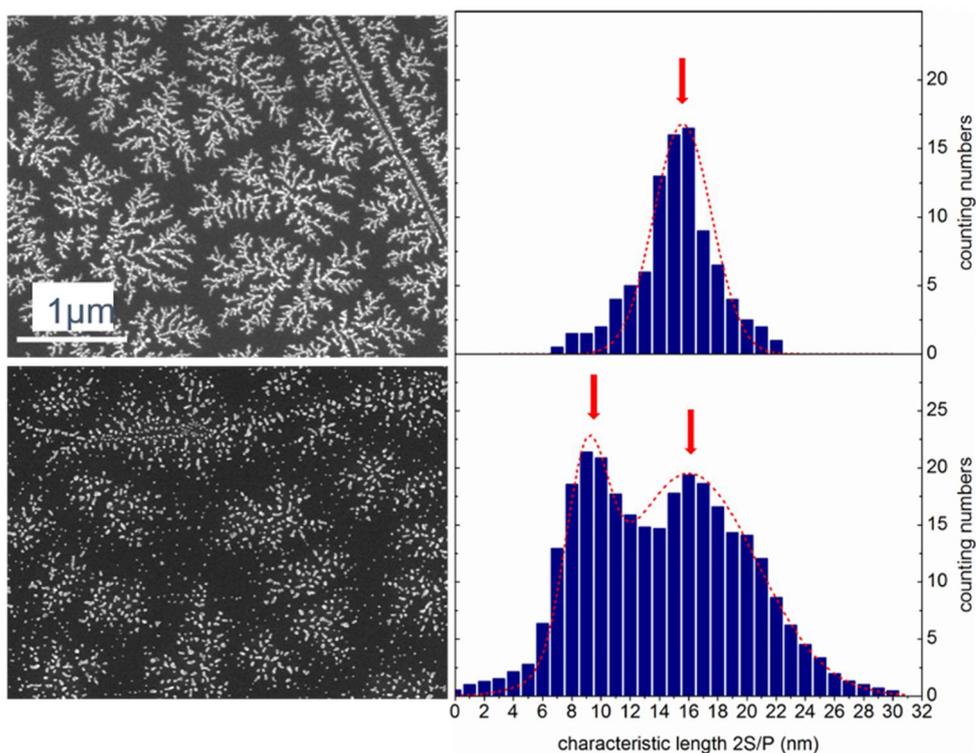


Figure 7.2 : Images MEB de fractales d'argent sur HOPG après dépôt (en haut) et vieilles pendant plusieurs mois ($1,5 \cdot 10^7$) (en bas). La distribution de taille associée à chaque image est à côté.

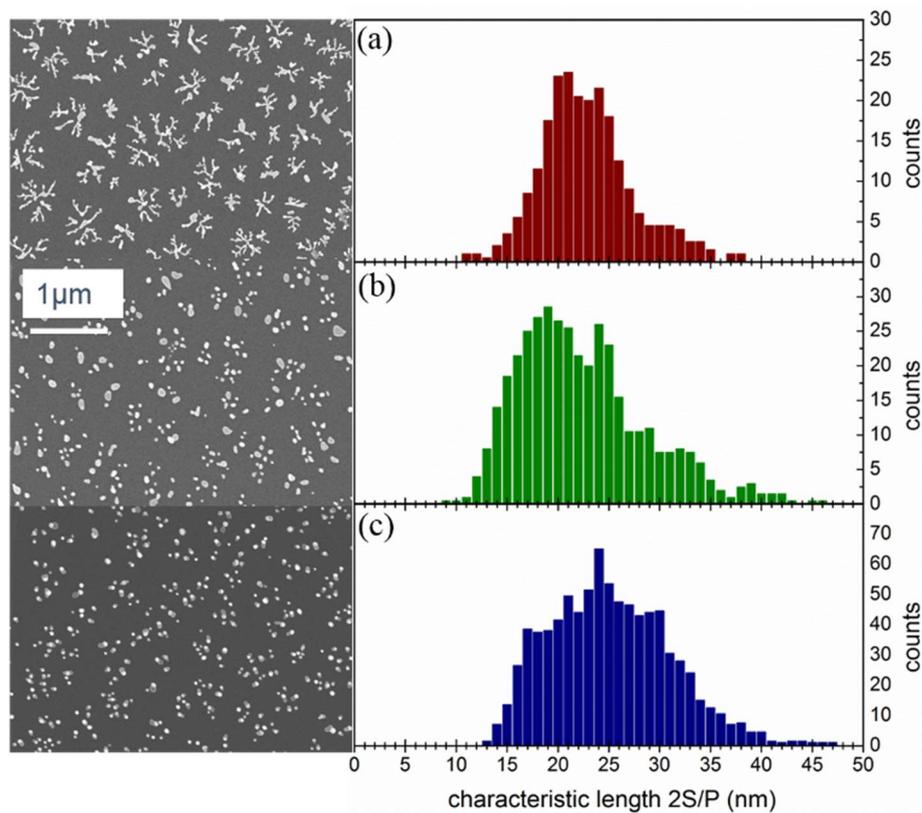


Figure 7.3 : Images MEB de fractales d'argent sur HOPG exposées à une concentration croissante de vapeur de chlore (a) 10 mbar (b) 50 mbar et (c) 100 mbar pendant 24h. La distribution de taille associées à chaque image est à côté.

apparaît, cependant, un écart typique entre les fragments pouvant être dû à une forme de corrosion, analogue à ce qui est observable lors de la relaxation chimique.

La figure 7.3 montre, distinctement, le phénomène de relaxation qui a lieu lors de l'exposition des fractales d'argent à des environnements de concentrations croissantes de vapeur de chlore, respectivement 10, 50 et 100 mbar, pendant 24h à température ambiante. La pression de chlore n'a pu être déterminée que grossièrement. Les images de structures relaxées correspondent davantage à celles que nous avons obtenues par la relaxation chimique. Les images MEB sont associées à leur distribution de taille.

Cette figure met en évidence l'action du processus de corrosion seule et ne permet pas d'expliquer complètement les structures obtenues après vieillissement. Les distributions de taille, notamment, ne présentent pas d'allure bimodale.

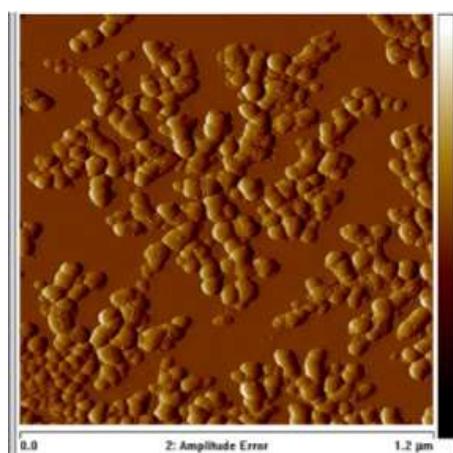


Figure 7.4 : Image AFM de nano fractales d'argent sur HOPG vieilles plusieurs mois sous conditions ambiantes.

L'image AFM, de fractales vieilles fragmentées, de la figure 7.4 permettent de voir que les bras des îlots s'élargissent et que des structures chaînées apparaissent. Ces images permettent de supposer l'action d'impuretés, dans les processus de relaxation des fractales vieilles. Néanmoins, ce n'est pas suffisant pour affirmer que les nano fractales ont été contaminées par des impuretés pendant le vieillissement. Cette incertitude rend l'étude chimique indispensable.

7.2. Analyse chimique des nanostructures

L'étude chimique a été réalisée par spectroscopie EDS associée au MEB et spectroscopie EELS associée au STEM. Elle révèle que les nanostructures contiennent des traces de sulfide et de chlore comme nous allons le montrer.

La figure 7.5 montre les images MEB associées aux spectres EDS correspondant. Le spectre des fractales d'origine, ne présente que les pics de l'argent alors que le spectre des structures vieilles, révèlent les pics du soufre et du chlore, en plus de ceux de l'argent. Le pic de l'oxygène ($K\alpha : 0,525 \text{ keV}$) n'est pas visible puisque noyé dans l'épaule du pic du carbone. Ce spectre est une première preuve de l'action du processus de relaxation accéléré par voie chimique. La corrosion de l'argent semble provenir principalement de l'action du soufre et du chlore.

Nous avons mené, en collaboration avec nos partenaires de Glasgow, des simulations d'interactions plasmoniques, entre les nanoparticules métalliques et corrodées et le faisceau d'électron, en EELS, en utilisant la bibliothèque MNPBEM (Mathlab toolbox). Cette bibliothèque utilise l'approche Boundary element method (BEM) développée par F. J. Garcia de Abajo et A. Howie, [227]. Cette approche permet de résoudre l'équation de Laplace dans des milieux diélectriques homogènes et isotropes, séparés par des interfaces abruptes. Ces simulations effectuées sur des sphères de 20 nm (correspondant à nos images) de différentes compositions, permettent de montrer que les structures obtenues ne sont pas un simple mélange de soufre et d'argent, au sens d'un mélange homogène.

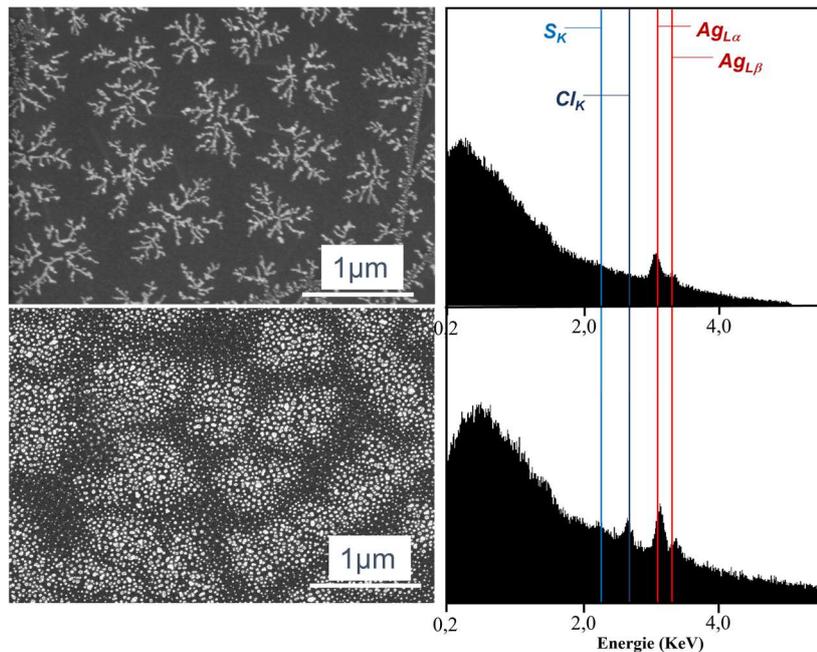


Figure 7.5 : Images MEB des structures fractales d'argents après dépôts sur HOPG (en haut) et vieilles sous conditions ambiantes (en bas) et leur spectre EDS associés. Les pics représentent les transitions K_{α} du C (0,277 keV) du S(2,307 keV), du Cl(2,621 keV) ainsi que les raies L de Ag(2,984 keV)

Les simulations consistent à modéliser, successivement ; une sphère de 20 nm de diamètre d'argent dont le spectre est présenté sur la figure 7.6a, une sphère de 20 nm d'argent entourée d'une coquille de 1,5 nm de Ag_2S dont le spectre est présenté sur la figure 7.6b et le spectre de la figure 7.6c obtenue pour une sphère d'argent de 20 nm avec une coquille 1,5 nm de Ag_2O . L'encadré, dans la figure 7.6, indique la position du faisceau EELS sur la sphère. Il est possible de voir que la coquille de Ag_2S éteint complètement la réponse plasmonique de la sphère d'argent. [227], [228]

L'image de la figure 7.8a est obtenue grâce à la spectrométrie EELS et la cartographie de composition chimique réalisée grâce aux simulations mentionnées précédemment, nous permettent de dire que la particule a une coquille Ag_2S . Ceci permet de conclure, que les îlots vieillis ont bien une structure en cœur/coquille Ag/ Ag_2S . De plus, la coupe longitudinale de la surface de cette particule (figure 7.8b) montre que la coquille est formée d'argent et de soufre et non pas d'oxygène ce qui valide la coquille de Ag_2S . Ceci nous permet de dire que la corrosion continue après la fragmentation de la structure. Il faut néanmoins noter qu'il est difficile de différencier une structure de Janus tournée (c'est dire

qu'un seul des deux domaines est visible) d'une structure cœur – coquille du fait de la méthode d'observation.

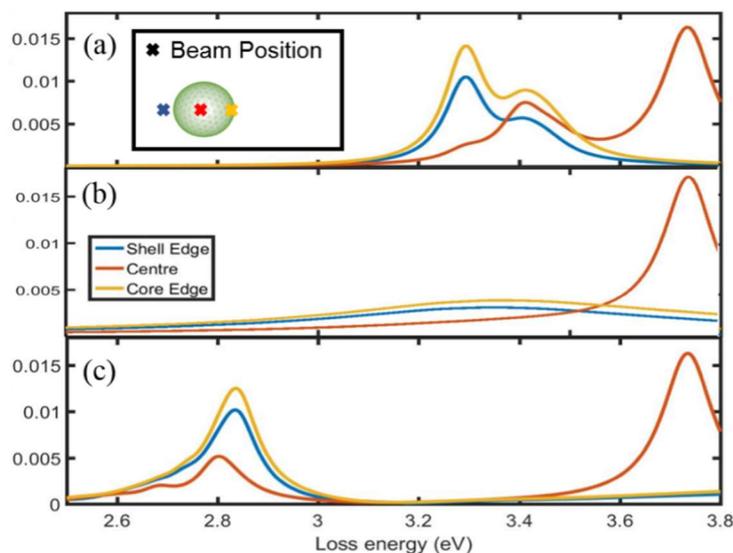


Figure 7.6 : Simulation de spectres EELS de nanoparticules sphériques de différentes compositions. (a) sphère d'argent de 20 nm de diamètre, (b) sphère d'argent de 20 nm de diamètre avec une coquille de Ag_2S de 1,5 nm d'épaisseur, (c) sphère d'argent de 20 nm de diamètre avec une coquille de Ag_2O de 1,5 nm d'épaisseur. L'encadré montre la position du faisceau sur la sphère.

Les nano fractales d'argent sont, donc, très réactives au soufre et en absorbent une grande quantité dans l'air ambiant, avec le temps, alors qu'il n'est présent que sous forme de trace. L'oxydation se fait alors par substitution de l'oxygène au soufre. En complément de ce travail de thèse, nous sommes en train d'étudier ce phénomène de corrosion, par fixation de soufre, puis substitution progressive d'oxygène de manière plus quantitative, sous environnement contrôlé et enrichi, à l'aide d'un analyseur de gaz résiduel. Cela devrait nous renseigner également sur les cinétiques lentes de cette corrosion à cette échelle.

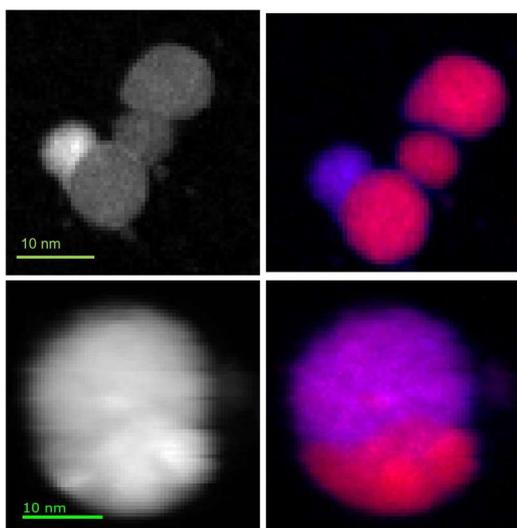


Figure 7.7 : Cartographie chimique EELS de nanostructures d'argent vieilles sous conditions ambiantes. La couleur bleu correspond à l'argent, le rouge au soufre et le violet à Ag_2S

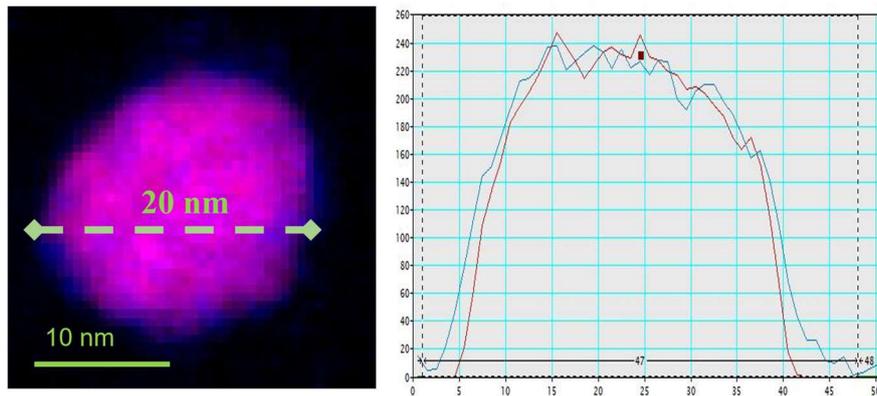


Figure 7.8 : Cartographie chimique EELS d'une structure vieillie sous conditions ambiantes avec la coupe longitudinale associée. La couleur bleu correspond à l'argent, le rouge au soufre et le violet à Ag_2S

Ces résultats permettent également d'envisager ce problème sous deux autres angles prospectifs, et avec une vision applicative de ces nanostructures. D'une part, cette capacité de fixation durant un temps long d'espèces (Cl et S) généralement considérés comme agent polluants, présents sous forme de trace, permet d'envisager l'utilisation de ces nanostructures comme filtre et/ou capteurs de haute sensibilité et de grande sélectivité. D'autre part, les simulations de spectres EELS, montre que la réponse plasmonique de nanoparticules de type cœur/coquille Ag/ Ag_2S , se décale en fonction de la couche de Ag_2S , avant d'être complètement « quenché », permettant d'envisager la réponse optique locale comme une analyse fine de la corrosion à l'échelle nanométrique.

7.3. Compétition cinétique entre relaxation thermique et chimique

Les résultats des études morphologiques tendent à montrer plusieurs éléments. D'abord, lors du vieillissement, sous conditions ambiantes, les structures fractales fragmentent en gardant en mémoire leur squelette d'origine. Leur taille globale reste inchangée. Il est toujours possible de deviner l'emplacement de chaque îlot, même après plusieurs mois. Ce mécanisme signifie que le transport de matière dominant durant le vieillissement est la diffusion de surface. Les bras épaississent ensuite, légèrement, avec une disparition des doigts des fractales. Nous sommes en présence de la signature du processus de relaxation thermique. La figure 6.11a montre la possibilité de relaxer à la température ambiante (300 K), avec des temps correspondant aux temps de stockage. Nous n'avons malheureusement pas pu faire une analyse quantitative plus fine, les temps de vieillissement n'étant définis qu'approximativement et sur une gamme temporelle insuffisante. De même les structures très fragmentées et multi-échelles rendent les analyses morphologiques quantitatives plus délicates.

On a montré, également qu'une structure chaînée apparaît avant la fragmentation. Les fragments obtenus ont une structure cœur-coquille Ag_2S signifiant une relaxation chimique à haut taux d'impureté pendant et après la fragmentation. Dans ce cas, ce n'est pas la diffusion sur le substrat qui est ralentie, mais la diffusion de surface atomique. Il est également très difficile d'évaluer la part de l'évaporation-condensation ou du flux visqueux sur ce type de structures. Le vieillissement des nano fractales d'argent est donc dû, dans un

premier temps, à la relaxation thermique. Pendant plusieurs mois, la température ambiante suffit pour activer la mobilité des atomes d'argent, diffusant ainsi sur les bras des nano fractales, et, le long de leur périphérie. Par la suite, les impuretés et, surtout, les éléments soufrés présents dans l'air et piégés par les nanostructures, vont réagir avec les atomes d'argent et former les structures en cœur-coquilles conduisant aux formes chaînées qui précèdent la fragmentation. Les sulfides ainsi obtenues, entourant le cœur métallique, réduisent la mobilité des fragments. Ces derniers, à température ambiante, ne peuvent plus se déplacer sur la surface d'HOPG. Ils relaxent, en forme sphérique, autour du squelette d'origine de la fractale. Le vieillissement des nano fractales d'argent est donc une combinaison des deux relaxations thermiques et chimiques en compétition et en collaboration.

Conclusion Générale et Perspectives

Au laboratoire Aimé Cotton, les agrégats, ont longtemps été étudiés pour leurs propriétés propres. On parlait alors d'agrégats libres et l'on s'interrogeait notamment sur leur stabilité, leur réactivité ou encore leur interaction avec la lumière. Puis déposés sur des surfaces sous ultravide, ils ont permis d'appréhender les mécanismes de leur diffusion, de leur nucléation et de la croissance de nanostructures obtenues à partir de ces briques élémentaires de fabrication. Cela a permis de relier leur comportement et les propriétés, notamment structurales, des nanostructures obtenues à l'interaction qu'ils avaient avec la surface.

Dans ce travail de thèse, le paradigme de l'interaction avec la surface est inversé et l'agrégat est étudié comme sonde des états de surface. La nucléation hétérogène de ces agrégats a permis de mettre ainsi en évidence les défauts et/ou la stabilité des surfaces analysées. D'autre part, les nanostructures obtenues par ces dépôts présentent des caractéristiques morphologiques et structurales particulièrement sensibles aux variations de compositions chimiques ou de températures, par exemple. Ceci nous a permis d'étudier les mécanismes de vieillissement et de corrosion de nanostructures fractales d'argent, et de compléter des travaux antérieurs concernant les relaxations thermiques et chimiques.

Une partie du temps de la thèse a été consacrée à la remise en route, à la jouvence et à l'optimisation du dispositif expérimental permettant le dépôt contrôlé (taille moyenne, flux, couverture,...) d'agrégats préformés en phase vapeur sur surface. De nombreuses modifications ont été apportées à la source à condensation gazeuse par exemple. De même, la préparation en amont des substrats de dépôt et leurs manipulations (étuvage, déplacement au sein des différents modules du dispositif expérimental) ont nécessité une mise à jour importante des portes-échantillons, de l'étuveur et de la chambre de dépôt.

Après le dépôt d'agrégats métalliques et semi-métalliques sur graphite permettant de retrouver la croissance de nanostructures fractales, de réduire de manière importante les instabilités et les impuretés de la source, nous avons pu améliorer le rendement des dépôts, diversifier la nature des agrégats et des substrats. Nous avons, ainsi, pu mener des dépôts comparatifs sur différentes surfaces carbonées et montrer que les agrégats déposés pouvaient également être utilisés comme marqueurs et ainsi sonder les défauts de surfaces.

Le temps de modification du dispositif expérimental a été consacré à l'étude de la stabilité face au vieillissement des nanostructures obtenues par dépôts d'agrégats d'argent et de la mise en évidence des mécanismes de corrosion de l'argent à l'échelle nanométrique.

La partie 1, rappelle que la physique des agrégats relève d'une échelle intermédiaire entre celle de l'atome et celle de la phase solide, dans le chapitre 1. La nucléation atomique dans la source à condensation gazeuse, la diffusion des agrégats, leur nucléation sur la surface de dépôt, la croissance et la relaxation des nanostructures obtenues évoquent cette nature mésoscopique. Cette partie présente également les modifications apportées au dispositif expérimental dans le chapitre 2 et donne les éléments nécessaires à la compréhension des enjeux du dépôt d'agrégats préformés sur la surface grâce au chapitre 3 (de la formation des agrégats en jet, à l'observation par microscopies des dépôts obtenus).

La partie 2 a pour objectif de montrer que les agrégats sont de bonnes sondes des états de surface. Après la description des surfaces carbonées que sont le graphite, le graphène et les

nanotubes de carbone ainsi que la description des défauts qu'il est possible de trouver à leur surface dans le chapitre 4. Les dépôts d'agrégats ont été étudiés dans le chapitre 5. Il a été, ainsi, démontré que les agrégats d'antimoine avaient le même comportement que les agrégats d'argent sur les défauts étendus du graphite. Il est apparu que les agrégats ont très peu de mobilité sur un unique feuillet de graphène. En revanche, plus le nombre de feuilles de graphène augmente, se rapprochant du graphite, plus les agrégats sont mobiles. Ce phénomène est dû aux liaisons π pendantes qui agissent comme des défauts retenant les agrégats en les empêchant de diffuser et donc de former des fractales. Le constat est donc fait qu'il y a peu de diffusion sur le graphène et que le modèle DLA n'est pas applicable. Il n'a pas été possible d'observer en détails les îlots présents sur les échantillons de 2-3 et 5 couches de graphène car la taille des défauts était inférieure à la résolution maximum du microscope utilisé. Enfin, les études sur les nanotubes de carbones multi-parois ont permis de montrer qu'il était possible de cartographier les défauts ponctuels sur les nanotubes (défauts de Stones-Wales). Nous avons pu aussi comparer le comportement sur les nanotubes de carbone et les courbures (plis cylindriques ou quasi cylindriques) sur le graphite.

La partie 3, enfin, s'est focalisé sur le vieillissement de nanostructures d'agrégats déposées sur une surface de graphite. Le chapitre 6 présente les différents mécanismes de relaxation des structures fractales. Le vieillissement est étudié dans le chapitre 7. Les fractales formées par les agrégats sont des sondes topologiques de la stabilité de la surface via l'étude de leur fragmentation. Ces structures peuvent permettre de mesurer les variations de température et d'environnement chimique subis par la surface. La fragmentation due au changement de température et celle due au changement chimique étant différentes, il est possible de dire que le vieillissement est un mélange de deux effets. Par ailleurs, ces structures apparaissent également comme de véritables « éponges » pour des agents polluants de types soufre et chlore.

Les perspectives

Ce travail de thèse, en montrant que les agrégats déposés peuvent servir de sondes pour marquer et analyser les défauts de surfaces, permet d'envisager plusieurs perspectives.

En premier lieu, et dans la continuité directe de cette thèse, il faudrait aller au-delà des défauts structurels (défauts ponctuels, joints de grains, plis et courbures, champs élastiques, ...) pour permettre de cartographier, avec une meilleure résolution, des domaines de compositions chimiques, d'adhérence ou d'adhésion, de champs électromagnétiques différents.

Il serait possible de déposer sur d'autres substrat que les substrats de matière carbonée. On peut citer en exemple :

- Les surfaces vicinales qui sont intéressantes puisqu'elles donnent des propriétés différentes aux matériaux [229]–[231]. Notamment, SrTiO_3 , matériaux piézoélectrique, qui peut être utilisé sous forme de film mince comme bio capteur ou intégré à des détecteurs d'ondes acoustiques[232]. Le dépôt d'agrégat permettrait de mettre en évidence ici, des domaines de phonons différents.

- Les métaux et métalloïdes : il s'agit de substrats préférentiels dans de nombreux domaines. Le cuivre est un excellent substrat pour le graphène [233]–[235], le germanium aussi, qui permet d'augmenter les propriétés du graphène [236] ou servir à l'élaboration de cellules photovoltaïques [237]. Ici les agrégats-sondes permettraient de cartographier les défauts d'adhésion.
- Et enfin, les oxydes, comme l'oxyde de cérium CeO_2 , qui suscite un très fort intérêt en catalyse hétérogène, en particulier dans l'hydrogénation des alcynes, ou l'oxydation de CO [238]–[241]. L'effet de la réduction semble être lié aux différences stœchiométriques, localement réduites via la formation de lacunes d'oxygène, que pourrait mettre en exergue des agrégats-sondes.

De façon plus générale, l'utilisation des agrégats comme briques élémentaires est déjà connue pour permettre la fabrication de nanostructures dendritiques (aussi appelées fractales). Dans des conditions différentes (agrégats de carbone, par exemple), il serait possible de synthétiser des surfaces 2D, comme du graphène de haute qualité traditionnellement synthétisé par CVD. En effet, des études ont montré que des films minces de graphène ont été synthétisés à partir de structures dendritiques en CVD. Ceci signifie que la croissance se fait via le modèle d'agrégation limitée par diffusion [242], [243]. On peut tout à fait imaginer le dépôt d'agrégats sur du graphène qui viendrait décorer puis combler les défauts notamment lacunaires présents.

En ce qui concerne l'étude du vieillissement des nanostructures, elle a permis de compléter l'étude de la stabilité thermique et chimique, valider la tenue au temps et à l'usage de dispositifs à base de nanostructures, mais également montrer que ces nanostructures pouvaient être valorisées. En effet, la capacité de fixation des nanostructures fractales d'argent, d'agent de pollution ou de corrosion comme le chlore ou le soufre permet également d'envisager la valorisation de ces nanomatériaux pour la réalisation de filtre et/ou de capteurs sélectifs de grande sensibilité. Et enfin les simulations de spectres EELS, ont montré que la réponse plasmonique de nanoparticules de type cœur/coquille Ag/Ag₂S, se décalait en fonction de la couche de Ag₂S, avant d'être complètement « quenché », permettant d'envisager la réponse optique locale comme une analyse fine de la corrosion à l'échelle nanométrique.

Annexe

Pression de vapeur saturante

Avant de passer au dépôt des agrégats, il faut déterminer la température nécessaire à leur production. Les agrégats étant fabriqués ici à partir de la phase gaz des éléments. Il faut donc regarder les pressions de vapeur saturante pour déterminer la température de chauffe du four.

Tout d'abord, définissons ce qu'est la pression de vapeur saturante. Il s'agit de la pression à laquelle la phase gazeuse de l'élément étudié est en équilibre avec la phase liquide (ou solide), c'est-à-dire la pression maximale de gaz sans phase liquide (sans gouttelettes) qui se forme à une température donnée. En d'autres termes, il s'agit de la pression partielle d'un corps pur à partir de laquelle, il pourra changer d'état (liquéfaction ou condensation).

Pour la calculer, il faut donc se placer le long de la courbe liquide-gaz sur le diagramme de phase de l'élément, à titre d'exemple la figure A.1 représente le diagramme de l'eau.

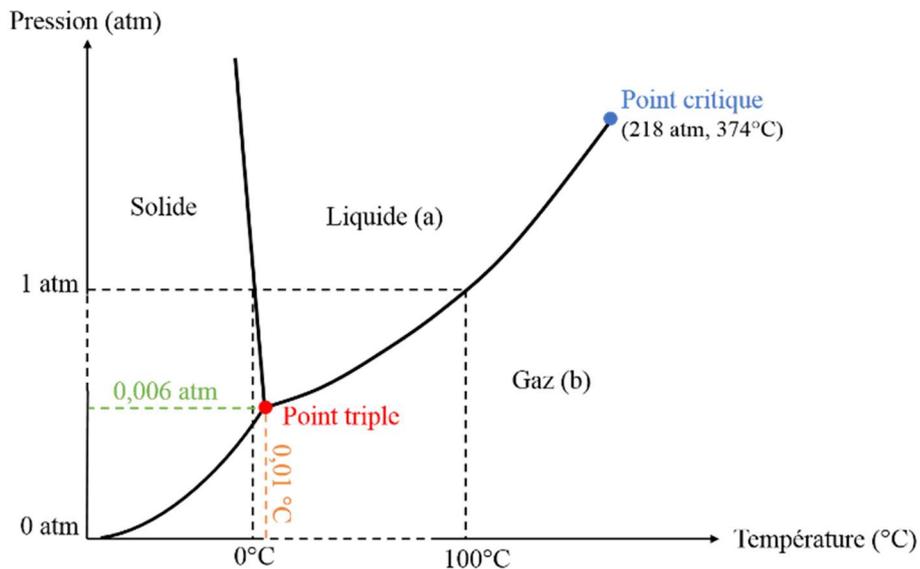


Figure A.1 : Diagramme de phase de l'eau, à titre d'exemple

La pente de cette courbe est donnée par l'équation de Clapeyron des phases liquides, a , et gazeuses, b [244]–[246] :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^b - S^a}{V^b - V^a} = \frac{1}{T} \frac{H^b - H^a}{V^b - V^a} \quad (\text{A.1})$$

Avant de continuer, rappelons quelques éléments nécessaires à la compréhension des calculs de pression de vapeur saturante :

- L'énergie de Gibbs G : $G(T, P) = H - TS$, pour un système clos :

$$dG(T, P) = d(H - TS) = -SdT + VdP \quad (\text{A.2})$$

$$\left. \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{A.3})$$

- Le potentiel chimique $\mu_i : G = \sum n_i \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots)$, où les n_i correspondent aux concentrations des différentes espèces, et donc :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad i \neq j \quad (\text{A.4})$$

D'où $\mu_i = h_i - T s_i$, $\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T} = -\frac{h_i}{T^2}$ où h_i et s_i sont respectivement l'enthalpie partielle et l'entropie partielle de l'élément i :

$$h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad i \neq j \quad \text{et} \quad s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad i \neq j \quad (\text{A.5})$$

- La capacité calorifique à pression constante C_p est définie par

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (\text{A.6})$$

et la capacité calorifique partielle c_{ip} : $c_{ip} = \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} = T \left(\frac{\partial s_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} \quad i \neq j \quad (\text{A.7})$

- Pour une transition du premier ordre :

$$\Delta G_t = \Delta H_t - T \Delta S_t = 0 \quad (\text{A.8})$$

$$\Delta G_t = g_b(T, P) - g_a(T, P) \quad (\text{A.9})$$

$$g_a(T, P) = g_b(T, P) \leftrightarrow dg_a(T, P) = dg_b(T, P) \quad (\text{A.10})$$

$$\mu_a = \mu_b \leftrightarrow d\mu_a = d\mu_b \quad (\text{A.11})$$

où g_a, g_b, μ_a et μ_b sont respectivement l'énergie partielle de Gibbs et le potentiel chimique pour la phase a (liquide) et la phase b (gazeuse) et valent $dg_i(T, P) = v_i dP - s_i dT$

Donc $v_a dP - s_a dT = v_b dP - s_b dT \leftrightarrow (v_b - v_a) dP = (s_b - s_a) dT$

On peut écrire d'après (2.2) :

$$s_b - s_a = \frac{h_b - h_a}{T} \quad (\text{A.12})$$

ce qui amène à $h_b - h_a = T \frac{dP}{dT} (v_b - v_a) = \Delta H_{a \rightarrow b} = \Delta H_t$ qui est appelé chaleur latente de vaporisation $L_{v a \rightarrow b}$. Donc on obtient la formule de Clapeyron :

$$L_{a \rightarrow b} = T \frac{dP_{sat}}{dT} (v_b - v_a) \quad (\text{A.13})$$

- Les grandeurs standards de réaction pour un gaz parfait sont définies selon l'état standard du gaz c'est-à-dire à $P^0 = 1$ bar et la quantité de matière est fixée. Les grandeurs standards ne dépendent donc que de la température :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (\text{A.14})$$

$$\mu_i^0 = h_i^0 - T s_i^0 \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \Delta C_P^0 \quad (\text{A.16})$$

$$\mu(T, P) = \mu^0(T, P_0) + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{A.17})$$

Par la suite on notera la pression relative $\frac{P}{P_0} = P$ pour $P_0 = 1 \text{ bar}$ [18] et (A.17) sous la forme : $\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \log(P)$.

Il est possible d'estimer la pression de vapeurs saturantes avec deux méthodes différentes. La première méthode passe par l'utilisation de diagramme de phase.

Nous allons maintenant poser des hypothèses afin de pouvoir faire les calculs de pression de vapeurs saturantes. Tout d'abord, les vapeurs des éléments étudiés sont assimilées à des gaz parfaits. Le volume massique de la phase liquide (v_a) est très petit devant le volume de la phase gazeuse (v_b). La chaleur latente suit une loi d'évolution linéaire de type $L_v(T) = \alpha + \beta T$. Ce qui signifie que la transition a lieu loin du point critique [245].

Pour que la chaleur latente suive cette loi d'évolution linéaire, nous posons que la capacité calorifique de la phase liquide vaut c_l et v_l est négligée devant $c_l \Delta T$. Nous allons faire le calcul pour le cycle de vaporisation suivant (figure A.2) [245], [246] :

$$\Delta h_{AB} + \Delta h_{BC} + \Delta h_{CD} + \Delta h_{DE} + \Delta h_{EA} = 0 \quad (\text{A.18})$$

Où AB est la vaporisation isobare et isotherme à T_0 et P_0 de l'élément jusqu'à la vapeur saturante, BC est l'échauffement du gaz de la température T_0 à T , CD est la compression du gaz à température constante, DE est la liquéfaction du gaz à la pression P et la température T jusqu'au liquide saturant et EA est le refroidissement du liquide de la température T à T_0 .

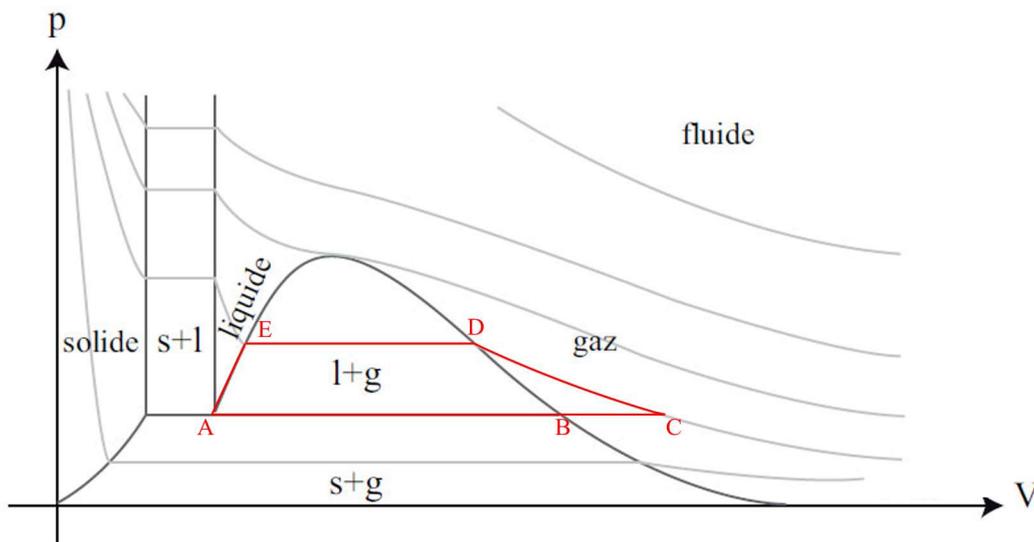


Figure A.2 : Représentations dans le diagramme (p, V) de l'équilibre liquide - vapeur et du cycle thermodynamique (en rouge) des transformations suivante : AB , la vaporisation isobare et isotherme à T_0 et P_0 de l'élément jusqu'à la vapeur saturante ; BC , l'échauffement du gaz de la température T_0 à T ; CD , la compression du gaz à température constante ; DE , la liquéfaction du gaz à la pression P et la température T jusqu'au liquide saturant ; EA , le refroidissement du liquide de la température T à T_0 . La courbe en cloche est la courbe de rosée.

On peut écrire :

$$L_v(T_0) + c_p(T - T_0) + 0 - L_v(T) + c_l(T_0 - T) = 0 \quad (\text{A.19})$$

Donc nous avons :

$$L_v(T) = L_v(T_0) + T_0(c_l - c_p) + T(c_p - c_l) \quad (\text{A.20})$$

On pose :

$$\alpha = L_v(T_0) + T_0(c_l - c_p)$$

$$\beta = (c_p - c_l)$$

d'où

$$L_v(T) = \alpha + \beta T \quad (\text{A.21})$$

D'après A.13 et A.21 nous pouvons écrire :

$$\alpha + \beta T = T \frac{dP_{sat}}{dT} (v_b - v_a) \quad (\text{A.22})$$

Comme $v_b = \frac{RT}{P} \gg v_a$, l'équation précédente devient :

$$\alpha + \beta T = \frac{dP_{sat}}{dT} \frac{RT^2}{P} \quad (\text{A.23})$$

qui n'est autre que la dérivée par rapport à la température de la formule de Dupré :

$$\ln P_{sat} = \gamma' - \frac{\alpha'}{T} - \beta' \ln(T) \quad \text{avec } \alpha' = \frac{\alpha}{R} \quad \text{et } \beta' = -\frac{\beta}{R} \quad (\text{A.24})$$

En intégrant cette équation, on obtient :

$$P = P_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\beta}{R}} \exp \left[\frac{\alpha}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{A.25})$$

ou encore :

$$P = P_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{(c_p - c_l)}{R}} \exp \left[\frac{(L_v(T_0) + T_0(c_l - c_p))}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{A.26})$$

Cette équation nécessite un cycle de vaporisation parfait et fait entrer en jeu une température de référence T_0 , qui n'est pas toujours connue.

Une autre façon d'obtenir la pression de vapeurs saturantes est de passer par le potentiel chimique.

Pour un élément pur, lorsque les phases liquides (a) et gazeuses (b) sont en équilibre et quelle que soit la valeur de P , il est possible d'écrire pour un gaz parfait [244], [246]:

$$\mu_{ib}(T, P_i) = \mu^0(T, P_0) + RT \ln P \quad (\text{A.27})$$

R étant la constante des gaz parfaits et P la pression partielle du gaz soit la pression de vapeur saturante en bar. En utilisant A.4 et A.5 : $\left(\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T} = -\frac{h}{T^2}\right)$, en utilisant A.27 on obtient :

$$\frac{d \ln(P_{sat})}{dT} = \frac{h^0 - h_a}{RT^2} \quad (\text{A.28})$$

Pour la pression totale, l'équation (A.28) mène à l'équation [244]:

$$\frac{d \ln(P_{sat})}{dT} = \frac{\Delta H_{tot}}{RT^2} = \frac{L_{v a \rightarrow b}}{RT^2} \quad (\text{A.29})$$

que l'on peut aussi écrire comme montré dans le handbook de chimie physique de Knacke et al de 1991 [244]:

$$\ln(P_{sat}) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} = -\frac{L_{v a \rightarrow b}}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{A.30})$$

avec $\Delta S(T) = s^0 - n_a s_a$, est l'entropie de vaporisation standard, n_a la quantité de matière en phase liquide et $L_{v a \rightarrow b} = \Delta H(T) = h^0 - n_a h_a$, la chaleur latente de vaporisation standard.

A partir de A.8 et A.16, nous obtenons également :

$$\frac{d\Delta H}{dT} = T \frac{d\Delta S}{dT} = c_p^0 - n_a c_a = \Delta c_p(T) < 0 \quad (\text{A.31})$$

A partir de l'équation donnant $\ln(P_{sat})$ nous pouvons obtenir des équations d'interpolation à trois termes souvent utilisées pour les calculs de pression de vapeurs saturantes, (traditionnellement on passe également en log décimaux), dans une gamme de température $T_1 - T_2$ limitées, qui contiennent des coefficients e, f et g [244] :

$$\Delta c_p(T) = fR \text{ est linéaire.}$$

$$\log(P_{sat}) = \frac{10^3 e}{T} + f \log T + g \quad (\text{A.32})$$

$$\frac{\Delta H}{R} = -\ln 10 \cdot 10^3 e + fT \quad (\text{A.33})$$

$$\frac{\Delta S}{R} = \ln 10 \cdot g + f [\ln(T) + 1] \quad (\text{A.34})$$

Les coefficients e, f et g sont des constantes d'intégration qui proviennent de la dérivation de fonctions thermochimiques tabulées et des ajustements de données expérimentales. Elles sont disponibles dans les handbooks de chimie physique comme [244]. Les coefficients e, f et g sont tabulés pour tous les éléments et certains composés et/ou alliages [244].

Bibliographie

- [1] M. Schmidt *et al.*, « Bent graphite surfaces as guides for cluster diffusion and anisotropic growth », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 20, p. 205420, mai 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.205420.
- [2] A. F. Kemper *et al.*, « Curvature effect on the interaction between folded graphitic surface and silver clusters », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 19, Art. n° 19, mai 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.193403.
- [3] Y.-N. Wu, N. Kébaïli, H.-P. Cheng, P. Cahuzac, A. Masson, et C. Bréchnignac, « Enhancement of Ag cluster mobility on Ag surfaces by chloridation », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, n° 18, p. 184705, nov. 2012, doi: 10.1063/1.4759266.
- [4] I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, N. Kébaïli, A. Masson, et C. Bréchnignac, « Thermally induced morphological transition of silver fractals: Thermally induced morphological transition of silver fractals », *physica status solidi (b)*, vol. 251, n° 3, p. 609-622, mars 2014, doi: 10.1002/pssb.201349254.
- [5] F. Carlier, E. Brion, et V. M. Akulin, « Fractal growth in the presence of a surface force field », *Eur. Phys. J. B*, vol. 85, n° 5, p. 152, mai 2012, doi: 10.1140/epjb/e2012-20756-4.
- [6] K. E. Whitener Jr. et P. E. Sheehan, « Graphene synthesis », *Diamond and Related Materials*, vol. 46, p. 25-34, juin 2014, doi: 10.1016/j.diamond.2014.04.006.
- [7] V. R. Raphey, T. K. Henna, K. P. Nivitha, P. Mufeedha, C. Sabu, et K. Pramod, « Advanced biomedical applications of carbon nanotube », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 100, p. 616-630, juill. 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.03.043.
- [8] A. M. Patel et A. Y. Joshi, « Effect of Stone-wales and Vacancy Defect in Double Walled Carbon Nanotube for Mass Sensing », *Procedia Technology*, vol. 23, p. 122-129, 2016, doi: 10.1016/j.protcy.2016.03.007.
- [9] W. Zhang, S. Zhu, R. Luque, S. Han, L. Hu, et G. Xu, « Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, n° 3, Art. n° 3, 2016, doi: 10.1039/C5CS00297D.
- [10] Y. Zhong, Z. Zhen, et H. Zhu, « Graphene: Fundamental research and potential applications », *FlatChem*, vol. 4, p. 20-32, août 2017, doi: 10.1016/j.flatc.2017.06.008.
- [11] J. Kratochvíl, A. Kuzminova, O. Kylián, et H. Biederman, « Comparison of magnetron sputtering and gas aggregation nanoparticle source used for fabrication of silver nanoparticle films », *Surface and Coatings Technology*, vol. 275, p. 296-302, août 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.05.003.
- [12] Y.-T. Cheng *et al.*, « Cu cluster deposition on ZnO101⁻0: Morphology and growth mode predicted from molecular dynamics simulations », *Surface Science*, vol. 621, p. 109-116, mars 2014, doi: 10.1016/j.susc.2013.10.025.
- [13] K. Wang *et al.*, « Synthesis and antibacterial activity of silver@carbon nanocomposites », *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 166, p. 64-67, janv. 2017, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2016.11.002.
- [14] S. Han *et al.*, « Application of cow milk-derived carbon dots/Ag NPs composite as the antibacterial agent », *Applied Surface Science*, vol. 328, p. 368-373, févr. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.074.
- [15] C. Binns, « Nanoclusters deposited on surfaces », *Surface Science Reports*, vol. 44, n° 1-2, p. 1-49, oct. 2001, doi: 10.1016/S0167-5729(01)00015-2.
- [16] S. Zhang, H. Gong, N. Gao, Z. Wang, et G. Li, « The effect of incident energy and cluster size on the deposition Cu clusters on the Fe (001) surface », *Computational*

- Materials Science*, vol. 85, p. 230-235, avr. 2014, doi: 10.1016/j.commat.2014.01.009.
- [17] M. Lahmani, C. Dupas, et P. Houdy, *Nanotechnologies et nanophysique*, vol. 1, 4 vol. Paris: Belin, 2009.
- [18] M. Lahmani, C. Bréchnignac, et P. Houdy, *Nanomatériaux et nanochimie*, vol. 2, 4 vol. Paris: Belin, 2012.
- [19] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, F. Biet, et H. Kachkachi, *Physique des solides*. Les Ulis: EDP sciences, 2002.
- [20] C. Kittel, *Physique de l'état solide: cours et problèmes*. Paris: Dunod, 2007.
- [21] P. Joyes, *Les agrégats inorganiques élémentaires*. LesUlis: Éd. de Physique, 1990.
- [22] A. Demortière, « Synthèses, caractérisations structurales et auto-organisations de nanocristaux : Alliages CoxPt100-x et Nanocubes de Pt », Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, 2007.
- [23] L. Lermusiaux, « Nanostructures plasmoniques dynamiques assemblées sur ADN », *Physique des plasmas*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris, 2015.
- [24] P. K. Jain et M. A. El-Sayed, « Plasmonic coupling in noble metal nanostructures », *Chemical Physics Letters*, vol. 487, n° 4-6, p. 153-164, mars 2010, doi: 10.1016/j.cplett.2010.01.062.
- [25] M. Rycenga *et al.*, « Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications », *Chem. Rev.*, vol. 111, n° 6, p. 3669-3712, juin 2011, doi: 10.1021/cr100275d.
- [26] J. Lermé *et al.*, « Size Dependence of the Surface Plasmon Resonance Damping in Metal Nanospheres », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, n° 19, p. 2922-2928, oct. 2010, doi: 10.1021/jz1009136.
- [27] G. K. Inwati, Y. Rao, et M. Singh, « In Situ Growth of Low-Dimensional Silver Nanoclusters with Their Tunable Plasmonic and Thermodynamic Behavior », *ACS Omega*, vol. 2, n° 9, p. 5748-5758, sept. 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00672.
- [28] M. Thämer, A. Kartouzian, P. Heister, T. Lünskens, S. Gerlach, et U. Heiz, « Small Supported Plasmonic Silver Clusters », *Small*, vol. 10, n° 12, p. 2340-2344, juin 2014, doi: 10.1002/smll.201303158.
- [29] J. A. Scholl, A. L. Koh, et J. A. Dionne, « Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles », *Nature*, vol. 483, n° 7390, p. 421-427, mars 2012, doi: 10.1038/nature10904.
- [30] L. Román Castellanos, O. Hess, et J. Lischner, « Dielectric Engineering of Hot-Carrier Generation by Quantized Plasmons in Embedded Silver Nanoparticles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, n° 5, p. 3081-3087, févr. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c07617.
- [31] L. Román Castellanos, O. Hess, et J. Lischner, « Single plasmon hot carrier generation in metallic nanoparticles », *Commun Phys*, vol. 2, n° 1, p. 47, déc. 2019, doi: 10.1038/s42005-019-0148-2.
- [32] K. Sattler, J. Mühlbach, et E. Recknagel, « Generation of Metal Clusters Containing from 2 to 500 Atoms », *Physical Review Letters*, vol. 45, n° 10, p. 821-824, sept. 1980, doi: 10.1103/PhysRevLett.45.821.
- [33] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, et R. E. Smalley, « C60: Buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, n° 6042, p. 162-163, nov. 1985, doi: 10.1038/318162a0.
- [34] H. Haberland, M. Karrais, et M. Mall, « A new type of cluster and cluster ion source », *Z Phys D - Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 20, n° 1-4, p. 413-415, mars 1991, doi: 10.1007/BF01544025.

- [35] Aurélie LANDO, « Dépôt d'agrégats préformés sur surface de graphite. Etude de l'interaction métal-oxyde à l'échelle nanométrique. », Physique, Paris Sud XI, Orsay, 2005.
- [36] W. A. de Heer et P. Milani, « Large ion volume time-of-flight mass spectrometer with position- and velocity-sensitive detection capabilities for cluster beams », *Review of Scientific Instruments*, vol. 62, n° 3, p. 670-677, mars 1991, doi: 10.1063/1.1142066.
- [37] D. Martinez-Martin *et al.*, « Atmospheric contaminants on graphitic surfaces », *Carbon*, vol. 61, p. 33-39, sept. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.04.056.
- [38] Jean-Michel Friedt, « Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux », *Bulletin de l'union des physiciens*, vol. 97, n° 852, p. 429-440, mars 2003.
- [39] Thierry Pauporté et Daniel Lincot, « Microbalance à cristal de quartz », *Mesures - Analyses | Techniques d'analyse*, décembre 2006. Consulté le: 21 février 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://www-techniques-ingenieur-fr.proxy.scd.u-psud.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-electrochimiques-42388210/microbalance-a-cristal-de-quartz-p2220/>
- [40] W. C. Wiley et I. H. McLaren, « Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution », *Review of Scientific Instruments*, vol. 26, n° 12, p. 1150-1157, déc. 1955, doi: 10.1063/1.1715212.
- [41] B.A. Mamyrin, V.I. Karataev, D.V. Shmikk, et V.A. Zagulin, « The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution », *Sov. Phys.-JETP*, vol. 37, n° 1, p. 45, 1973.
- [42] T. Bergmann, T. P. Martin, et H. Schaber, « High-resolution time-of-flight mass spectrometers: Part I. Effects of field distortions in the vicinity of wire meshes », *Review of Scientific Instruments*, vol. 60, n° 3, p. 347-349, mars 1989, doi: 10.1063/1.1140436.
- [43] A. Masson, J. J. Métois, et R. Kern, « Migration brownienne de cristallites sur une surface et relation avec l'épitaxie. I. Partie Expérimentale », *Surface Science*, vol. 27, n° 3, p. 463-482, oct. 1971, doi: 10.1016/0039-6028(71)90182-8.
- [44] R. Kern, A. Masson, et J. J. Métois, « Migration brownienne de cristallites sur une surface et relation avec l'épitaxie. II. Partie Théorique », *Surface Science*, vol. 27, n° 3, p. 483-498, oct. 1971, doi: 10.1016/0039-6028(71)90183-X.
- [45] V. N. Popok, I. Barke, E. E. B. Campbell, et K.-H. Meiwes-Broer, « Cluster-surface interaction: From soft landing to implantation », *Surface Science Reports*, vol. 66, n° 10, p. 347-377, oct. 2011, doi: 10.1016/j.surfrep.2011.05.002.
- [46] P. Jensen, A.-L. Barabási, H. Larralde, S. Havlin, et H. E. Stanley, « Deposition, diffusion, and aggregation of atoms on surfaces: A model for nanostructure growth », *Physical Review B*, vol. 50, n° 20, p. 15316-15329, nov. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.15316.
- [47] A. Jamnig, D. G. Sangiovanni, G. Abadias, et K. Sarakinos, « Atomic-scale diffusion rates during growth of thin metal films on weakly-interacting substrates », *Sci Rep*, vol. 9, n° 1, p. 6640, déc. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-43107-8.
- [48] Y. A. Kryukov et J. G. Amar, « Effects of cluster diffusion on the island density and size distribution in submonolayer island growth », *Physical Review E*, vol. 83, n° 4, avr. 2011, doi: 10.1103/PhysRevE.83.041611.
- [49] A. F. Voter, « Classically exact overlayer dynamics: Diffusion of rhodium clusters on Rh(100) », *Physical Review B*, vol. 34, n° 10, p. 6819-6829, nov. 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.34.6819.

- [50] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, B. Poelsema, et G. Comsa, « Brownian Motion of Vacancy Islands on Ag(111) », *Physical Review Letters*, vol. 74, n° 11, p. 2058-2061, mars 1995, doi: 10.1103/PhysRevLett.74.2058.
- [51] J. M. Soler, « Cluster diffusion by evaporation-condensation », *Physical Review B*, vol. 53, n° 16, p. R10540-R10543, avr. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.53.R10540.
- [52] C. Wang, F. Wang, Y. Zhang, Q. Sun, et Y. Jia, « Magic size effects of small Cu clusters diffusion on Ag (111) surface », *Applied Surface Science*, vol. 261, p. 873-879, nov. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.08.078.
- [53] G. L. Kellogg, « Oscillatory Behavior in the Size Dependence of Cluster Mobility on Metal Surfaces: rh on rh(100) », *Physical Review Letters*, vol. 73, n° 13, p. 1833-1836, sept. 1994, doi: 10.1103/PhysRevLett.73.1833.
- [54] S. V. Khare, N. C. Bartelt, et T. L. Einstein, « Diffusion of Monolayer Adatom and Vacancy Clusters: Langevin Analysis and Monte Carlo Simulations of their Brownian Motion », *Physical Review Letters*, vol. 75, n° 11, p. 2148-2151, sept. 1995, doi: 10.1103/PhysRevLett.75.2148.
- [55] K. C. Lai, D.-J. Liu, P. A. Thiel, et J. W. Evans, « Modeling of Diffusivity for 2D Vacancy Nanopits and Comparison with 2D Adatom Nanoislands on Metal(100) Surfaces Including Analysis for Ag(100) », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, n° 21, p. 11334-11344, mai 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b12527.
- [56] J.-M. Wen, S.-L. Chang, J. W. Burnett, J. W. Evans, et P. A. Thiel, « Diffusion of Large Two-Dimensional Ag Clusters on Ag(100) », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, n° 19, p. 2591-2594, nov. 1994, doi: 10.1103/PhysRevLett.73.2591.
- [57] P. Jensen, « Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models », *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, n° 5, p. 1695-1735, oct. 1999, doi: 10.1103/RevModPhys.71.1695.
- [58] K. C. Lai, J. W. Evans, et D.-J. Liu, « Communication: Diverse nanoscale cluster dynamics: Diffusion of 2D epitaxial clusters », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 147, n° 20, p. 201101, nov. 2017, doi: 10.1063/1.5008424.
- [59] J. C. Hamilton, M. S. Daw, et S. M. Foiles, « Dislocation Mechanism for Island Diffusion on fcc (111) Surfaces », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, n° 14, p. 2760-2763, avr. 1995, doi: 10.1103/PhysRevLett.74.2760.
- [60] J. C. Hamilton, « Magic Size Effects for Heteroepitaxial Island Diffusion », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 5, p. 885-888, juill. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.885.
- [61] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux, et B. Cabaud, « Experimental Observation of Fast Diffusion of Large Antimony Clusters on Graphite Surfaces », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, n° 23, p. 4694-4697, juin 1995, doi: 10.1103/PhysRevLett.74.4694.
- [62] L. Bardotti *et al.*, « Diffusion and aggregation of large antimony and gold clusters deposited on graphite », *Surface Science*, vol. 367, n° 3, p. 276-292, déc. 1996, doi: 10.1016/S0039-6028(96)00875-8.
- [63] P. Deltour, J.-L. Barrat, et P. Jensen, « Fast Diffusion of a Lennard-Jones Cluster on a Crystalline Surface », *Physical Review Letters*, vol. 78, n° 24, p. 4597-4600, juin 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.4597.
- [64] L. J. Lewis, P. Jensen, N. Combe, et J.-L. Barrat, « Diffusion of gold nanoclusters on graphite », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 23, p. 16084-16090, juin 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.16084.
- [65] W. D. Luedtke et U. Landman, « Slip Diffusion and Lévy Flights of an Adsorbed Gold Nanocluster », *Physical Review Letters*, vol. 82, n° 19, p. 3835-3838, mai 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.3835.

- [66] L. Bardotti, F. Tournus, P. Mélinon, M. Pellarin, et M. Broyer, « Mass-selected clusters deposited on graphite: Spontaneous organization controlled by cluster surface reaction », *Phys. Rev. B*, vol. 83, n° 3, p. 035425, janv. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.035425.
- [67] N. Kébaili, S. Benrezzak, P. Cahuzac, A. Masson, et C. Bréchnignac, « Diffusion of silver nanoparticles on carbonaceous materials. Cluster mobility as a probe for surface characterization », *Eur. Phys. J. D*, vol. 52, n° 1-3, p. 115-118, avr. 2009, doi: 10.1140/epjd/e2009-00067-y.
- [69] P. Jensen, H. Larralde, M. Meunier, et A. Pimpinelli, « Growth of three-dimensional structures by atomic deposition on surfaces containing defects: simulations and theory », *Surface Science*, vol. 412-413, p. 458-476, sept. 1998, doi: 10.1016/S0039-6028(98)00466-X.
- [70] P. Jensen et N. Combe, « Understanding the growth of nanocluster films », *Computational Materials Science*, vol. 24, n° 1-2, p. 78-87, mai 2002, doi: 10.1016/S0927-0256(02)00167-2.
- [71] C. Bréchnignac *et al.*, « Control of island morphology by dynamic coalescence of soft-landed clusters », *The European Physical Journal D*, vol. 16, n° 1, p. 265-269, oct. 2001, doi: 10.1007/s100530170107.
- [72] B. Yoon *et al.*, « Morphology control of the supported islands grown from soft-landed clusters », *Surface Science*, vol. 443, n° 1-2, p. 76-88, déc. 1999, doi: 10.1016/S0039-6028(99)00988-7.
- [73] F. A. Nichols, « Coalescence of Two Spheres by Surface Diffusion », *Journal of Applied Physics*, vol. 37, n° 7, p. 2805-2808, juin 1966, doi: 10.1063/1.1782127.
- [74] E. Goudeli, M. L. Eggersdorfer, et S. E. Pratsinis, « Aggregate characteristics accounting for the evolving fractal-like structure during coagulation and sintering », *Journal of Aerosol Science*, vol. 89, p. 58-68, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jaerosci.2015.06.008.
- [75] M. Kolb, R. Botet, et R. Jullien, « Scaling of Kinetically Growing Clusters », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, n° 13, p. 1123-1126, sept. 1983, doi: 10.1103/PhysRevLett.51.1123.
- [76] T. Vicsek, « Fractal models for diffusion controlled aggregation », *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 16, n° 17, p. L647-L652, déc. 1983, doi: 10.1088/0305-4470/16/17/003.
- [77] A. Lando, N. Kébaili, Ph. Cahuzac, A. Masson, et C. Bréchnignac, « Coarsening and Pearling Instabilities in Silver Nanofractal Aggregates », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, n° 13, p. 133402, sept. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.133402.
- [78] Gy. Radnoczi, T. Vicsek, L. M. Sander, et D. Grier, « Growth of fractal crystals in amorphous GeSe 2 films », *Phys. Rev. A*, vol. 35, n° 9, p. 4012-4015, mai 1987, doi: 10.1103/PhysRevA.35.4012.
- [79] R. Thouy, N. Olivi-Tran, et R. Jullien, « Fragmentation of two-dimensional mass fractals by surface-diffusion sintering », *Physical Review B*, vol. 56, n° 9, p. 5321-5327, sept. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.5321.
- [80] L. Bardotti, B. Prével, M. Treilleux, P. Mélinon, et A. Perez, « Deposition of preformed gold clusters on HOPG and gold substrates: influence of the substrate on the thin film morphology », *Applied Surface Science*, vol. 164, n° 1-4, p. 52-59, sept. 2000, doi: 10.1016/S0169-4332(00)00323-8.
- [81] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, and A. Masson, C. Mory, C. Colliex, et B. Yoon, « Size effects in nucleation and growth processes from preformed soft-landed clusters », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 4, p. R2084-R2087, janv. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.R2084.

- [82] B. L. Dasari, J. M. Nouri, D. Brabazon, et S. Naher, « Graphene and derivatives – Synthesis techniques, properties and their energy applications », *Energy*, vol. 140, p. 766-778, déc. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.08.048.
- [83] D. Appy *et al.*, « Transition metals on the (0 0 0 1) surface of graphite: Fundamental aspects of adsorption, diffusion, and morphology », *Progress in Surface Science*, vol. 89, n° 3-4, p. 219-238, août 2014, doi: 10.1016/j.progsurf.2014.08.001.
- [84] W. Zhang, S. Zhu, R. Luque, S. Han, L. Hu, et G. Xu, « Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, n° 3, p. 715-752, 2016, doi: 10.1039/C5CS00297D.
- [85] M. Hugentobler, S. Bonanni, A. Sautier, et W. Harbich, « Morphology and stability of Au nanoclusters in HOPG nanopits of well-defined depth », *The European Physical Journal D*, vol. 63, n° 2, p. 215-220, juill. 2011, doi: 10.1140/epjd/e2010-10520-5.
- [86] P. R. Unwin, A. G. Güell, et G. Zhang, « Nanoscale Electrochemistry of sp^2 Carbon Materials: From Graphite and Graphene to Carbon Nanotubes », *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, n° 9, p. 2041-2048, sept. 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.6b00301.
- [87] J. J. Metois, J. C. Heyraud, et Y. Takeda, « Experimental conditions to obtain clean graphite surfaces », *Thin Solid Films*, vol. 51, n° 1, p. 105-117, mai 1978, doi: 10.1016/0040-6090(78)90219-5.
- [88] N. A. A. Ghany, S. A. Elsherif, et H. T. Handal, « Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art », *Surfaces and Interfaces*, vol. 9, p. 93-106, déc. 2017, doi: 10.1016/j.surfin.2017.08.004.
- [89] J. Phiri, P. Gane, et T. C. Maloney, « General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 215, p. 9-28, janv. 2017, doi: 10.1016/j.mseb.2016.10.004.
- [90] A. K. Geim et K. S. Novoselov, « The rise of graphene », *Nature Mater*, vol. 6, n° 3, p. 183-191, mars 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [91] R. Dagher, « Direct growth of graphene by chemical vapor deposition on silicon carbide and III nitrides. », Other [cond-mat.other]., Université Côte d'Azur, 2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01686791>
- [92] P. Bollella *et al.*, « Beyond graphene: Electrochemical sensors and biosensors for biomarkers detection », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 89, p. 152-166, mars 2017, doi: 10.1016/j.bios.2016.03.068.
- [93] M. I. Katsnelson, « Graphene: carbon in two dimensions », *Materials Today*, vol. 10, n° 1-2, p. 20-27, janv. 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(06)71788-6.
- [94] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, et A. C. Ferrari, « Production and processing of graphene and 2d crystals », *Materials Today*, vol. 15, n° 12, Art. n° 12, déc. 2012, doi: 10.1016/S1369-7021(13)70014-2.
- [95] Y. Zhao, X. Li, X. Zhou, et Y. Zhang, « Review on the graphene based optical fiber chemical and biological sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 231, p. 324-340, août 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.03.026.
- [96] K. Parvez, S. Yang, X. Feng, et K. Müllen, « Exfoliation of graphene via wet chemical routes », *Synthetic Metals*, vol. 210, Part A, p. 123-132, déc. 2015, doi: 10.1016/j.synthmet.2015.07.014.
- [97] X. Zhang, A. C. Coleman, N. Katsonis, W. R. Browne, B. J. van Wees, et B. L. Feringa, « Dispersion of graphene in ethanol using a simple solvent exchange method », *Chem. Commun.*, vol. 46, n° 40, Art. n° 40, oct. 2010, doi: 10.1039/C0CC02688C.

- [98] Z. Tang, J. Zhuang, et X. Wang, « Exfoliation of Graphene from Graphite and Their Self-Assembly at the Oil–Water Interface », *Langmuir*, vol. 26, n° 11, Art. n° 11, juin 2010, doi: 10.1021/la9049082.
- [99] J. Li, F. Ye, S. Vaziri, M. Muhammed, M. C. Lemme, et M. Östling, « A simple route towards high-concentration surfactant-free graphene dispersions », *Carbon*, vol. 50, n° 8, Art. n° 8, juill. 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.03.011.
- [100] H. Gao, K. Zhu, G. Hu, et C. Xue, « Large-scale graphene production by ultrasound-assisted exfoliation of natural graphite in supercritical CO₂/H₂O medium », *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, p. 872-879, janv. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.09.132.
- [101] A. Hadi, J. Karimi-Sabet, S. M. A. Moosavian, et S. Ghorbanian, « Optimization of graphene production by exfoliation of graphite in supercritical ethanol: A response surface methodology approach », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 107, p. 92-105, janv. 2016, doi: 10.1016/j.supflu.2015.08.022.
- [102] A. A. Green et M. C. Hersam, « Emerging Methods for Producing Monodisperse Graphene Dispersions », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, n° 2, Art. n° 2, janv. 2010, doi: 10.1021/jz900235f.
- [103] Y. Çelik, E. Flahaut, et E. Suvacı, « A comparative study on few-layer graphene production by exfoliation of different starting materials in a low boiling point solvent », *FlatChem*, vol. 1, p. 74-88, janv. 2017, doi: 10.1016/j.flatc.2016.12.002.
- [104] F. Kang, T.-Y. Zhang, et Y. Leng, « Electrochemical behavior of graphite in electrolyte of sulfuric and acetic acid », *Carbon*, vol. 35, n° 8, p. 1167-1173, 1997, doi: 10.1016/S0008-6223(97)00097-3.
- [105] C. Vallés *et al.*, « Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 47, p. 15802-15804, nov. 2008, doi: 10.1021/ja808001a.
- [106] M. Choucair, P. Thordarson, et J. A. Stride, « Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication », *Nature Nanotech*, vol. 4, n° 1, p. 30-33, janv. 2009, doi: 10.1038/nnano.2008.365.
- [107] S. Pei et H.-M. Cheng, « The reduction of graphene oxide », *Carbon*, vol. 50, n° 9, Art. n° 9, août 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [108] M. J. Fernández-Merino *et al.*, « Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 14, Art. n° 14, avr. 2010, doi: 10.1021/jp100603h.
- [109] H. Ma, M. Ma, J. Zeng, X. Guo, et Y. Ma, « Hydrothermal synthesis of graphene nanosheets and its application in electrically conductive adhesives », *Materials Letters*, vol. 178, p. 181-184, sept. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.05.008.
- [110] A. Amiri *et al.*, « Functionalization and exfoliation of graphite into mono layer graphene for improved heat dissipation », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 71, p. 480-493, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2016.12.009.
- [111] K. M. Al-Shurman et H. Naseem, « CVD Graphene Growth Mechanism on Nickel Thin Films », p. 7, 2014.
- [112] D. A. C. Brownson et C. E. Banks, « The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 23, p. 8264-8281, mai 2012, doi: 10.1039/C2CP40225D.
- [113] M. Li, D. Liu, D. Wei, X. Song, D. Wei, et A. T. S. Wee, « Controllable Synthesis of Graphene by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Its Related Applications », *Adv. Sci.*, vol. 3, n° 11, p. 1600003, nov. 2016, doi: 10.1002/advs.201600003.

- [114] J. Kim, F. Kim, et J. Huang, « Seeing graphene-based sheets », *Materials Today*, vol. 13, n° 3, p. 28-38, mars 2010, doi: 10.1016/S1369-7021(10)70031-6.
- [115] A. Ruammaitree, H. Nakahara, K. Akimoto, K. Soda, et Y. Saito, « Determination of non-uniform graphene thickness on SiC (0001) by X-ray diffraction », *Applied Surface Science*, vol. 282, p. 297-301, oct. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.05.122.
- [116] I. Jung, J.-S. Rhyee, J. Y. Son, R. S. Ruoff, et K.-Y. Rhee, « Colors of graphene and graphene-oxide multilayers on various substrates », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 2, p. 025708, janv. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/2/025708.
- [117] K. Takahashi, K. Yamada, H. Kato, H. Hibino, et Y. Homma, « In situ scanning electron microscopy of graphene growth on polycrystalline Ni substrate », *Surface Science*, vol. 606, n° 7-8, p. 728-732, avr. 2012, doi: 10.1016/j.susc.2011.12.009.
- [118] J. T. Robinson *et al.*, « Electronic Hybridization of Large-Area Stacked Graphene Films », *ACS Nano*, vol. 7, n° 1, p. 637-644, janv. 2013, doi: 10.1021/nm304834p.
- [119] P. Avouris et C. Dimitrakopoulos, « Graphene: synthesis and applications », *Materials Today*, vol. 15, n° 3, Art. n° 3, mars 2012, doi: 10.1016/S1369-7021(12)70044-5.
- [120] J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, et E. Wang, « Stone-Wales defects in graphene and other planar sp²-bonded materials », *Phys. Rev. B*, vol. 80, n° 3, p. 033407, juill. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.033407.
- [121] F. Banhart, J. Kotakoski, et A. V. Krasheninnikov, « Structural Defects in Graphene », *ACS Nano*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, janv. 2011, doi: 10.1021/nm102598m.
- [122] J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, et A. Zettl, « Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 11, p. 3582-3586, nov. 2008, doi: 10.1021/nl801386m.
- [123] L. Li, S. Reich, et J. Robertson, « Defect energies of graphite: Density-functional calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 18, p. 184109, nov. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.184109.
- [124] P. A. Denis et F. Iribarne, « Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 37, Art. n° 37, sept. 2013, doi: 10.1021/jp4061945.
- [125] O. V. Yazyev et S. G. Louie, « Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 19, p. 195420, mai 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.195420.
- [126] M. H. Gass, U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair, et A. K. Geim, « Free-standing graphene at atomic resolution », *Nature Nanotech*, vol. 3, n° 11, p. 676-681, nov. 2008, doi: 10.1038/nano.2008.280.
- [127] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, et J. M. Gómez-Rodríguez, « Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, n° 9, p. 096804, mars 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.104.096804.
- [128] A. V. Krasheninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, et R. M. Nieminen, « Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes », *Chemical Physics Letters*, vol. 418, n° 1-3, p. 132-136, janv. 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2005.10.106.
- [129] A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels, M. I. Heggie, et P. R. Briddon, « Structure and energetics of the vacancy in graphite », *Phys. Rev. B*, vol. 68, n° 14, p. 144107, oct. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.144107.
- [130] B. W. Smith et D. E. Luzzi, « Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes », *Journal of Applied Physics*, vol. 90, n° 7, p. 3509-3515, oct. 2001, doi: 10.1063/1.1383020.

- [131] G.-D. Lee, C. Z. Wang, E. Yoon, N.-M. Hwang, D.-Y. Kim, et K. M. Ho, « Diffusion, Coalescence, and Reconstruction of Vacancy Defects in Graphene Layers », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 20, p. 205501, nov. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.205501.
- [132] M. T. Lusk et L. D. Carr, « Nanoengineering Defect Structures on Graphene », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n° 17, p. 175503, avr. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.175503.
- [133] B. W. Jeong, J. Ihm, et G.-D. Lee, « Stability of dislocation defect with two pentagon-heptagon pairs in graphene », *Phys. Rev. B*, vol. 78, n° 16, p. 165403, oct. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.165403.
- [134] C. O. Girit *et al.*, « Graphene at the Edge: Stability and Dynamics », *Science*, vol. 323, n° 5922, p. 1705-1708, mars 2009, doi: 10.1126/science.1166999.
- [135] Y. H. Lee, S. G. Kim, et D. Tománek, « Catalytic Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes: An *Ab Initio* Study », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, n° 12, p. 2393-2396, mars 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.2393.
- [136] P. O. Lehtinen, A. S. Foster, A. Ayuela, A. Krasheninnikov, K. Nordlund, et R. M. Nieminen, « Magnetic Properties and Diffusion of Adatoms on a Graphene Sheet », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, n° 1, p. 017202, juin 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.91.017202.
- [137] Y. Ma, « Simulation of interstitial diffusion in graphite », *Phys. Rev. B*, vol. 76, n° 7, p. 075419, août 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.075419.
- [138] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, et S. Iijima, « Direct evidence for atomic defects in graphene layers », *Nature*, vol. 430, n° 7002, p. 870-873, août 2004, doi: 10.1038/nature02817.
- [139] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, et T. Michely, « Structural Coherency of Graphene on Ir(111) », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 2, p. 565-570, févr. 2008, doi: 10.1021/nl0728874.
- [140] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, et M. Batzill, « An extended defect in graphene as a metallic wire », *Nature Nanotech*, vol. 5, n° 5, p. 326-329, mai 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.53.
- [141] J. Červenka, M. I. Katsnelson, et C. F. J. Flipse, « Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects », *Nature Phys*, vol. 5, n° 11, p. 840-844, nov. 2009, doi: 10.1038/nphys1399.
- [142] S. Malola, H. Häkkinen, et P. Koskinen, « Structural, chemical, and dynamical trends in graphene grain boundaries », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 16, p. 165447, avr. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.165447.
- [143] P. Koskinen, S. Malola, et H. Häkkinen, « Self-Passivating Edge Reconstructions of Graphene », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, n° 11, p. 115502, sept. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.115502.
- [144] P. Koskinen, S. Malola, et H. Häkkinen, « Evidence for graphene edges beyond zigzag and armchair », *Phys. Rev. B*, vol. 80, n° 7, p. 073401, août 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.073401.
- [145] A. Chuvilin, J. C. Meyer, G. Algara-Siller, et U. Kaiser, « From graphene constrictions to single carbon chains », *New J. Phys.*, vol. 11, n° 8, p. 083019, août 2009, doi: 10.1088/1367-2630/11/8/083019.
- [146] A. Nimbalkar et H. Kim, « Opportunities and Challenges in Twisted Bilayer Graphene: A Review », *Nano-Micro Lett.*, vol. 12, n° 1, p. 126, juin 2020, doi: 10.1007/s40820-020-00464-8.

- [147] R. H. Telling, C. P. Ewels, A. A. El-Barbary, et M. I. Heggie, « Wigner defects bridge the graphite gap », *Nature Mater.*, vol. 2, n° 5, p. 333-337, mai 2003, doi: 10.1038/nmat876.
- [148] G. Teobaldi, H. Ohnishi, K. Tanimura, et A. L. Shluger, « The effect of van der Waals interactions on the properties of intrinsic defects in graphite », *Carbon*, vol. 48, n° 14, p. 4145-4161, nov. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.07.029.
- [149] G. Abbas, Y. Li, H. Wang, W. Zhang, C. Wang, et H. Zhang, « Recent Advances in Twisted Structures of Flatland Materials and Crafting Moiré Superlattices », *Adv. Funct. Mater.*, p. 2000878, juill. 2020, doi: 10.1002/adfm.202000878.
- [150] L. J. McGilly *et al.*, « Visualization of moiré superlattices », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 15, n° 7, p. 580-584, juill. 2020, doi: 10.1038/s41565-020-0708-3.
- [151] F. Symalla, S. Shallcross, I. Beljakov, K. Fink, W. Wenzel, et V. Meded, « Band-gap engineering with a twist: Formation of intercalant superlattices in twisted graphene bilayers », *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 20, p. 205412, mai 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.205412.
- [152] H. Hong *et al.*, « Interfacial Engineering of Van der Waals Coupled 2D Layered Materials », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 4, n° 9, p. 1601054, mai 2017, doi: 10.1002/admi.201601054.
- [153] R. Ribeiro-Palau, C. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, et C. R. Dean, « Twistable electronics with dynamically rotatable heterostructures », *Science*, vol. 361, n° 6403, p. 690-693, août 2018, doi: 10.1126/science.aat6981.
- [154] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, et T. Michely, « Two-Dimensional Ir Cluster Lattice on a Graphene Moiré on Ir(111) », *Physical Review Letters*, vol. 97, n° 21, Art. n° 21, nov. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.215501.
- [155] Z. Zhou, F. Gao, et D. W. Goodman, « Deposition of metal clusters on single-layer graphene/Ru(0001): Factors that govern cluster growth », *Surface Science*, vol. 604, n° 13-14, Art. n° 13-14, juill. 2010, doi: 10.1016/j.susc.2010.03.008.
- [156] Z. Liang, H. Khosravian, A. Uhl, R. J. Meyer, et M. Trenary, « Graphene domain boundaries on Pt(111) as nucleation sites for Pt nanocluster formation », *Surface Science*, vol. 606, n° 21-22, p. 1643-1648, nov. 2012, doi: 10.1016/j.susc.2012.07.005.
- [157] S. Linas *et al.*, « Moiré induced organization of size-selected Pt clusters soft landed on epitaxial graphene », *Sci Rep*, vol. 5, n° 1, p. 13053, oct. 2015, doi: 10.1038/srep13053.
- [158] P. Guay, « Modélisation Monte-Carlo de l'adsorption de l'hydrogène dans les nanostructures de carbone », 2003. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.nanotechnologies.qc.ca/wp-content/uploads/2005/03/memoire.pdf>
- [159] T. Han, A. Nag, S. Chandra Mukhopadhyay, et Y. Xu, « Carbon nanotubes and its gas-sensing applications: A review », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 291, p. 107-143, juin 2019, doi: 10.1016/j.sna.2019.03.053.
- [160] J. Prasek *et al.*, « Methods for carbon nanotubes synthesis—review », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 40, p. 15872, 2011, doi: 10.1039/c1jm12254a.
- [161] R. E. Smalley, « Discovering the fullerenes », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 69, n° 3, p. 723-730, juill. 1997, doi: 10.1103/RevModPhys.69.723.
- [162] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, et R. Saito, « Physics of carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 33, n° 7, p. 883-891, 1995, doi: 10.1016/0008-6223(95)00017-8.
- [163] M. Yang, V. Koutsos, et M. Zaiser, « Size effect in the tensile fracture of single-walled carbon nanotubes with defects », *Nanotechnology*, vol. 18, n° 15, p. 155708, avr. 2007, doi: 10.1088/0957-4484/18/15/155708.

- [164] J.-C. Charlier, « Defects in Carbon Nanotubes », *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, n° 12, p. 1063-1069, déc. 2002, doi: 10.1021/ar010166k.
- [165] J. R. Xiao, J. Staniszewski, et J. W. Gillespie, « Fracture and progressive failure of defective graphene sheets and carbon nanotubes », *Composite Structures*, vol. 88, n° 4, p. 602-609, mai 2009, doi: 10.1016/j.compstruct.2008.06.008.
- [166] S. Sharma, R. Chandra, P. Kumar, et N. Kumar, « Effect of Stone–Wales and vacancy defects on elastic moduli of carbon nanotubes and their composites using molecular dynamics simulation », *Computational Materials Science*, vol. 86, p. 1-8, avr. 2014, doi: 10.1016/j.commatsci.2014.01.035.
- [167] V. Parvaneh et M. Shariati, « Effect of defects and loading on prediction of Young's modulus of SWCNTs », *Acta Mech*, vol. 216, n° 1-4, p. 281-289, janv. 2011, doi: 10.1007/s00707-010-0373-y.
- [168] M. Buongiorno Nardelli, J.-L. Fattebert, D. Orlikowski, C. Roland, Q. Zhao, et J. Bernholc, « Mechanical properties, defects and electronic behavior of carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 38, n° 11-12, p. 1703-1711, 2000, doi: 10.1016/S0008-6223(99)00291-2.
- [169] S. M. Rahimian-Koloor, S. M. Hashemianzadeh, et M. M. Shokrieh, « Effect of CNT structural defects on the mechanical properties of CNT/Epoxy nanocomposite », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 540, p. 16-25, juill. 2018, doi: 10.1016/j.physb.2018.04.012.
- [170] T. W. Ebbesen et T. Takada, « Topological and SP3 defect structures in nanotubes », *Carbon*, vol. 33, n° 7, p. 973-978, 1995, doi: 10.1016/0008-6223(95)00025-9.
- [171] B. Yoon, W. D. Luedtke, J. Gao, et U. Landman, « Diffusion of Gold Clusters on Defective Graphite Surfaces », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 24, p. 5882-5891, juin 2003, doi: 10.1021/jp034415t.
- [172] Y. Duan et A. V. Teplyakov, « Deposition of copper from Cu(I) and Cu(II) precursors onto HOPG surface: Role of surface defects and choice of a precursor », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 146, n° 5, p. 052814, févr. 2017, doi: 10.1063/1.4971287.
- [173] F. Claeysens, S. Pratontep, C. Xirouchaki, et R. E. Palmer, « Immobilization of large size-selected silver clusters on graphite », *Nanotechnology*, vol. 17, n° 3, p. 805-807, févr. 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/3/032.
- [174] S. R. Plant, L. Cao, F. Yin, Z. W. Wang, et R. E. Palmer, « Size-dependent propagation of Au nanoclusters through few-layer graphene », *Nanoscale*, vol. 6, n° 3, Art. n° 3, 2014, doi: 10.1039/C3NR04770A.
- [175] Y. Qin *et al.*, « Enhanced quantum coherence in graphene caused by Pd cluster deposition », *Applied Physics Letters*, vol. 106, n° 2, Art. n° 2, janv. 2015, doi: 10.1063/1.4905868.
- [176] M. Al-Hada *et al.*, « Nanoparticle formation of deposited Ag n -clusters on free-standing graphene », *Surface Science*, vol. 665, p. 108-113, nov. 2017, doi: 10.1016/j.susc.2017.06.002.
- [177] P.-C. Tsai et Y.-R. Jeng, « Coalescence and epitaxial self-assembly of Cu nanoparticles on graphene surface: A molecular dynamics study », *Computational Materials Science*, vol. 156, p. 104-110, janv. 2019, doi: 10.1016/j.commatsci.2018.09.039.
- [178] X. Liu *et al.*, « Growth morphology and properties of metals on graphene », *Progress in Surface Science*, vol. 90, n° 4, p. 397-443, déc. 2015, doi: 10.1016/j.progsurf.2015.07.001.

- [179] X. Fan, W. T. Zheng, et J.-L. Kuo, « Adsorption and Diffusion of Li on Pristine and Defective Graphene », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, n° 5, Art. n° 5, mai 2012, doi: 10.1021/am3000962.
- [180] X. Fan, W. T. Zheng, J.-L. Kuo, et D. J. Singh, « Adsorption of Single Li and the Formation of Small Li Clusters on Graphene for the Anode of Lithium-Ion Batteries », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, n° 16, Art. n° 16, août 2013, doi: 10.1021/am401548c.
- [181] M. Liu, A. Kutana, Y. Liu, et B. I. Yakobson, « First-Principles Studies of Li Nucleation on Graphene », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, n° 7, Art. n° 7, avr. 2014, doi: 10.1021/jz500199d.
- [182] D. Das, S. Kim, K.-R. Lee, et A. K. Singh, « Li diffusion through doped and defected graphene », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 36, p. 15128, 2013, doi: 10.1039/c3cp52891j.
- [183] A. L. Arokianathan, N. Panjulingam, et S. Lakshmi pathi, « Chemical Properties of Lithium Cluster (Li_x , $x = 2-8$) on Stone–Wales Defect Graphene Sheet: A DFT Study », *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, n° 13, p. 7229-7237, avr. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b11529.
- [184] W. Gao, J. E. Mueller, J. Anton, Q. Jiang, et T. Jacob, « Nickel Cluster Growth on Defect Sites of Graphene: A Computational Study », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, n° 52, p. 14237-14241, déc. 2013, doi: 10.1002/anie.201305001.
- [185] T. Yumura, T. Awano, H. Kobayashi, et T. Yamabe, « Platinum Clusters on Vacancy-Type Defects of Nanometer-Sized Graphene Patches », *Molecules*, vol. 17, n° 7, p. 7941-7960, juill. 2012, doi: 10.3390/molecules17077941.
- [186] Z. Liang, X. Fan, W. Zheng, et D. J. Singh, « Adsorption and Formation of Small Na Clusters on Pristine and Double-Vacancy Graphene for Anodes of Na-Ion Batteries », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 20, p. 17076-17084, mai 2017, doi: 10.1021/acsami.7b02972.
- [187] S. Alnemrat, D. H. Mayo, S. DeCarlo, et J. P. Hooper, « Growth of metalloid aluminum clusters on graphene vacancies », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, n° 2, p. 024703, janv. 2016, doi: 10.1063/1.4939594.
- [188] J. Wang, Y. Lv, X. Li, et M. Dong, « Point-Defect Mediated Bonding of Pt Clusters on (5,5) Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 3, p. 890-893, janv. 2009, doi: 10.1021/jp810277b.
- [189] B. H. Morrow et A. Striolo, « Morphology and Diffusion Mechanism of Platinum Nanoparticles on Carbon Nanotube Bundles [†] », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 48, p. 17905-17913, déc. 2007, doi: 10.1021/jp071474o.
- [190] B.-H. Kim, K.-R. Lee, Y.-C. Chung, et M. Park, « Functionalization effect on a Pt/carbon nanotube composite catalyst: a first-principles study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 32, p. 22687-22692, 2016, doi: 10.1039/C5CP07737K.
- [191] D. H. Seo, H. Y. Kim, J. H. Ryu, et H. M. Lee, « Molecular Dynamics Simulation of the Diffusion of Au and Pt Nanoclusters on Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 24, p. 10416-10421, juin 2009, doi: 10.1021/jp900862t.
- [192] X. Bao *et al.*, « Carbon vacancy defect-activated Pt cluster for hydrogen generation », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 25, p. 15364-15370, 2019, doi: 10.1039/C9TA04010B.
- [193] F. W. A. Zulikifli, H. Yazid, M. Z. B. A. Halim, et A. M. M. Jani, « Synthesis of gold nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes (Au-MWCNTs) via deposition precipitation method », Astana, Kazakhstan, 2017, p. 070003. doi: 10.1063/1.4999889.

- [194] H. Akbarzadeh et H. Yaghoubi, « Molecular dynamics simulations of silver nanocluster supported on carbon nanotube », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 418, p. 178-184, mars 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2013.12.006.
- [195] M. Dai *et al.*, « Hierarchical Assembly of α -Fe₂O₃ Nanorods on Multiwall Carbon Nanotubes as a High-Performance Sensing Material for Gas Sensors », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 10, p. 8919-8928, mars 2017, doi: 10.1021/acsami.7b00805.
- [196] Y. Xu et X. Lin, « Selectively attaching Pt-nano-clusters to the open ends and defect sites on carbon nanotubes for electrochemical catalysis », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 16, p. 5140-5149, avr. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.02.037.
- [197] T. Irisawa, M. Uwaha, et Y. Saito, « Scaling Laws in Thermal Relaxation of Fractal Aggregates », *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 30, n° 3, p. 139-144, avr. 1995, doi: 10.1209/0295-5075/30/3/003.
- [198] N. Olivi-Tran, R. Thouy, et R. Jullien, « Sintering of Mass Fractals by Surface Diffusion or by Viscous Flow: Numerical and Scaling Approaches in $d = 2$ », *Journal de Physique I*, vol. 6, n° 4, p. 557-574, avr. 1996, doi: 10.1051/jp1:1996229.
- [199] M. Conti, B. Meerson, et P. V. Sasorov, « Breakdown of Scale Invariance in the Phase Ordering of Fractal Clusters », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, n° 21, p. 4693-4696, mai 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.80.4693.
- [200] A. Peleg, M. Conti, et B. Meerson, « Normal scaling in globally conserved interface-controlled coarsening of fractal clusters », *Phys. Rev. E*, vol. 64, n° 3, p. 036127, août 2001, doi: 10.1103/PhysRevE.64.036127.
- [201] C. Bréchnignac *et al.*, « Thermal and chemical nanofractal relaxation », *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 24, n° 1-3, p. 265-268, juin 2003, doi: 10.1140/epjd/e2003-00159-8.
- [202] V. V. Dick, I. A. Solov'yov, et A. V. Solov'yov, « Nanoparticles dynamics on a surface: fractal pattern formation and fragmentation », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 248, p. 012025, nov. 2010, doi: 10.1088/1742-6596/248/1/012025.
- [203] R. Sempéré, D. Bourret, T. Woignier, J. Phalippou, et R. Jullien, « Scaling approach to sintering of fractal matter », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, n° 20, p. 3307-3310, nov. 1993, doi: 10.1103/PhysRevLett.71.3307.
- [204] C. Bréchnignac *et al.*, « Instability Driven Fragmentation of Nanoscale Fractal Islands », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, n° 19, p. 196103, avr. 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.196103.
- [205] A. Lipshtat, B. Meerson, et P. V. Sasorov, « Anomalous dynamic scaling in locally conserved coarsening of fractal clusters », *Phys. Rev. E*, vol. 65, n° 5, p. 050501, mai 2002, doi: 10.1103/PhysRevE.65.050501.
- [206] E. Sharon, M. G. Moore, W. D. McCormick, et H. L. Swinney, « Coarsening of Fractal Viscous Fingering Patterns », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, n° 20, p. 205504, nov. 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.91.205504.
- [207] M. Conti, A. Lipshtat, et B. Meerson, « Scaling anomalies in the coarsening dynamics of fractal viscous fingering patterns », *Phys. Rev. E*, vol. 69, n° 3, p. 031406, mars 2004, doi: 10.1103/PhysRevE.69.031406.
- [208] R. Botet, « Numerical study of the thermal relaxation of self-affine surfaces », *Applied Surface Science*, vol. 256, n° 2, p. 428-430, oct. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.06.046.
- [209] J. Bahadur, S. Mazumder, D. Sen, et S. Ramanathan, « Evolution of a fractal system with conserved order parameter under thermal annealing », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 22, n° 19, p. 195107, mai 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/19/195107.

- [210] N. Olivi-Tran, A. Lecomte, P. Lenormand, et A. Dauter, « Fragmentation by thermal relaxation of zirconium oxide aerogel », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 12, n° 34, p. 7547-7557, août 2000, doi: 10.1088/0953-8984/12/34/302.
- [211] K. C. Lai et J. W. Evans, « Reshaping and sintering of 3D fcc metal nanoclusters: Stochastic atomistic modeling with realistic surface diffusion kinetics », *Phys. Rev. Materials*, vol. 3, n° 2, p. 026001, févr. 2019, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.3.026001.
- [212] V. V. Dick, I. A. Solov'yov, et A. V. Solov'yov, « Fragmentation pathways of nanofractal structures on surfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 11, p. 115408, sept. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.115408.
- [213] M. V. Sapozhnikov, A. Peleg, B. Meerson, I. S. Aranson, et K. L. Kohlstedt, « Far-from-equilibrium Ostwald ripening in electrostatically driven granular powders », *Phys. Rev. E*, vol. 71, n° 1, p. 011307, janv. 2005, doi: 10.1103/PhysRevE.71.011307.
- [214] F. Ruffino et M. G. Grimaldi, « Atomic force microscopy study of the growth mechanisms of nanostructured sputtered Au film on Si(111): Evolution with film thickness and annealing time », *Journal of Applied Physics*, vol. 107, n° 10, p. 104321, mai 2010, doi: 10.1063/1.3428467.
- [215] E. Cihan, A. Özoğul, et M. Z. Baykara, « Structure and nanotribology of thermally deposited gold nanoparticles on graphite », *Applied Surface Science*, vol. 354, p. 429-436, nov. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.04.099.
- [216] A. Volk *et al.*, « Thermal instabilities and Rayleigh breakup of ultrathin silver nanowires grown in helium nanodroplets », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 38, p. 24570-24575, 2015, doi: 10.1039/C5CP04696C.
- [217] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, N. Kébaili, J. Le Roux, et A. Masson, « Shape change in nano-structures from Ag_nOxHy silver cluster deposition on graphite induced by their chemical composition », *Surface Science*, vol. 518, n° 3, p. 192-200, oct. 2002, doi: 10.1016/S0039-6028(02)02121-0.
- [218] Q. Zhu, W. A. Saidi, et J. C. Yang, « Enhanced Mass Transfer in the Step Edge Induced Oxidation on Cu(100) Surface », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 21, p. 11251-11260, juin 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b13055.
- [219] M. Shen, D.-J. Liu, C. J. Jenks, P. A. Thiel, et J. W. Evans, « Accelerated coarsening of Ag adatom islands on Ag(111) due to trace amounts of S: Mass-transport mediated by Ag-S complexes », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, n° 9, p. 094701, mars 2009, doi: 10.1063/1.3078033.
- [220] A. Lando *et al.*, « Chemically induced morphology change in cluster-based nanostructures », *Eur. Phys. J. D*, vol. 43, n° 1-3, p. 151-154, juill. 2007, doi: 10.1140/epjd/e2007-00063-3.
- [221] D.-J. Liu, J. Lee, T. L. Windus, P. A. Thiel, et J. W. Evans, « Stability of M₃S₃ complexes on fcc M(111) surfaces: M = Au, Ag, Cu, and Ni », *Surface Science*, vol. 676, p. 2-8, oct. 2018, doi: 10.1016/j.susc.2018.02.004.
- [222] N. Kébaili, J. Lion, et A. Sarfati, « Ageing of silver fractals nanostructures induced by atmospheric corrosion », présenté à european conference on surface science, Aarhus, Denmark, Aout 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://conferences.au.dk/ecoss2018/scientific-programme/>
- [223] L. Bardotti, F. Tournus, C. Albin, O. Boisron, et V. Dupuis, « Self-organisation of size-selected Co_xPt_{1-x} clusters on graphite », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 48, p. 26653-26657, 2014, doi: 10.1039/C4CP02119C.

- [224] M. M. Biener, J. Biener, et C. M. Friend, « Sulfur-induced mobilization of Au surface atoms on Au(111) studied by real-time STM », *Surface Science*, vol. 601, n° 7, p. 1659-1667, avr. 2007, doi: 10.1016/j.susc.2007.01.041.
- [225] A. Lyalin, A. Hussien, A. V. Solov'yov, et W. Greiner, « Impurity effect on the melting of nickel clusters as seen via molecular dynamics simulations », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 16, p. 165403, avr. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.165403.
- [226] E. J. Park *et al.*, « Extreme size dependence of the oxidation behavior of molybdenum clusters », Berhampur, Odisha, India, 2018, p. 020002. doi: 10.1063/1.5050719.
- [227] F. J. García de Abajo et A. Howie, « Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 11, p. 115418, mars 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.115418.
- [228] J. Waxenegger, A. Trügler, et U. Hohenester, « Plasmonics simulations with the MNPBEM toolbox: Consideration of substrates and layer structures », *Computer Physics Communications*, vol. 193, p. 138-150, août 2015, doi: 10.1016/j.cpc.2015.03.023.
- [229] X. Torrelles, J. Zegenhagen, J. Rius, T. Gloege, L. X. Cao, et W. Moritz, « Atomic structure of a long-range ordered vicinal surface of SrTiO₃ », *Surface Science*, vol. 589, n° 1–3, Art. n° 1–3, sept. 2005, doi: 10.1016/j.susc.2005.05.065.
- [230] K. Nishio, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, N. Ohta, K. Watanabe, et K. Takada, « Orientation alignment of epitaxial LiCoO₂ thin films on vicinal SrTiO₃ (100) substrates », *Journal of Power Sources*, vol. 325, p. 306-310, sept. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.015.
- [231] R. Mbarki, J. B. Haskins, A. Kinaci, et T. Cagin, « Temperature dependence of flexoelectricity in BaTiO₃ and SrTiO₃ perovskite nanostructures », *Physics Letters A*, vol. 378, n° 30, Art. n° 30, juin 2014, doi: 10.1016/j.physleta.2014.05.011.
- [232] Y. Q. Fu *et al.*, « Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications », *Progress in Materials Science*, vol. 89, p. 31-91, août 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.006.
- [233] R. Chang, C.-H. Lee, M.-K. Lee, C.-W. Chen, et C. Wen, « Effects of surface oxidation of Cu substrates on the growth kinetics of graphene by chemical vapor deposition. », 2017, doi: 10.1039/c6nr09341h.
- [234] S. Chaitoglou et E. Bertran, « Effect of pressure and hydrogen flow in nucleation density and morphology of graphene bidimensional crystals », 2016, doi: 10.1088/2053-1591/3/7/075603.
- [235] W. Xu, W. Wang, Z. Guo, et Z. Liu, « Fabrication of submillimeter-sized single-crystalline graphene arrays by a commercial printing-assisted CVD method », 2017, doi: 10.1039/C7RA01947E.
- [236] F. Cavallo *et al.*, « Exceptional Charge Transport Properties of Graphene on Germanium », *ACS Nano*, vol. 8, n° 10, Art. n° 10, oct. 2014, doi: 10.1021/nn503381m.
- [237] W. Zi, X. Ren, F. Xiao, H. Wang, F. Gao, et S. (Frank) Liu, « Ag nanoparticle enhanced light trapping in hydrogenated amorphous silicon germanium solar cells on flexible stainless steel substrate », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, p. 63-67, janv. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.08.024.
- [238] A. I. Boronin *et al.*, « Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation », *Catalysis Today*, vol. 144, n° 3–4, Art. n° 3–4, juin 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.01.035.
- [239] A. Satsuma, K. Osaki, M. Yanagihara, J. Ohyama, et K. Shimizu, « Activity controlling factors for low-temperature oxidation of CO over supported Pd

- catalysts », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 132–133, p. 511-518, mars 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.12.025.
- [240] R. V. Gulyaev *et al.*, « Highly active PdCeOx composite catalysts for low-temperature CO oxidation, prepared by plasma-arc synthesis », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, p. 132-143, avr. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.08.043.
- [241] E. M. Slavinskaya *et al.*, « Metal–support interaction in Pd/CeO2 model catalysts for CO oxidation: from pulsed laser-ablated nanoparticles to highly active state of the catalyst », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 17, Art. n° 17, août 2016, doi: 10.1039/C6CY00319B.
- [242] J. Li *et al.*, « Fractal-Theory-Based Control of the Shape and Quality of CVD-Grown 2D Materials. », 2019, doi: 10.1002/adma.201902431.
- [243] D. Geng *et al.*, « Controlled growth of single-crystal twelve-pointed graphene grains on a liquid Cu surface. », 2014, doi: 10.1002/adma.201401277.
- [244] O. Knacke, O. Kubaschewski, et K. Hesselmann, Éd., *Thermochemical properties of inorganic substances*, 2nd ed. Berlin ; New York : Düsseldorf: Springer-Verlag ; Verlag Stahleisen, 1991.
- [245] H. Combeau et L. Tadriss, *Le changement de phase solide-liquide-vapeur. [Tome I],[Tome II]*. 2016.
- [246] D. Koutsoyiannis, « Clausius–Clapeyron equation and saturation vapour pressure: simple theory reconciled with practice », *European Journal of Physics*, vol. 33, n° 2, p. 295-305, mars 2012, doi: 10.1088/0143-0807/33/2/295.