

ÉCOLE DOCTORALE Physique Chimie-Physique (ED182)
Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg

THÈSE présentée par :
Ferdaous BEN ROMDHANE

soutenue le : **27 Janvier 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique

**Synthèse et caractérisation de nouvelles
phases bidimensionnelles par microscopie
électronique *in-situ***

THÈSE dirigée par :

Mr BANHART Florian

Professeur, IPCMS, Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme HEBERT Cécile

Professeur, EPFL, Lausanne

Mr Johann Coraux

Chargé de recherche, institut Néel, Grenoble

EXAMINATEURS:

Mme BAYLE-GUILLEMAUD Pascale

Directeur de recherche, INAC, Grenoble

Mr BERCIAUD Stéphane

Maitre de conférences, IPCMS, Strasbourg

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Professeur Florian Banhart, de m'avoir donné l'opportunité de travailler à ses côtés pendant ses 3 années et de m'avoir proposé un sujet de thèse plus que passionnant. Merci encore de m'avoir fait confiance lors de la réalisation des expériences en me permettant de faire mes propres essais. Ce fût une grande chance pour moi de pouvoir apprendre avec lui.

Merci à l'ANR et à la Région Alsace d'avoir financé cette thèse.

Mes remerciements vont également à Mme Cécile Hebert et Mr Johann Coraux pour avoir accepté de rapporter cette thèse ainsi que Mme Pascale Bayle-Guillemaud et Mr Stéphane Berciaud, les examinateurs, et Mme Annick Loiseau, membre invitée, sans qui la soutenance ne pourrait avoir lieu.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du groupe de microscopie de l'IPCMS dont je tiens à remercier les membres pour ces 3 années passées à leur côté.

Merci à tous les membres du DSI avec qui j'ai passé des moments très agréables.

Je tiens à adresser des remerciements tous particuliers à :

Mélina et Guillaume Schull, pour leur sympathie et pour l'aide qu'ils m'ont apporté à titre personnel.

Virginie Speisser, elle aura vraiment été comme une sœur pour moi pendant ces 3 années de par ses heures d'écoute, de conseil et de soutien. Je tiens à la remercier infiniment pour son aide et ses corrections apportées au manuscrit et pour le temps qu'elle m'a accordé.

Corinne Ulhaq et Fabrice Scheurer, pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté lors de la rédaction du manuscrit.

Ovidiu Cretu, pour son aide et sa sympathie au début de la thèse.

Une pensée à toutes les personnes de l'IPCMS que j'ai eu l'occasion de côtoyer.

Une pensée va également à tous mes amis rencontrés à Strasbourg et avec qui j'ai passé d'agréables moments.

Je dédie cette thèse à mes parents bien aimés Youssef et Najoua, qui ont su me soutenir malgré la distance. Sans leurs encouragements, leur amour et leur aide, je n'aurais jamais pu réaliser tout le travail que j'ai dû fournir.

Je la dédie également à ma sœur Fattouma et sa petite famille Meher et Zahra, ainsi qu'à Mohammed et Asma qui sont bien plus des cousins pour moi.

Je n'oublie pas tous les autres membres de mon adorable famille.

Je tiens à rendre hommage à ma tante Maha, qui nous a quitté dernièrement et qui a laissé un très grand vide autour de nous.

Je dédie également cette thèse à ma belle-famille pour tout son amour et son soutien.

Enfin, cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans la présence de mes amours Emna et Ahmed.

Merci à Emna d'être arrivée par surprise, pendant ma thèse, et qui depuis est un vrai rayon de soleil pour moi. Elle m'apporte un soutien moral, de l'affection, de l'amour. Malgré les « longues » nuits passées à ces côtés, c'est un pur bonheur de l'avoir.

Merci à Ahmed d'être toujours présent à mes côtés lors des bons et des mauvais moments, de m'avoir soutenu lors de mes épreuves les plus difficiles, sans compter toutes les nuits qu'il a passé à mes côtés à l'hôpital. Je ne pourrais jamais assez te remercier. Tu es et tu resteras mon ami et mon amour pour toujours.

Table des matières

Introduction	1
1 Matériaux	4
1.1 Dioxyde de silicium.....	5
1.1.1 La structure de silice bidimensionnelle.....	5
1.1.2 Croissance et observation de la structure atomique de silice (2D) sur différents substrats...	6
1.1.2.a Croissance sur le Mo (112).....	6
1.1.2.b Croissance sur le Ru (0001).....	7
1.1.2.c Croissance accidentelle sur la surface du graphène synthétisé par CVD.....	8
1.1.3 Structure de silice vitreuse.....	10
1.1.3.a Structure atomique.....	10
1.1.3.b Réarrangement atomique.....	12
1.1.4 Interface entre la structure cristalline et vitreuse.....	12
1.2 Carbone.....	14
1.2.1 Les formes allotropiques du carbone.....	14
1.2.2 Le graphène.....	15
1.2.2.a Synthèse du graphène.....	16
1.2.2.b Défauts dans la structure de graphène.....	17
1.2.3 Fullerènes.....	20
1.2.3.a Fullerène C ₆₀	20
1.2.3.b Le plus petit fullerène, le C ₂₀	22
1.2.3.c Polymérisation des fullerènes.....	23
2 Microscopie électronique en transmission	26
2.1 Introduction.....	27
2.2 Descriptif du MET.....	27
2.2.1 Le canon à électrons.....	28
2.2.2 Le système de lentilles.....	29
2.2.3 Les détecteurs des électrons.....	32
2.2.4 Microscope utilisés.....	32
2.3 Interaction électron-matière.....	32
2.4 Les différentes techniques de microscopie.....	34
2.4.1 Microscopie électronique en transmission conventionnelle.....	34
2.4.2 Microscopie électronique en transmission à haute résolution.....	36
2.4.3 Mode balayage (STEM).....	37
2.4.4 Analyses chimiques.....	38
2.5 Microscopie électronique <i>in-situ</i>	41

2.5.1 Irradiation.....	42
2.5.2 Chauffage.....	44
2.6 Simulation des images de microscopie électronique.....	45
3 Préparation des échantillons.....	47
3.1 Préparation des échantillons utilisés pour la croissance de silice bidimensionnelle.....	47
3.2 Préparation des échantillons de graphène.....	48
3.3 Chauffage des échantillons de graphène sous vide.....	49
4 Croissance in-situ de la structure de silice (2D) et (1D).....	51
4.1 Croissance de la structure de silice bidimensionnelle.....	52
4.1.1 Procédure de croissance.....	52
4.1.2 Croissance de la silice sur les différents métaux.....	53
4.1.3 Défauts dans la structure de silice.....	57
4.1.4 Croissance dans les joints de grain.....	59
4.1.5 Analyse de la composition chimique par EELS.....	59
4.1.6 Modèles et calculs ab initio.....	61
4.1.7 Simulations des images.....	65
4.1.8 Discussion et évaluation des résultats.....	66
4.2 Structure de silice unidimensionnelle.....	67
4.2.1 Croissance de la structure linéaire.....	68
4.2.2 Alignement de la structure avec la symétrie de la particule.....	69
4.2.3 Identification des constituants de la structure.....	70
4.2.4 Modèles théoriques.....	72
4.2.5 Discussion.....	74
4.3 Conclusion.....	74
5 Croissance de cellules de carbone sur un substrat de graphène	76
5.1 Croissance de cellules de carbone.....	77
5.1.1 Procédure de croissance.....	77
5.1.2 Observation des cellules.....	78
5.1.3 Croissance de la structure sous irradiation.....	81
5.1.4 Analyse chimique sur la structure.....	82
5.1.5 Élimination des effets d'artéfacts.....	84
5.1.6 Modèle et calculs ab initio.....	85
5.1.7 Simulation d'image.....	87
5.2 Discussion et conclusion.....	87
6 Croissance d'une structure bidimensionnelle du Cu₂S sur la surface du graphène.....	89
6.1 Le sulfure de cuivre.....	90
6.1.1 Le chalcocite.....	90
6.1.2 Structure atomique du β-Cu ₂ S.....	91
6.1.3 Synthèse des nanocristaux β-Cu ₂ S.....	91
6.2 Croissance de la structure du Cu ₂ S (2D).....	92
6.2.1 Mécanisme de croissance.....	92

6.2.2 Observation de la croissance <i>in-situ</i>	93
6.2.3 Symétrie de la structure.....	94
6.2.4 Diffusion de la structure.....	95
6.2.5 Identification des constituants de la structure par EELS.....	96
6.2.6 Estimation de l'épaisseur de la structure par imagerie HAADF.....	97
6.2.7 Modèle théorique de la structure.....	97
6.2.8 Discussion.....	98
6.3 Conclusion.....	99
Conclusions et Perspectives.....	100
Bibliographie.....	102
Liste de publications.....	109

Introduction

L'existence des matériaux strictement bidimensionnels (2D) fut jugée improbable pour des raisons d'instabilité thermodynamique par Landau et Peierls [1,2]. Ces travaux théoriques ont été confirmés par des observations expérimentales mettant en évidence que la température de fusion des couches minces décroît considérablement avec la diminution de l'épaisseur. Celles-ci deviennent instables à des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de couches atomiques [3,4]. En 2004, une couche de graphène (2D) a pu être isolée par Andre Geim et Kostya Novoselov [5]. Suite à cette découverte historique, leur ayant valu le prix Nobel en 2010, la communauté scientifique a montré beaucoup d'intérêt pour l'étude des propriétés exceptionnelles d'une monocouche de graphène [6-9] ainsi que pour sa synthèse à grande échelle [10-12]. Cependant, l'existence d'autres matériaux structurés en couches avec de fortes liaisons covalentes dans le plan et de faibles liaisons entre les couches a incité les chercheurs à explorer ces types de matériaux afin de diminuer leurs dimensionnalités. Nous pouvons citer par exemple le BN, MoS₂, NbSe₂ [13].

Depuis son invention en 1930 par Knoll et Ruska, le microscope électronique en transmission (MET) représente l'une des plus importantes techniques de caractérisation des matériaux bidimensionnels [14,15]. Suite au développement de correcteurs d'aberration sphérique, des résolutions inférieures à l'Angström ont pu être atteintes [16]. Par ailleurs, il a été montré que des expériences peuvent être menées en temps réel à l'intérieur du microscope électronique. Ces expériences ont ensuite été nommées expériences *in-situ*. Certaines expériences *in-situ* consistent à observer les transformations structurales d'un échantillon sous l'effet de l'irradiation par le faisceau d'électrons. D'autres expériences nécessitent des porte-objets dédiés à des manipulations spécifiques, comme des expériences à haute ou basse température, sous atmosphère de gaz, sous contrainte, avec pointe de contact. Ces expériences peuvent s'étendre de l'étude de la thermodynamique et la cinétique (y compris les réactions chimiques, l'oxydation et les transformations de phases) à l'étude des propriétés mécaniques, électriques, ferroélectriques et magnétiques des matériaux ainsi que la synthèse de structure. Dans ce contexte, les travaux de la présente thèse sont consacrés à des études de croissance et de caractérisation de structures bidimensionnelles par microscopie électronique *in-situ*. Nous avons pu étudier et synthétiser trois matériaux bidimensionnels différents en utilisant cette technique : la silice (SiO₂) [17,18], des arrangements de petits cages de carbone similaires à des molécules de fullerènes C₂₀ et le chalcocite (β -Cu₂S) [19].

Le premier matériau étudié, la silice (SiO₂) bidimensionnelle, est un matériau inorganique isolant dont le modèle a été proposé par Zachariasen en 1932 [20]. Ce modèle a été vérifié récemment par microscopie à effet tunnel (STM) [21,22]. La croissance de cette structure a été réalisée sur différentes surfaces métalliques comme le Ni (111) [23], le Pd (110) [24], le Mo (112) [21], le Pt (111) [25] et le Ru (0001) [22]. Une observation, accidentelle de cette structure a également été faite par microscopie électronique en transmission (MET), mais celle-ci n'a pu être reproduite [26]. Cette

structure de silice cristalline bidimensionnelle est formée de tétraèdre SiO_4 connectés entre eux par les sommets soit dans un arrangement hexagonal ordonné, soit dans un arrangement aléatoires de différents polygones [27,28]. Cette structure (2D) peut être monocouche ou bicouche en fonction des conditions de dépôt et du substrat métallique utilisé [29]. Elle présente des similarités évidente avec le graphène de part sa structure parfaite en nid d'abeille et de celle contenant des défauts [30]. La structure de silice bidimensionnelle est donc un modèle très intéressant pour l'étude des défauts et du désordre dans un réseau hexagonal et pour comprendre leur croissance sur les différents substrats métalliques.

Le deuxième matériau étudié est une nouvelle structure de carbone quasi-bidimensionnelle sous forme d'un arrangement de petites cages de carbone. Ces cages sont similaires à des petits fullerènes. Le plus petit fullerène est le dodécaèdre régulier C_{20} , constitué de 12 pentagones uniquement. La synthèse de cette molécule est beaucoup plus difficile que celle du fullerène C_{60} due à sa surface présentant une courbure plus importante que les grands fullerènes. Si la polymérisation des fullerènes a été largement étudiée expérimentalement et théoriquement, uniquement deux études expérimentales ont pu aboutir à la synthèse des polymères constitués de molécules de C_{20} [31,32].

Le dernier matériau étudié est le chalcocite ($\beta\text{-Cu}_2\text{S}$) quasi-bidimensionnelle. Bien que l'étude de ce matériau n'était pas l'objectif initial de la présente thèse, l'observation de sa croissance *in-situ* nous a incité à mener une étude plus approfondis. En effet, le sulfure de cuivre est un autre matériau inorganique intéressant, étant donné ses propriétés et ses multiples applications notamment dans les domaines de refroidissement thermoélectrique, la photovoltaïque, les enregistrements optiques, les nanocommutateurs, les transformateurs photoélectriques et les capteurs. Selon la température, le chalcocite (Cu_2S) massif peut exister sous trois formes cristallines [33]. Le $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ massif connu sous le nom de "high chalcocite" présente une structure cristalline de symétrie hexagonale stable à des températures comprises entre 105 et 425°C et présente une bande interdite indirecte de 1.2 eV [34]. Beaucoup d'efforts ont été consacrés à la synthèse des nanocristaux de sulfure de cuivre, comme les réactions à l'état solide, l'irradiation, la sono-chimie, l'hydrothermale, la solvothermale, et par CVD [35-39]. Des plaquettes fines de $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ d'une épaisseur supérieure à 3 nm ont été synthétisées en suivant une procédure chimique [40,41].

Plan de la thèse

Le *chapitre 1* présente l'état de l'art des deux premiers matériaux synthétisés *in-situ* lors de nos expériences. La première partie est consacrée à la structure de silice bidimensionnelle. Nous allons introduire Les différentes études récentes de sa synthèse et sa caractérisation. La seconde partie est consacrée aux différentes formes allotropiques du carbone. Nous abordons, particulièrement, le graphène et les polymères des plus petits fullerènes.

Le *chapitre 2* introduit le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission, ainsi que les différentes techniques qui s'y rapportent. Nous y décrivons les expériences *in-situ* en se focalisant sur celles utilisés dans ces travaux de thèse, notamment l'effet d'irradiation et de chauffage. Enfin, les simulations d'image de microscopie vont être discutées brièvement.

Le **chapitre 3** introduit les techniques de préparation des échantillons utilisés dans les travaux de thèse.

Le **chapitre 4** présente nos résultats concernant la croissance et la caractérisation *in-situ* des structures de silice bidimensionnelle (2D) et unidimensionnelle (1D) sur les surfaces de différents métaux de transition (Co, Ru, Fe). Nous allons détailler le processus expérimental ainsi que les conditions préalables de cette croissance. L'étude de l'épitaxie de cette structure avec le substrat va être discutée. Nous présentons également les modèles et résultats des calculs théoriques réalisés par nos collaborateurs à Helsinki dans le groupe de A. V. Krasheninnikov.

Le **chapitre 5** présente nos résultats concernant la croissance *in-situ* de cellules de carbone sur un substrat de graphène en présence de nanoparticule métallique. Les conditions préalables de croissance ont été étudié (température, types de métaux). Nous avons estimé que ces cellules sont des petites cages de fullerène vue leurs similitudes en contraste et en forme. Nous allons également présenter le modèle théorique selon notre hypothèse réalisé par nos collaborateurs à Grenoble dans le groupe de L. Magaud.

Le **chapitre 6** présente nos résultats concernant la synthèse *in-situ* de la plus fine structure cristalline de chalcocite sur le graphène. Dans une première partie nous allons introduire brièvement la structure de sulfure de cuivre en mettant l'accent sur le chalcocite. Dans une seconde partie les résultats concernant la croissance vont être présentés. Le processus expérimental mené dans cette étude va être détaillé. Le modèle théorique, compatible avec nos observations expérimentales, réalisé par nos collaborateurs à Nancy dans le groupe de S. Lebègue va être montré et discuté.

Chapitre 1

Matériaux

Sommaire

1.1 Dioxyde de silicium.....	5
1.1.1 La structure de silice bidimensionnelle.....	5
1.1.2 Croissance et observation de la structure atomique de silice (2D) sur différents substrats...	6
1.1.2.a Croissance sur le Mo (112).....	6
1.1.2.b Croissance sur le Ru (0001).....	7
1.1.2.c Croissance accidentelle sur la surface du graphène synthétisé par CVD.....	8
1.1.3 Structure de silice vitreuse.....	10
1.1.3.a Structure atomique.....	10
1.1.3.b Réarrangement atomique.....	12
1.1.4 Interface entre la structure cristalline et vitreuse.....	12
1.2 Carbone.....	14
1.2.1 Les formes allotropiques du carbone.....	14
1.2.2 Le graphène.....	15
1.2.2.a Synthèse du graphène.....	16
1.2.2.b Défauts dans la structure de graphène.....	17
1.2.3 Fullerènes.....	20
1.2.3.a Fullerène C ₆₀	20
1.2.3.b Le plus petit fullerène, le C ₂₀	22
1.2.3.c Polymérisation des fullerènes.....	23

Dans ce chapitre les deux premiers matériaux qui font l'objet de mes travaux de thèse vont être présentés. La première partie est consacrée à la silice bidimensionnelle pour laquelle nous présentons sa structure cristallographique ainsi que l'état de l'art concernant ce matériau récemment synthétisé. La seconde partie est consacrée au carbone, dont nous présentons les différentes formes allotropiques en nous focalisant sur le graphène et les fullerènes qui nous intéressent dans les chapitres résultats. Pour le graphène nous présenterons les méthodes de sa synthèse ainsi que les défauts dans sa structure hexagonale similaires à celle de la silice bidimensionnelle. Pour les fullerènes, nous décrirons la structure du fullerène C₆₀ et sa polymérisation pour arriver ensuite à la structure du plus petit fullerène C₂₀ et sa polymérisation.

1.1 Dioxyde de silicium

Le dioxyde de silicium SiO_2 est l'un des matériaux les plus abondants sur la terre et un composant essentiel dans plusieurs nouvelles applications technologiques. Au regard de son importance dans de nombreux domaines, dont la science des matériaux et la microélectronique, ce matériau a été largement étudié et de nombreux efforts ont été portés sur sa synthèse. Les propriétés des couches minces de silice font qu'elles sont utilisées comme grille diélectrique dans la nouvelle génération des transistors. Dans ce qui suit nous allons présenter la structure atomique de la silice bidimensionnelle. Ensuite, nous allons introduire quelques études de croissance de cette dernière notamment sur différents substrats métalliques en détaillant les types d'interactions de la structure avec la surface. Dans une dernière partie nous allons nous intéresser à la structure de la silice vitreuse et à son interface avec la structure cristalline.

1.1.1 La structure de silice bidimensionnelle

Le premier modèle de la structure de silice bidimensionnelle a été proposé par Zachariasen en 1932 [20]. Il a montré que la silice est formée de tétraèdre SiO_4 connectés entre eux par les sommets. Il a mis en évidence deux phases possibles : une phase cristalline et une phase vitreuse. Zachariasen a aussi supposé que la nature des forces entre les atomes de la structure de silice vitreuse est la même que celle de la silice cristalline, puisque ces deux structures présentent des propriétés mécaniques comparables. Selon lui, les principales caractéristiques qui distinguent la phase vitreuse de la phase cristalline est l'absence de périodicité et de symétrie. La figure 1.1 présente ces deux modèles. Les points noirs représentent les atomes de silicium et les cercles blanc représentent les atomes d'oxygène.

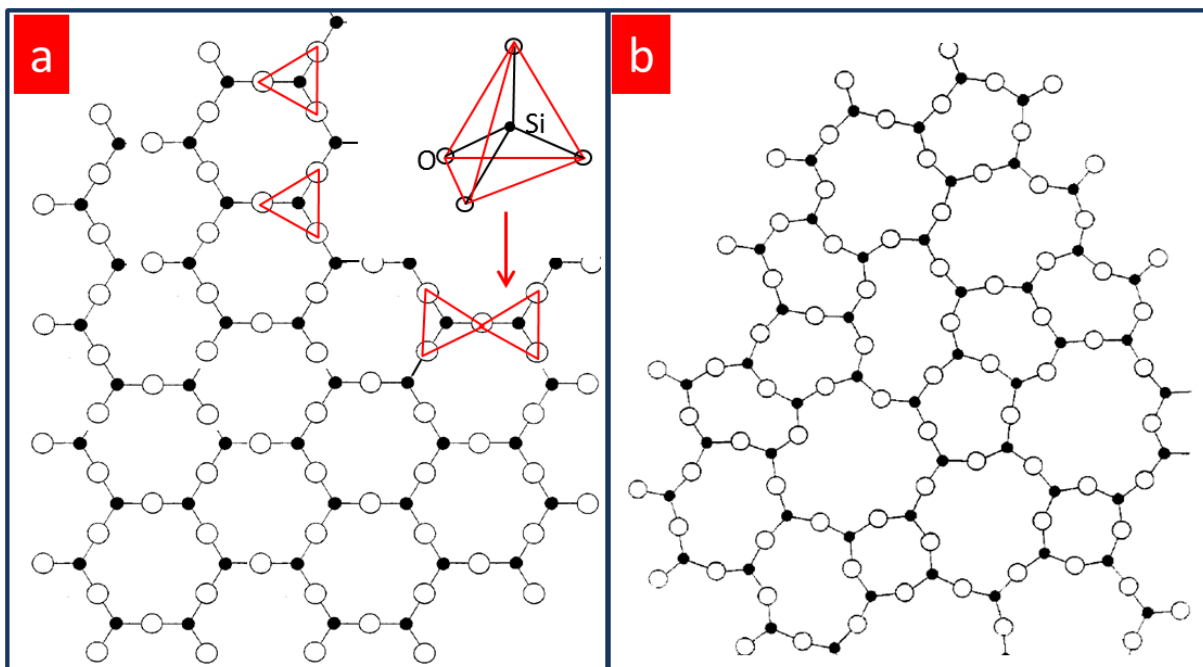


Figure 1.1 : Structure de Silice proposée par Zachariasen [20]. (a) Phase cristalline, (b) phase vitreuse.

Dans la phase cristalline, la structure obéit à une symétrie hexagonale avec des angles fixes, de 180° , entre ces tétraèdres créant un ordre et une périodicité à grande échelle. Dans le cas de la phase vitreuse, les angles entre ces tétraèdres peuvent changer et ainsi créer des cellules de différentes tailles et un désordre dans la structure. Ce schéma d'arrangement atomique de la phase de silice vitreuse a ensuite été nommé "réseau aléatoire continu".

Ce modèle n'a pu être vérifié que récemment par microscopie à une résolution atomique grâce aux études qui vont être présentées dans les paragraphes suivants.

1.1.2 Croissance et observation de la structure atomique de silice (2D) sur différents substrats

Des études récentes ont permis la synthèse des films de silice cristallins sur différentes surfaces métalliques comme le Ni (111) [23], le Pd (110) [24], le Mo (112) [21], le Pt (111) [25] et le Ru (0001) [22]. Ces études ont montré que la structure qui croît sur la surface métallique peut être en monocouche ou en bicouche. Dans ce qui suit, nous allons détailler les deux mécanismes proposés pour la croissance de la structure de silice mono et bicouche ordonnée. La caractérisation de la structure atomique de ces derniers a été réalisée par microscopie à effet tunnel (STM). Nous allons également présenter la caractérisation de cette structure par microscopie électronique à transmission (MET) sur la surface de graphène. Toutes ces études expérimentales sont appuyées par des études théoriques permettant d'identifier les différentes énergies de liaison entre la structure et le substrat.

1.1.2.a Croissance sur le Mo (112)

Les premières croissances et observations de la structure de silice (2D) ont été réalisées en 2005 par le groupe de Freund [21] sur la surface du Mo (112). La préparation du film de silice consiste à évaporer du Si sur une surface de Mo, préalablement recouverte d'oxygène, à 900 K sous une atmosphère d'oxygène de $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Ce processus est suivi par un recuit à 1250 K sous ultravide. L'image par STM de la structure formée sur la surface est montrée dans la figure 1.2a.

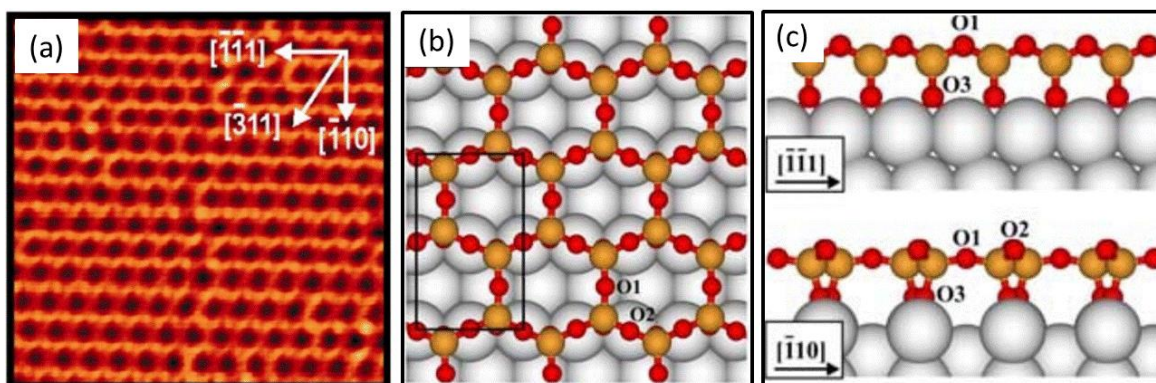


Figure 1.2 : (a) Image STM de la structure de SiO_2 sur le film du Mo(112). La taille de l'image: $8 \times 8 \text{ nm}^2$. (b, c) Modèle de la structure monocouche de silice sur la surface du Mo(112), (b) vue de dessus, (c) vue de côté. Les points jaunes représentent les atomes de Si et les points rouges représentent les atomes de O. La maille élémentaire est indiquée en (b). Adaptée de [21].

Cette image haute résolution montre une structure en nid d'abeille avec une périodicité de $\sim 5.2 \text{ \AA}$ dans la direction $[\bar{3}11]$ et de $\sim 5.5 \text{ \AA}$ dans la direction $[\bar{1}\bar{1}1]$.

Cette structure a aussi été étudiée par spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption et par spectroscopie de photoélectrons. La combinaison des résultats issus de ces études montre que les atomes d'oxygène formant la structure de silice à la surface du Mo peuvent présenter deux types de liaisons : ils sont soit liés fortement au substrat, soit entourés uniquement par des cations Si^{4+} . Cette structure est identifiée comme étant une structure de silice monocouche formant un réseau de tétraèdres SiO_4 connectés entre eux par les sommets. Cette structure est fortement liée au substrat. En effet, un sommet de chaque tétraèdre est pointé vers la surface de Mo créant ainsi une liaison Si-O-Mo.

D'autres études se sont intéressées aux propriétés structurales [42], électroniques [43,44], vibrationnelles [45] et d'adsorption [46-48].

1.1.2.b Croissance sur le Ru (0001)

Afin de faire croître une structure de silice bicouche ordonnée, il était nécessaire de changer le substrat de Mo par un autre substrat métallique. Le Ru(0001) ayant une symétrie hexagonale, un paramètre de maille (0.271 nm) correspondant à la moitié de celui de la silice et une haute température de fusion était un candidat prometteur pour cette croissance. En 2010, Löffler *et al.* ont pu réaliser cette croissance [22]. Le processus est similaire à celui sur le Mo et s'effectue en plusieurs étapes. Tout d'abord la surface de Ru, initialement propre, est recouverte d'oxygène par exposition à 1.10^{-7} mbar de O_2 à 373 K pendant 5 minutes. Après un dépôt d'une monocouche de Si à 630 K sous la même pression de O_2 , il en résulte la formation d'une structure de silice amorphe sur la surface métallique. Celle-ci va être chauffée à ~ 1140 K pendant 15 minutes sous une pression de 2.10^{-6} mbar de O_2 . L'image STM haute résolution de la structure atomique ainsi formée sur la surface du Ru (0001) est montrée dans la figure 1.3a.

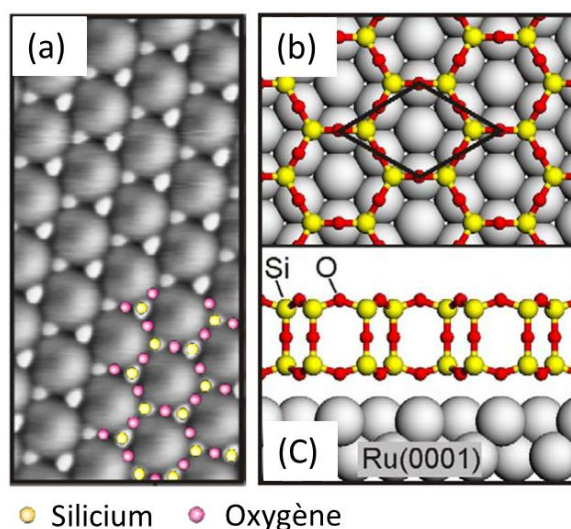


Figure 1.3 : (a) Image STM de la structure de SiO_2 sur le Ru(0001) ($2 \times 4 \text{ nm}^2$). (b, c) Modèle de la structure de silice sur la surface de Ru (0001), (b) vue de dessus et (c) vue de côté. La maille élémentaire est indiquée en (b). Adaptée de [22].

Cette image STM révèle une structure hexagonale d'une périodicité de 5.5 Å. Comme cette valeur est similaire à celle rapportée pour la structure observée sur le Mo (112), le même motif de structure peut être considéré. Cependant, en tenant compte du fait que la quantité de Si déposée sur la surface du Ru est le double de celle déposée sur la surface du Mo, nous pouvons conclure que le film est composé d'une bicouche de tétraèdres de SiO₄ connectés entre eux par les sommets. Ces deux couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène, qui forment un plan miroir. Cette couche de silice, ne possédant aucune liaison pendante, est faiblement liée au substrat métallique.

Selon les paramètres de préparation, cette structure double couche de silice sur le Ru peut présenter des régions cristallines et vitreuses [22,27,49-53].

1.1.2.c Croissance accidentelle sur la surface du graphène synthétisé par CVD

En 2012, Huang *et al.* pendant leurs observations d'un échantillon de graphène par microscopie électronique en transmission, ont pu voir sur la surface de ce dernier une structure ayant un paramètre de maille deux fois plus grand [26]. Cette structure a ensuite pu être identifiée comme étant la structure de silice bidimensionnelle issue d'une contamination lors de la préparation du graphène réalisée par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un feuillet de cuivre. La synthèse étant accidentelle, elle n'a pas pu être reproduite. La figure 1.4 montre une image de la structure.

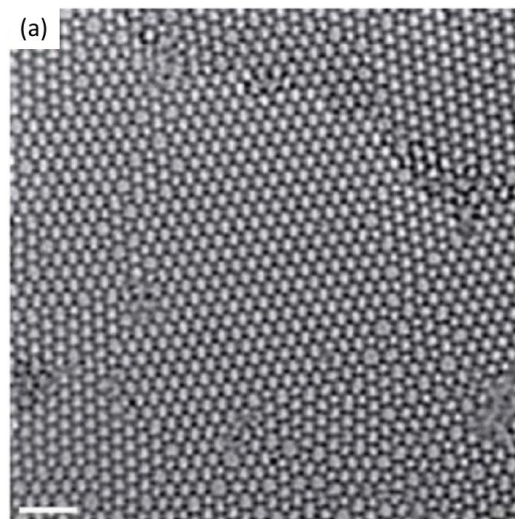


Figure 1.4 : Image MET de la structure sur une grande surface présentant les phases cristallines et vitreuses. La barre d'échelle est de 2 nm [26].

Le paramètre de maille de cette structure est de 5.3 Å. Cette valeur est presque 2.14 fois celle du graphène. Ce grand désaccord de maille suggère que la structure de silice est faiblement liée à la surface du graphène.

L'identification de la structure a été réalisée par spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) en mode balayage. La figure 1.5a-c illustre des cartographies à résolution atomique montrant la distribution du silicium, du carbone et de l'oxygène dans la région de la figure 1.5d. La figure 1.5e-g présente les spectres EELS de la structure de silice sur le graphène.

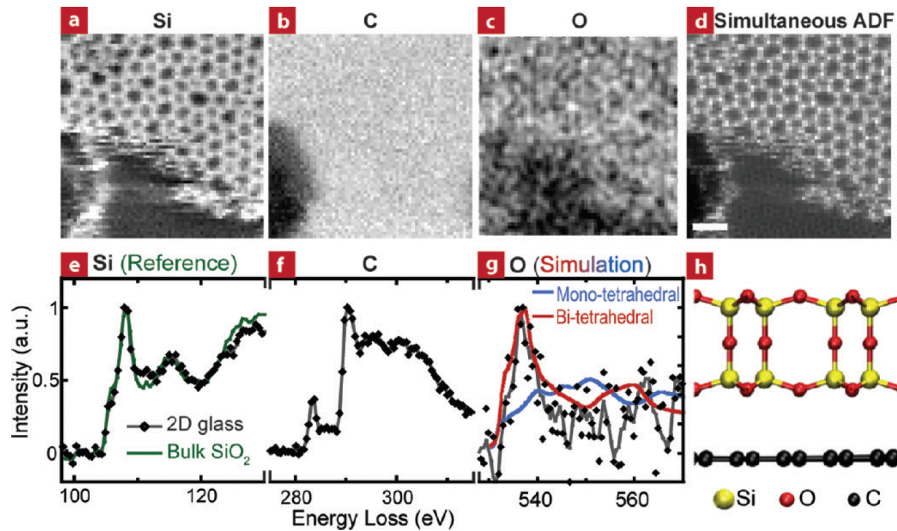


Figure 1.5 : Identification de la couche de SiO₂ bidimensionnelle par EELS à résolution atomique. (a-c) cartographie de la dispersion du Si, C et O d'une surface de bicouche de graphène recouverte partiellement de la structure de silice. (e-g) spectres EELS expérimentaux de la structure de silice sur le graphène, avec un spectre référence du pic du Si dans le SiO₂ massif, et deux spectres simulés du pic d'oxygène correspondant à la structure monocouche (en bleu) et bicouche (en rouge). (h) Modèle en vue de côté de la structure [26].

La forme du pic du Si de la structure de silice est similaire à celle du spectre référence du SiO₂ massif. De plus, l'intensité et la structure fine du pic du C correspondent à une bicouche de graphène et ne montrent aucune liaison covalente C-O, ce qui indique que la structure est faiblement liée au graphène. La comparaison des pics d'oxygène simulés pour deux modèles de la structure de silice (mono et bicouche) avec le spectre expérimental (figure 1.5g), montre que la structure de silice observée est une double couche de silice comme montré dans le modèle de la figure 1.5h et la figure 1.6.

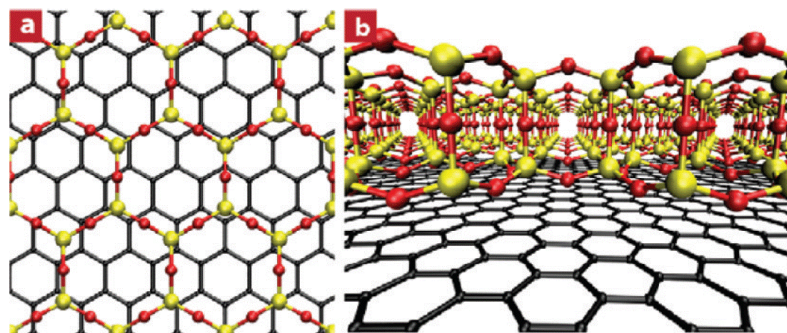


Figure 1.6 : Modèle de la structure cristalline de silice bidimensionnelle sur le graphène. (a) Vue de dessus et (b) vue de côté de la structure bicouche [26].

Toutes ces études qui viennent d'être citées sont des expériences de croissance *ex situ* qui ne révèlent pas le mécanisme de croissance. Le but d'une partie de mes travaux de thèse était de réaliser cette croissance *in-situ* dans un microscope électronique à transmission. Ce qui nous permet d'imager la croissance en temps réel et à une résolution atomique.

1.1.3 Structure de silice vitreuse

L'étude de la structure atomique de la silice cristalline et vitreuse est rendue possible grâce aux différentes méthodes de croissance présentées précédemment. Dans ce qui suit nous allons mettre l'accent sur la silice vitreuse en présentant quelques études sur sa structure ainsi que le réarrangement atomique des cellules sous irradiation avec un faisceau d'électrons.

1.1.3.a Structure atomique

Lichtenstein *et al.* ont étudié la structure de silice vitreuse sur du Ru [27]. Leur méthode de croissance de cette structure est légèrement différente de leur méthode de croissance de la silice cristalline ordonnée sur le Ru [22]. En effet, ils ont mis en évidence que la vitesse de refroidissement est l'un des paramètres cruciaux de la formation de la silice vitreuse. Ils ont observé par STM que la surface de Ru (0001) était totalement recouverte d'une bicouche de silice vitreuse. La Figure 1.7a montre une image STM haute résolution de cette structure.

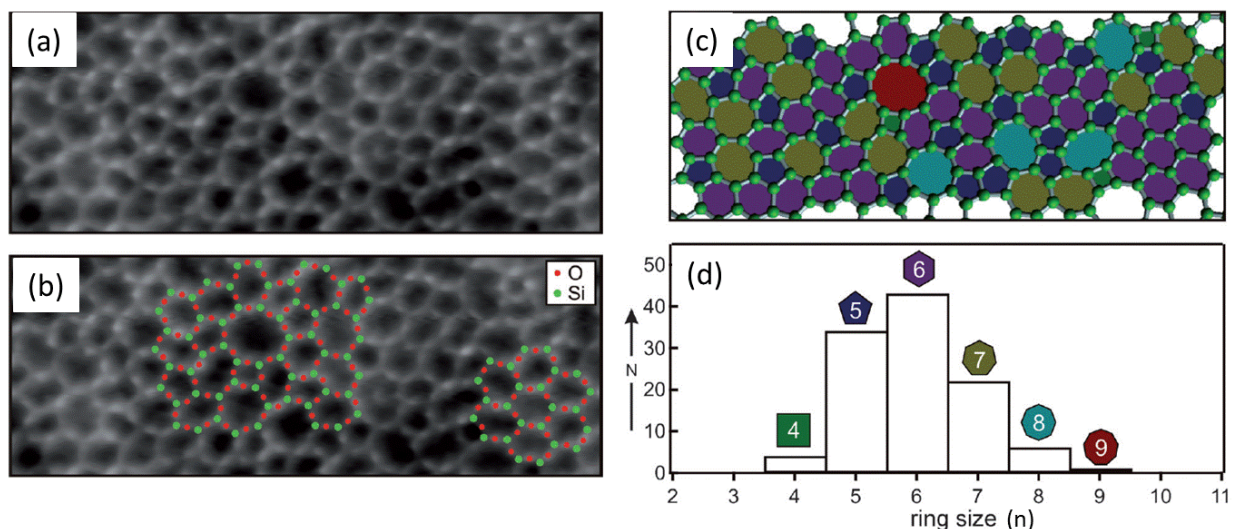


Figure 1.7 : (a, b) Image STM haute résolution d'un film de silice vitreux sur une surface de Ru(0001) ($8 \times 3 \text{ nm}^2$). (c) Modèle de la structure adapté de l'image STM, seuls les atomes de Si sont montrés (en vert). Les cellules ayant le même nombre d'atomes de Si sont de même couleur. (d) Histogramme des différentes tailles de cellules de silice [27].

Alors que le film est vitreux dans le plan du substrat, il est très ordonné dans la direction perpendiculaire. Les tétraèdres SiO_4 de la première couche sont liés aux tétraèdres SiO_4 de la deuxième couche par les atomes d'oxygène avec un angle Si-O-Si fixe de 180° .

L'histogramme présenté dans la figure 1.7d, révèle que la taille des cellules qui est mesurée par le nombre d'atomes de Si (n) constituant ces dernières, varie entre 4 et 9, avec un maximum à $n=6$. L'environnement d'une cellule dépend généralement de sa taille ; par exemple les cellules ayant plus de 6 atomes de Si sont plutôt entourées par des cellules de petites tailles.

Pour estimer l'énergie nécessaire à la formation d'un film de silice vitreux, Lichtenstein *et al.* ont fait des calculs DFT d'un modèle simple d'une structure ordonnée présentant un défaut (55-77) comme montré dans la figure 1.8a [27]. Ce défaut est formé par simple rotation d'une unité de $(\text{SiO}_2)_4$ comme illustré dans la figure 1.8b. Ce défaut est similaire au défaut Stones-wales dans la structure du graphène¹.

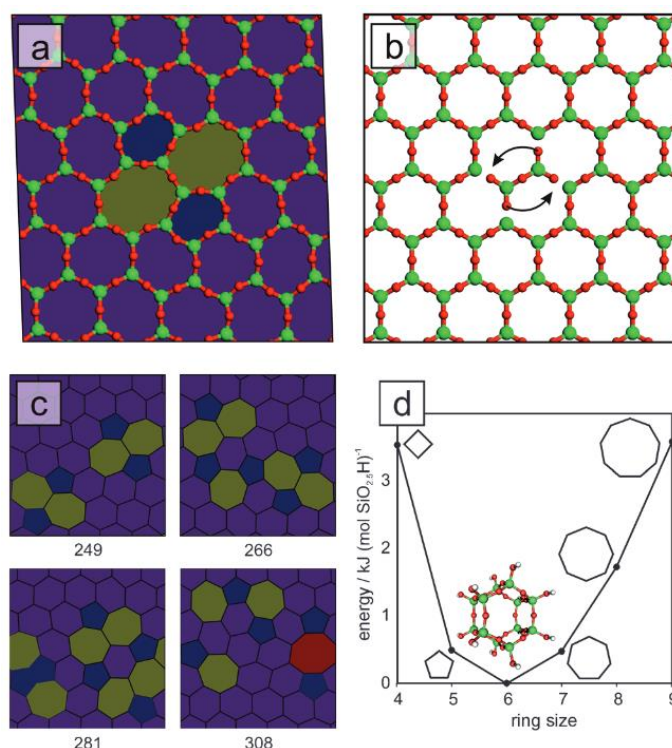


Figure 1.8 : (a) Le plus simple modèle d'un film vitreux présentant deux pentagones et deux heptagones sur une surface ordonnée. La formation de ce modèle est présentée en (b). (c) Présente d'autre modèle de films vitreux avec leurs énergie de formation relative à celui de la structure ordonnée. (d) Énergies correspondantes à une double cellule isolée $(\text{SiO}_{2.5}\text{H})_{2n}$, où n correspond à la taille de la cellule [27].

Par rapport à un film ordonné ce défaut présente une énergie de formation égale à 177 kJ mol^{-1} par maille élémentaire. D'autres modèles ont été générés contenant des cellules de différentes tailles. Les énergies correspondantes à ces modèles sont entre 250 et 310 kJ mol^{-1} par maille élémentaire. Ces modèles sont schématisés dans la figure 1.8c. La différence d'énergie entre les différentes structures vitreuses est plus petite que celle entre la structure vitreuse et cristalline. Ce résultat suggère que la structure vitreuse présente un état métastable.

¹ cf. section 1.2.2b

1.1.3.b Réarrangement atomique

Afin de provoquer et d'imager le mouvement atomique de la structure de silice bidimensionnelle, Hung *et al.* ont utilisé un MET corrigé à basse tension (80 kV) [54]. La figure 1.9 montre une image MET haute résolution d'une petite région de la structure de silice avec un arrangement initial de configuration 5-5-7-7. Chaque point noir représente un empilement de deux tétraèdres SiO_4 . Leur observation à l'aide du faisceau électronique a montré que la configuration 5-5-7-7 se transforme en une configuration 6-6-6-6.

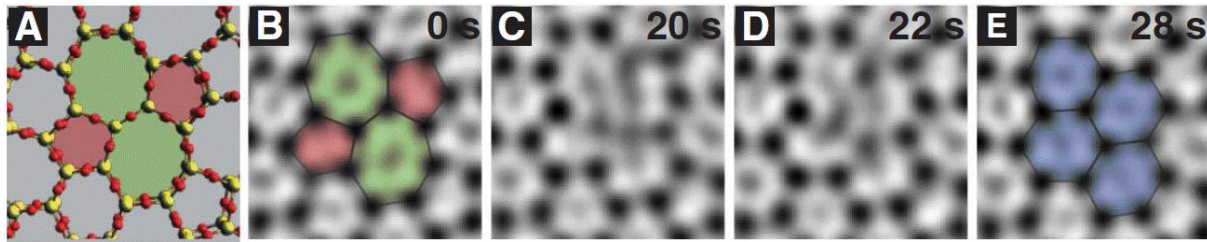


Figure 1.9 : (A) Modèle de la structure imagée. (B-E) Image TEM illustrant la transformation d'une configuration initiale de silice 2D de 5-5-7-7 à 6-6-6-6 en fonction du temps [54].

1.1.4 Interface entre la structure cristalline et vitreuse

Afin d'étudier l'interface entre les deux phases de silice bidimensionnelle, Lichtenstein *et al.* ont analysé l'évolution des distances atomiques et des angles caractéristiques de la structure à cette interface [52]. Cette étude était menée par STM à basse température. Pour cela, ils ont tout d'abord fait croître un film de silice contenant à la fois la structure cristalline et vitreuse. Ils ont démontré qu'en fonction de la vitesse de refroidissement on peut obtenir soit une silice vitreuse sur toute la surface métallique, soit un film contenant les deux phases. La figure 1.10 montre une image STM de la structure de silice sur la surface du Ru (0001). La partie gauche de l'image présente un arrangement atomique périodique et régulier alors que la partie droite de l'image montre une région non ordonnée.

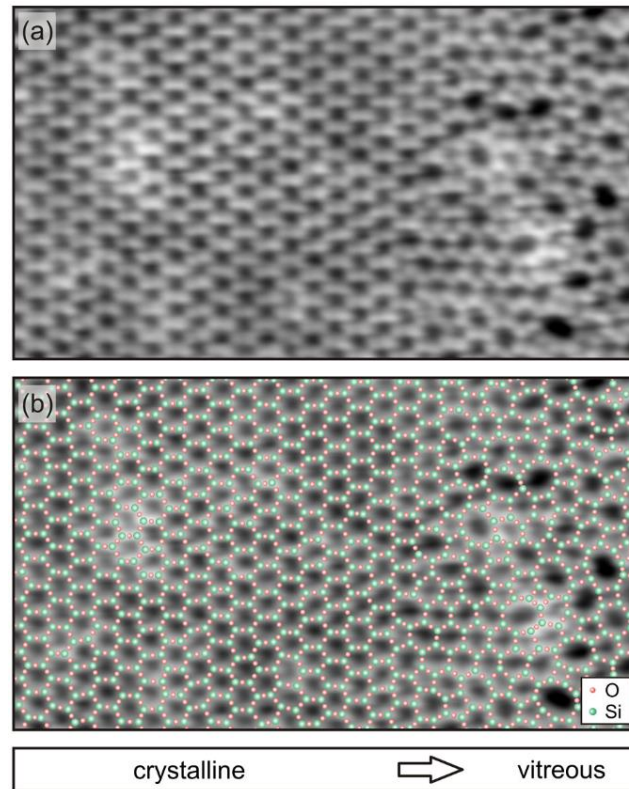


Figure 1.10 : (a) Image STM haute résolution de l'interface entre la silice vitreuse et cristalline. ($12.3 \times 7 \text{ nm}^2$). (b) Modèle atomique superposé avec l'image STM [52].

Par STM pour les conditions tunnel utilisées, ils n'ont observé aucune signature électronique à l'interface. Ils ont donc conclu l'absence de défaut à cette interface et que cette dernière est une transition douce et composée d'atomes de Si de coordination quatre. Les distances des liaisons Si-Si apparaissent plutôt constantes dans la région cristalline, vitreuse et à l'interface. L'évaluation de la taille des cellules à l'interface a montré que les cellules constituées de cinq et sept côtés (Si-O-Si) sont plus proches à la région cristalline que celles constituées de quatre, huit et neuf côtés.

Dans le chapitre 4 nous allons présenter nos résultats concernant la croissance de cette structure. Notre étude *in-situ* révèle le mécanisme de croissance sur différents métaux de transitions. Les défauts de cette structure sont aussi étudiés à une résolution atomique.

1.2 Carbone

1.2.1 Les formes allotropiques du carbone

Le carbone est l'un des éléments chimiques les plus abondants sur la terre. Il présente la configuration électronique suivante $1s^2 2s^2 2p^2$ avec 4 électrons de valence. Ces orbitales de valences peuvent exister sous 3 formes d'hybridation possible sp^3 , sp^2 , sp comme montré dans la figure 1.12.

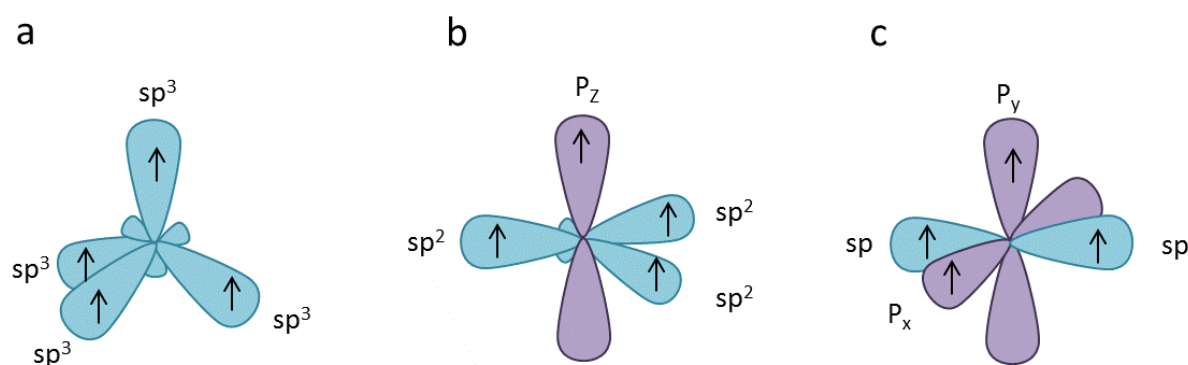


Figure 1.11 : Hybridation du carbone ; (A) sp^3 , (B) sp^2 , (C) sp .

Dans le premier cas (figure 1.11a), les quatre électrons de valence forment des orbitales hybrides équivalentes sp^3 selon un tétraèdre avec un angle de $\sim 109^\circ$ entre deux orbitales. Cette configuration peut former quatre liaisons σ avec d'autres atomes de carbone hybridés sp^3 et créer ainsi une structure tridimensionnelle appelée diamant.

Dans le deuxième cas (figure 1.11b), trois électrons de valence forment trois orbitales hybrides de type sp^2 dans un même plan avec un angle de 120° entre elles. L'orbitale $2p$ reste inchangée et est perpendiculaire à ce plan. En associant à cette configuration des atomes de carbone similaires, nous obtenons du graphène. Le recouvrement du graphène avec les électrons correspondants à l'orbitales $2p$, appelé aussi électrons π , lui confère un excellent transport électrique. En effet, les électrons deviennent délocalisés et mobiles sur le réseau du graphène. Un empilement de ces couches de graphène forme le graphite. Ces couches sont liées par des liaisons faibles de types van der Waals.

Dans le dernier cas (figure 1.11c), deux électrons de valence forment deux orbitales hybrides sp à 180° l'une de l'autre. Les deux électrons de valence restant sont localisés dans les deux autres directions perpendiculaires. L'association des atomes de carbone correspondant à cette hybridation aboutit à une chaîne de carbone appelée carbyne.

Il existe également des structures dont les atomes de carbone ne présentent pas le même type d'hybridation. On peut citer le carbone amorphe, le carbone vitreux ou le Diamond-like Carbon (DLC). D'autres structures présentent des états d'hybridation intermédiaire, comme par exemple les

fullerènes et les nanotubes. Une classification des structures de carbones a été proposée par Heimann [55] et est donnée en figure 1.12.

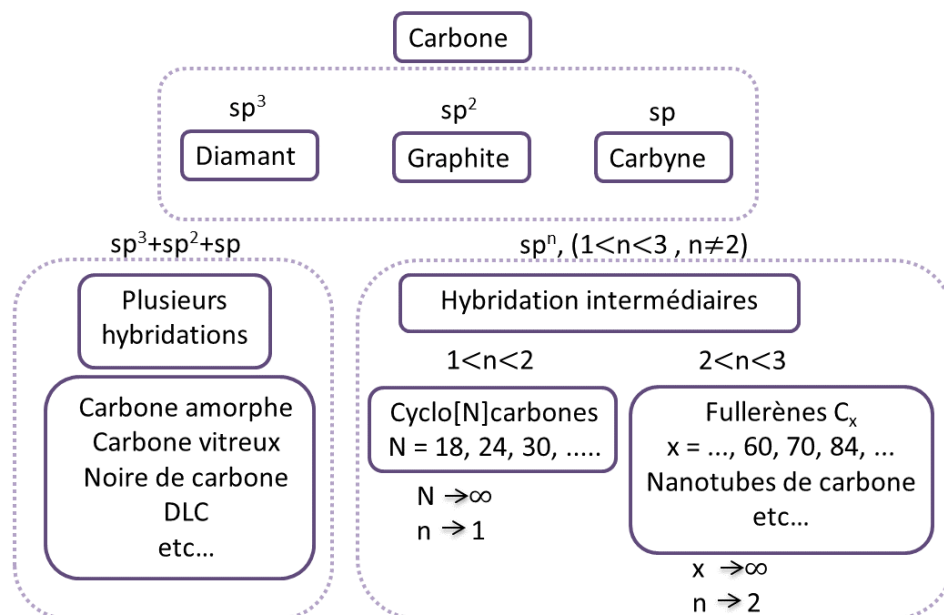


Figure 1.12 : Classification des structures de carbone suivant leur hybridation.

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons présenter les matériaux carbonés étudiés dans une partie de ce travail de thèse, notamment le graphène et les fullerènes.

1.2.2 Le graphène

Bien que le graphène soit un matériau bien connu d'un point de vue théorique depuis longtemps, son existence fut jugé improbable pour des raisons d'instabilité thermodynamique [1,2]. En 2004, il a été isolé par le groupe du Prof. A.K.Geim [5] à l'Université de Manchester. Cette découverte lui a valu le prix Nobel en 2010 avec K.Novoselov. Dans la littérature scientifique, le graphène est le dernier né de la famille du carbone. Il est composé d'un plan unique d'atomes de carbone formant une structure en nid d'abeilles. Ainsi, il est la base de nombreux allotropes (figure 1.13). Il peut être enveloppé dans 0D fullerène, roulé en 1D nanotube ou empilé en 3D graphite.

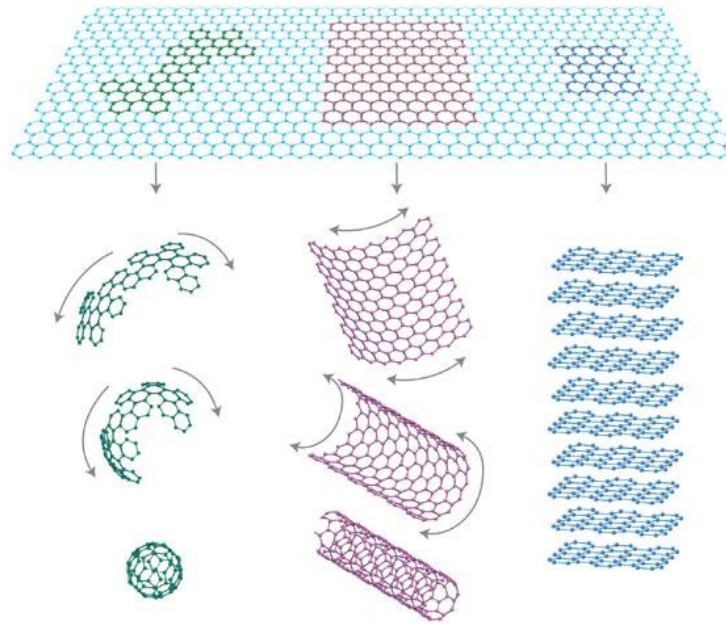


Figure 1.13 : Le graphène 2D : la base de toute structure graphitique, 0D fullerène, 1D nanotube et 3D graphite [6].

1.2.2.a Synthèse du graphène

De nombreux efforts ont été consacrés à la synthèse du graphène. Les techniques les plus importantes, utilisées pour produire du graphène, sont l'exfoliation mécanique[5], la décharge par arc électrique [56-58], le graphène épitaxié [59-61] et le dépôt chimique en phase vapeur [62,63]. Les deux premières techniques ne sont pas appropriées pour les applications car elles ne permettent pas de produire du graphène à une grande échelle et présentent souvent des difficultés de contrôle d'épaisseur. La nécessité de produire du graphène à grande échelle a incité au développement d'autres méthodes. Le paragraphe qui suit présente la technique de synthèse utilisée pour la préparation de nos échantillons.

- *Exfoliation mécanique*

Avec une énergie d'interaction entre les couches du graphite d'environ 2 eV nm^{-2} , P.Kim *et al.* ont estimé que la force nécessaire pour exfolier le graphite est d'environ $300 \text{ nN } \mu\text{m}^{-2}$ [64]. Cette force extrêmement faible permet d'exfolier des feuillets de graphène à partir du graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) ou bien du graphite naturel à l'aide d'un ruban adhésif. Cette méthode a été utilisée pour la première fois par le groupe d'André Geim [5]. Ces feuillets de graphène sont ensuite déposés sur un substrat isolant constitué d'un cristal de Si recouvert de 300 nm de SiO_2 . L'identification du graphène par un simple microscope optique est possible grâce à l'effet d'interférence optique causé par le substrat SiO_2/Si . L'effet de contraste nous permet ainsi d'évaluer l'épaisseur des couches de graphène déposées.

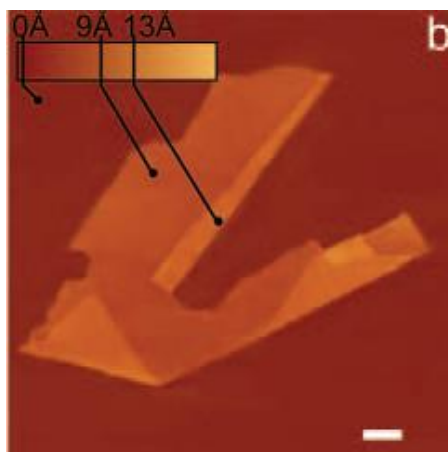


Figure 1.14 : Image AFM d'une monocouche de graphène sur un substrat de Si. La barre d'échelle correspond à $1\mu\text{m}$ [13].

1.2.2.b Défauts dans la structure de graphène

Les défauts à l'échelle atomique dans la structure du graphène entraînent une modification locale de ses propriétés physiques et chimiques. Afin de pouvoir exploiter ce matériau on doit comprendre ces défauts. Des études théoriques ont montré que des particules énergétiques comme des électrons ou des ions, peuvent induire des défauts atomiques dans des structures carbonées par l'effet du déplacement atomique dit "Knock-on effect" [65,66].

Le premier groupe ayant publié des images de graphène par microscopie électronique avec des défauts atomiques est celui de S. Iijima [67]. Le défaut Stone-Wales, les monolacunes, les doubles lacunes ainsi que les adatoms étrangers sont rapportés comme étant les défauts stables du graphène. Tous ces défauts sont rapportés dans [30]. Ces défauts dans le réseau hexagonal du graphène sont similaires à ceux observés pour la silice (2D).

- *Défaut Stone-Wales*

Le réseau du graphène a la capacité de se reconstruire en formant des anneaux non-hexagonaux. L'exemple le plus simple est le défaut de Stone-Wales qui ne comporte aucun ajout ou élimination d'atomes de carbone de la structure parfaite du graphène et qui n'introduit aucune liaison pendante. En effet, quatre hexagones se transforment en deux pentagones et deux heptagones par une simple rotation d'une liaison C-C de 90° (figure 1.15). Ce type de défaut a une énergie de formation de 5 eV [68,69]. Lorsque cette transformation est effectuée via une rotation d'une liaison dans le plan par un mouvement simultané de deux atomes, la barrière cinétique est de l'ordre de 10 eV [68]. Une transformation inverse présente une barrière cinétique de l'ordre de 5eV. L'énergie de formation élevée de ce défaut indique que celui-ci n'apparaît pas dans des conditions d'équilibres.

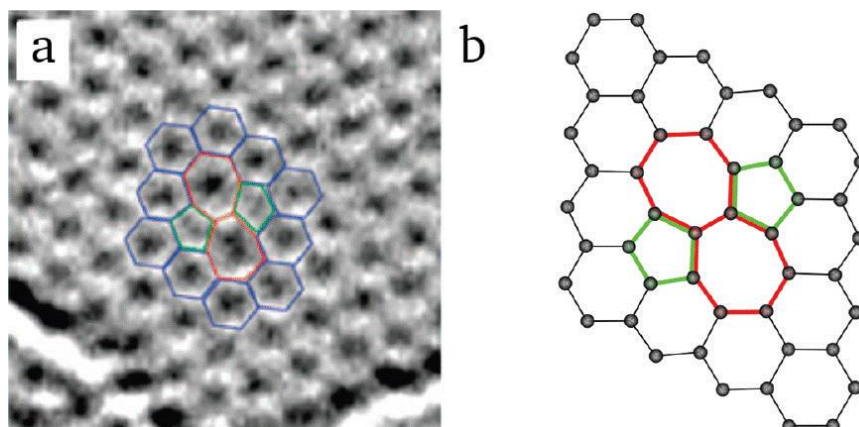


Figure 1.15 : Défaut Stones-Wales (55-77) formé par la rotation d'une liaison carbone-carbone de 90° , (a) image expérimentale du défaut, (b) structure atomique obtenue par des calculs DFT [30].

- *Lacunes dans le réseau de graphène*

Les lacunes créées dans le réseau du graphène peuvent être uniques, doubles ou multiples.

- ✓ **Monolacune**

Enlever un atome du réseau du graphène est le défaut le plus simple qui peut être créé. Ce type de lacune a été observé expérimentalement pour le graphène avec le MET [70,71]. Une monolacune subit une distorsion de Jahn-Teller conduisant à la saturation de deux des trois liaisons pendantes vers l'atome manquant. Mais pour des raisons géométriques une liaison reste toujours pendante. Ce défaut entraîne la formation d'un pentagone et d'un ennéagone (figure 1.16). Il est évident que l'énergie de formation d'un tel défaut est élevée en raison de l'instabilité de cette structure. L'énergie de formation de ce défaut est estimée à 7.5 eV. Cette valeur est beaucoup plus élevée que celles calculées pour d'autres matériaux notamment inférieure à 3 eV pour la plupart des métaux [72].

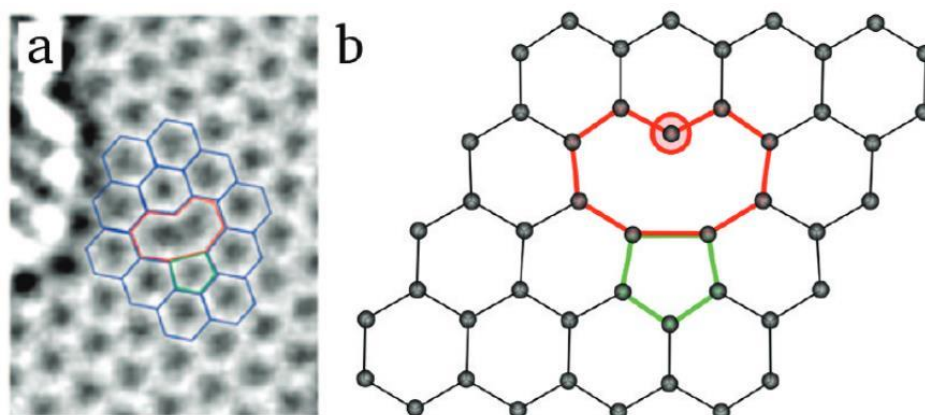


Figure 1.16 : Monolacune (5-9), (a) image expérimentale du défaut, (b) structure atomique obtenue par des calculs DFT [30].

✓ Double lacune

Ce défaut peut être créé soit par la coalescence de deux monolacunes ou en enlevant deux atomes voisins. Comme indiqué dans la figure 1.17 et contrairement au cas de la monolacune, la double lacune reconstruite ne présente aucune liaison pendante. En effet, deux pentagones et un octogone se forment (défaut 5-8-5) à partir de quatre hexagones. Des calculs ont montré que l'énergie de formation de ce défaut [73] est de l'ordre de 8 eV, valeur comparable à celle trouvée pour la monolacune. On peut conclure que l'énergie correspondante à la suppression d'un atome de carbone est de l'ordre de 4eV, énergie largement inférieure à celle de la formation d'une monolacune.

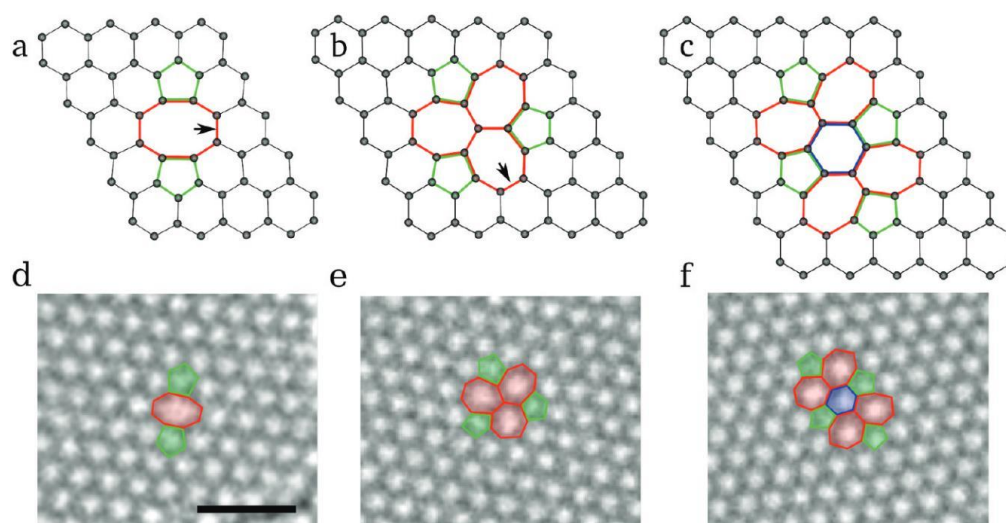


Figure 1.17 : (a-c) Structure atomique de la reconstruction du défaut double lacune. (d-f) images expérimentales [30].

Le défaut (5-8-5) n'est pas l'unique structure possible du graphène après suppression de deux atomes de C et n'est pas le plus favorable énergétiquement. En effet, si nous réalisons, comme illustré dans le défaut Stone-Wales, une rotation d'une liaison C-C dans l'octogone du défaut (5-8-5) il est possible de le transformer en un arrangement de trois pentagones et trois heptagones défaut (555-777). L'énergie totale de formation d'un tel défaut est de 1 eV plus faible que celui du défaut (5-8-5). Si nous répétons la procédure, nous retrouvons le défaut (5555-6-7777) qui présente une énergie de formation comprise entre celles des deux types de défaut (5-8-5) et (555-777).

La migration d'une double lacune nécessite une énergie d'activation de l'ordre de 7 eV ce qui est beaucoup plus important que pour la monolacune (1.5 eV). À ces énergies, le défaut double lacune reste immobile à la surface du graphène contrairement à celui de la monolacune.

- *Adatomes étrangers*

L'effet d'ajout d'un atome étranger sur les propriétés du graphène dépend de la liaison entre l'atome et le graphène [74]. Si la liaison est faible, seule une physisorption due aux interactions de type van der Waals se produit. Si l'interaction est plus forte, les liaisons covalentes entre l'atome étranger et le plus proche atome de carbone conduisent à une chimisorption [30]. Il y a différentes configurations de liaison possible, qui correspondent normalement à la position de la plus haute symétrie : au-dessus d'un atome de carbone, au-dessus du centre de l'hexagone ou au-dessus d'une liaison carbone-carbone. Pour étudier la liaison entre les atomes étrangers et le graphène il faut observer leurs migrations sur la surface [75-77]. Seules quelques études expérimentales ont été publiées sur la migration d'atomes étrangers sur la surface graphitique. En effet, la plupart des études ont été concentrées sur la migration des impuretés à la surface du graphite. Par exemple, des expériences de microscopie électronique *in-situ* ont démontré que l'énergie d'activation correspondant à la diffusion de l'or sur le graphite est de l'ordre de 0.28 eV [78]. Une faible liaison entre un atome métallique et la surface graphitique parfaite a ainsi été mise en évidence. Le calcul de l'énergie d'activation (0.14 à 0.8 eV) de la diffusion d'adotome de différents métaux de transition a confirmé cette faible liaison [79].

1.2.3 Fullerènes

1.2.3.a Fullerène C₆₀

- *Historique du fullerène*

D. Jones supposa en 1966, dans une étude théorique, la possibilité de l'existence de cage de carbone [80]. En effet, il a montré que le remplacement d'un hexagone dans un réseau parfait de graphène par un pentagone peut entraîner la torsion de ce dernier jusqu'à la formation d'une grande molécule sphérique de carbone.

En 1970, E.Osawa a suggéré la possibilité de l'existence d'un agrégat constitué de 60 atomes de carbone ayant une symétrie icosaédrique [81].

La première synthèse de ces fullerènes C₆₀ fut réalisée en 1985 par le groupe de H. Kroto et R. Smalley [82]. Au cours de leurs expériences visant à comprendre le mécanisme de formation des longues chaînes de carbone dans un milieu interstellaire, ils ont découvert une molécule composée de 60 atomes de carbone, le fullerène C₆₀. Cette molécule présente une nouvelle forme allotropique du carbone après les deux formes connues à cette époque : le graphite et le diamant. Cette découverte leur a valu le prix Nobel de chimie en 1996. La méthode de synthèse de cette nouvelle structure a été réalisée par irradiation d'une cible de graphite à l'aide d'un laser pulsé.

En 1990, afin d'étudier les propriétés physiques des fullerènes, le groupe D. R. Huffman a décrit une nouvelle méthode de synthèse de fullerène [83]. Cette méthode consiste à évaporer, par arc électrique, une électrode de graphite sous atmosphère d'hélium. La suie ainsi formée contient des fullerènes en quantité importante.

Plus tard, diverses molécules de fullerène de tailles différentes furent identifiées. Tous ces fullerènes sont constitués de 12 pentagones, tandis que le nombre et l'arrangement des hexagones peuvent changer d'un fullerène à l'autre. La figure 1.18 montre quelques structures de molécules de différentes tailles.

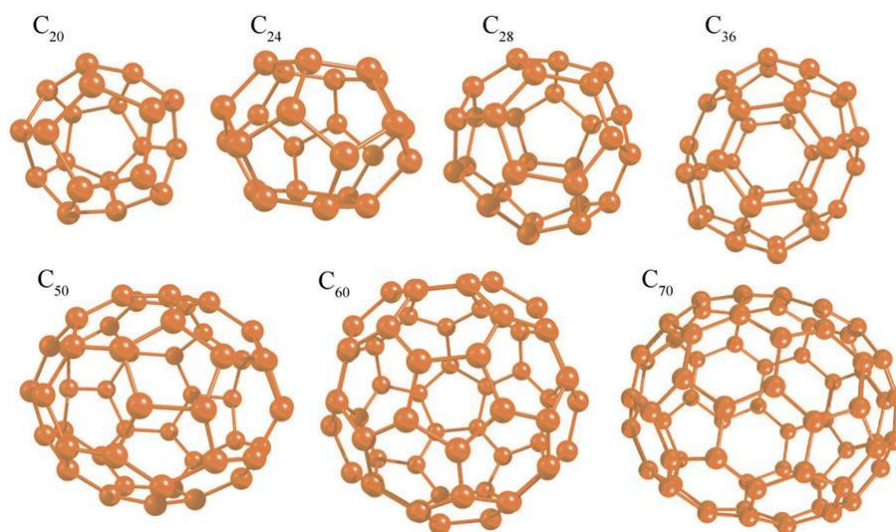


Figure 1.18 : Structure de molécules de fullerène de différentes tailles [84].

- *Structure de C₆₀*

Le fullerène C₆₀ est le plus connu, le plus stable et le plus abondant des fullerènes. Il correspond à un icosaèdre tronqué. Il est constitué de 20 hexagones et de 12 pentagones. Il présente la plus petite molécule obéissant à la règle de stabilité correspondant aux pentagones isolés [85]. En effet, comme montré dans la figure 1.19, dans la structure de fullerène C₆₀ chaque pentagone est entouré par 5 hexagones. On distingue deux types de liaisons liées à la faible délocalisation des électrons π : simples et doubles. La distance entre deux atomes de carbone dépend de ce type de liaison. La liaison entre deux hexagones est une liaison double avec une distance C-C de 0.139 nm, tandis que la liaison entre un pentagone et un hexagone est une liaison simple avec une distance C-C de 0.143 nm. Le diamètre de la molécule de C₆₀ est de 0.7 nm. Chimiquement le fullerène est plutôt inerte. Il est stable lorsqu'il est soumis à une déformation mécanique, mais très instable sous irradiation.



Figure 1.19 : Structure d'un fullerène C₆₀.

1.2.3.b Le plus petit fullerène, le C₂₀

Après les études théoriques et expérimentales approfondies sur la structure de fullerène C₆₀, beaucoup d'efforts ont été apportés pour permettre la synthèse du plus petit fullerène, le C₂₀ dont l'existence était prédite théoriquement.

Contrairement aux autres fullerènes, le C₂₀ ne comporte aucun hexagone mais seulement 12 pentagones. Il présente des isomères comme illustré dans la figure 1.20 [86-88]. Le C₂₀ peut être en forme de cage, de bol ou d'anneau.

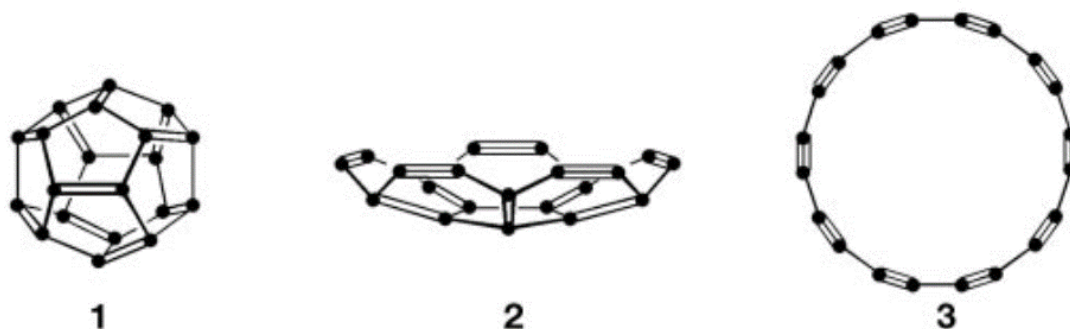


Figure 1.20 : Isomères de C₂₀. En forme (1) de cage, (2) de bol et (3) d'anneau [87].

La difficulté de synthèse de ce fullerène est due à sa surface qui présente une courbure beaucoup plus importante que celles des grands fullerènes et ainsi une plus forte tendance à s'ouvrir. Cette courbure entraîne un angle dièdre entre les liaisons de 108°. Cet angle est plus approprié à une hybridation sp^3 qu'une hybridation sp^2 . Il est donc prévisible que cette molécule puisse changer facilement de type d'hybridation.

En plus de sa grande courbure de surface, le fullerène C₂₀ présente une plus grande réactivité que le C₆₀, rendant sa synthèse difficile. En effet, pendant sa synthèse il peut s'associer à d'autres éléments et créer d'autres molécules.

Initialement, seul l'isomère de C₂₀ en forme d'anneaux a pu être observé. Par la suite, le groupe de B.V. Issendorff en Allemagne en collaboration avec celui de M. Gelmont aux Etats-Unis, ont pu synthétiser cette petite molécule en forme de cage [87]. Le processus de synthèse est constitué de deux étapes. Dans une première étape, des atomes d'hydrogène d'un hydrocarbure stable (C₂₀H₂₀) sont remplacés par des atomes de brome ayant une liaison plus faible avec le carbone. Dans une deuxième étape, ces atomes de brome vont être enlevés en laissant ainsi la place à la molécule C₂₀.

Il existe différents matériaux constitués de fullerènes : les fullerites [89](cristaux moléculaires de fullerène), les fullerènes endohédriques [90] (un ou plusieurs atomes étrangers piégés à l'intérieur des fullerènes), les fullerites intercalés par des atomes métalliques [91,92] et les polymères de fullerènes [93,94]. Dans ce qui suit, la polymérisation des fullerènes et plus précisément les polymères de C₂₀ va être présentée, en rapportant quelques résultats d'études théoriques faites jusqu'à nos jours.

1.2.3.c Polymérisation des fullerènes

Après la découverte de la molécule de C_{60} et la description des méthodes de sa synthèse, des études ont montré la possibilité de lier ces molécules afin de créer des chaînes de polymères. Rao *et al.* ont observé la polymérisation de films C_{60} sous l'effet d'irradiation avec une lumière visible ou ultraviolet [95]. Cette photopolymérisation consiste à former des liaisons covalentes entre les différentes molécules. Le polymère de fullerène ainsi formé, contrairement au monomère C_{60} , est insoluble dans le toluène.

Il a été montré par Iwasa *et al.* que la polymérisation des molécules C_{60} peut être réalisée sous l'effet de haute température ($\sim 800^\circ\text{C}$) et haute pression ($\sim 5 \text{ GPa}$) [96]. Ces polymères ainsi formés sont métastables et se retransforment en fullerène C_{60} par un réchauffage à 300°C sous pression atmosphérique.

La figure 1.21 montre les structures obtenues de la polymérisation de C_{60} . On distingue trois structures de différentes symétries : une structure ayant une symétrie orthorhombique où chaque molécule de C_{60} est connectée aux deux molécules premières voisines formant des chaînes linéaires parallèles (figure 1.21a), une structure ayant une symétrie "tétraogonale" où chaque molécule de C_{60} est connectée aux quatre molécules premières voisines (figure 1.21b), une structure ayant une symétrie rhomboédrique où chaque molécule de C_{60} est connectée à ses six molécules premières voisines (figure 1.21c).

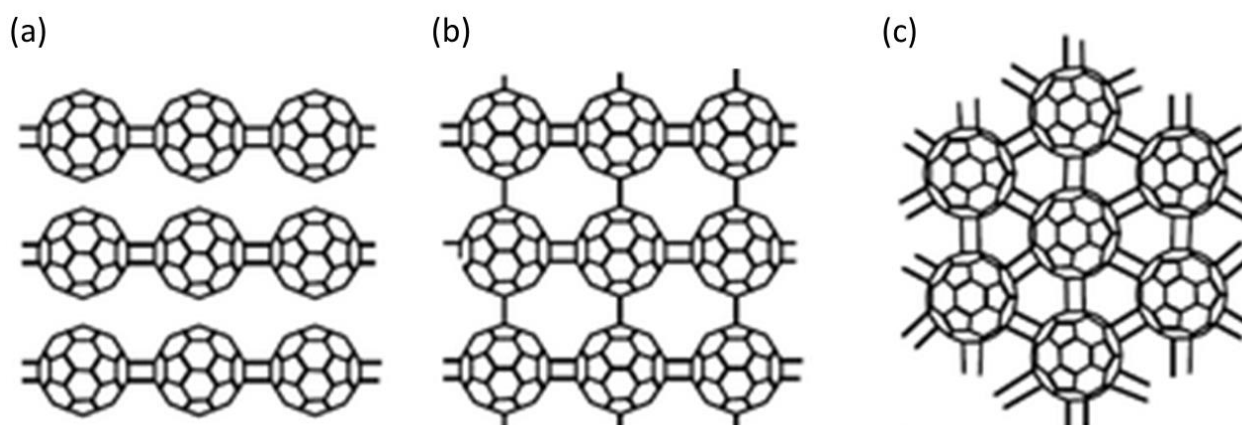


Figure 1.21 : Les phases de polymères C_{60} [97].

D'autres études ont aussi été menées sur la polymérisation d'autres fullerènes que le C_{60} . La polymérisation du plus petit fullerène, le C_{20} , reste jusqu'à aujourd'hui peu étudié vu son instabilité et sa difficulté de synthèse. Cependant, sachant que ce dernier peut changer facilement d'hybridation, sa polymérisation doit être possible.

Dans ce qui suit, nous allons citer les deux études expérimentales de la synthèse de phase solide constituée de fullerènes C_{20} . La première fût réalisée dans le groupe de Iqbal qui a mis en évidence la formation d'une phase solide basée sur les plus petits fullerènes [31]. La formation de cette phase est obtenue par ablation laser à température ambiante d'une cible de diamant placée relativement

proche d'un substrat de Ni. Les molécules C_{20} cristallisent dans un réseau cubique à faces centrées et se lient par deux atomes de carbone supplémentaires. La seconde étude fût réalisée dans le groupe de Wang qui a effectué la synthèse par irradiation ionique d'un cristal formé de molécules C_{20} ayant une symétrie hexagonale [32].

Selon des études théoriques, d'autres structures solides stables 3D constituées de fullerène C_{20} peuvent exister. Miyamoto *et al.* ont montré que les fullerènes C_{20} en forme de cage peuvent former des phases condensées avec différentes dimensions [98]. Parmi les phases étudiées, la plus stable est la phase cubique simple. Celle-ci présente des propriétés métalliques. Il existe également une phase unidimensionnelle métastable en forme de chaîne qui présente des propriétés semiconductrice. Okada *et al.* ont montré que des fullerènes C_{20} peuvent constituer un réseau tridimensionnel de symétrie orthorhombique ou tétragonale [99]. Ils ont également mis en évidence que ces deux structures sont stables et présentent des propriétés semiconductrice avec un gap de 1.5 eV.

Une étude théorique plus récente effectuée par le groupe de Nieminen en Finlande s'est intéressé à l'étude de la stabilité des différents polymères constitués de fullerènes C_{20} [100]. Des structures déjà connues ainsi que de nouvelles structures ont été considérées. Celles-ci sont illustrées dans la figure 1.22.

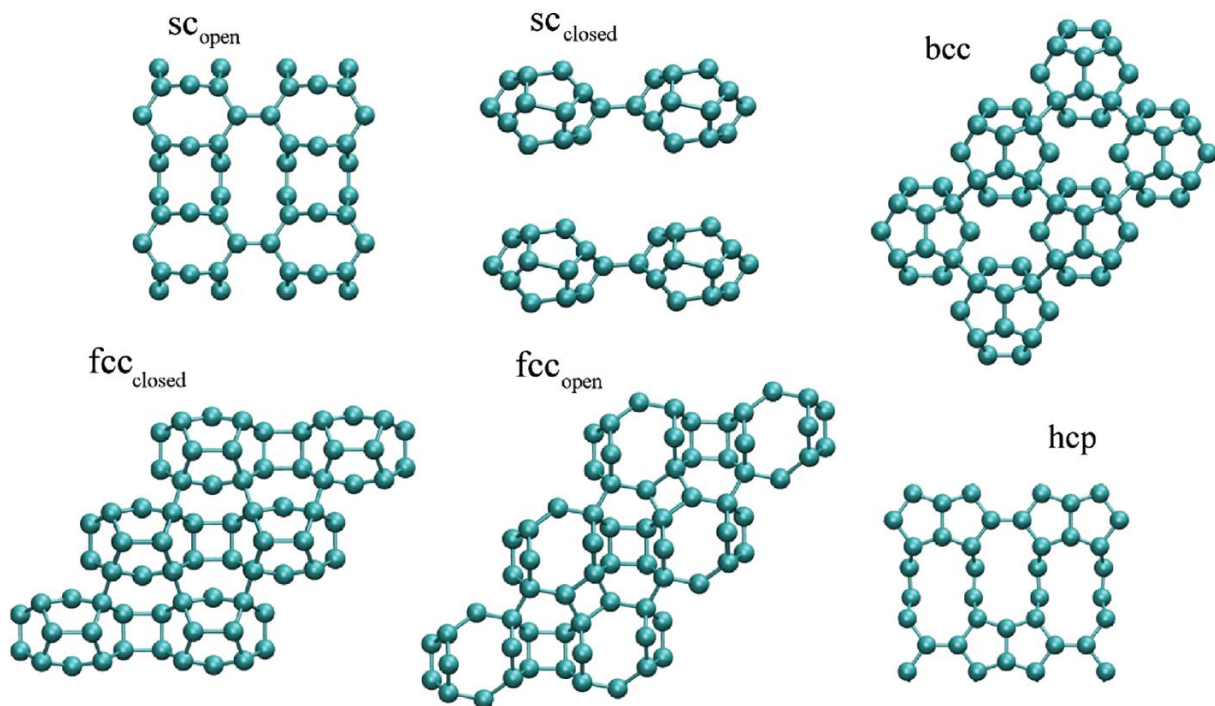


Figure 1.22 : Structures des polymères C_{20} les plus favorables énergétiquement [100].

Les polymères se présentent sous différentes phases : cubique simple (*cs*), cubique à face centrée (*cf*), cubique centré (*cc*) et hexagonale compacte (*hc*).

Nieminen *et al.* ont considéré deux structures possibles pour la phase *sc*. La première $cs_{ouverte}$ présente un paramètre de maille de 5.45 Å. Lors du processus de polymérisation pour sa formation, six liaisons du fullerène C_{20} sont coupées. La molécule ainsi ouverte va créer des liaisons avec les

molécules adjacentes afin de saturer les liaisons pendantes. Cette formation nécessite une énergie de l'ordre de -8.49 eV/atome comparable à l'énergie de formation de la phase *hc*.

La formation de la seconde structure $C_{20} cs_{fermée}$ ne nécessite pas une coupure de liaison. En effet les fullerènes de C_{20} sont initialement dans un réseau *sc*. Ces cages restent fermées mais un changement de type d'hybridation (sp^2 à sp^3) de 6 atomes de carbone se produit. Cette structure est moins favorable énergétiquement (tableau 1.1).

La formation de la structure *cc* nécessite un changement d'hybridation de 8 atomes de carbone. Celle-ci présente une énergie de -8.51 eV/atome, ce qui la rend plus favorable que la structure *cs* et *hc*.

En suivant la même analogie pour la structure *cs*, deux structures de *cfc* ont été proposées : une ouverte et l'autre fermée. Les calculs ont montré que la structure $C_{20} cfc_{ouverte}$ est énergétiquement plus favorable que la structure $C_{20} cfc_{fermée}$.

Tableau 1.1 : Énergie de différentes structures étudiées par Nieminen [100].

<i>structure</i>	<i>E/atome (eV)</i>
diamant	-9.10
graphite	-9.25
molécule C_{20}	-8.07
$C_{20} cs_{ouverte}$	-8.49
$C_{20} cs_{fermée}$	-8.36
$C_{20} cfc_{fermée}$	-8.56
$C_{20} cfc_{ouverte}$	-8.79
$C_{20} cc$	-8.51
$C_{20} hc$	-8.49

Dans le chapitre 5 nous allons présenter nos résultats concernant l'observation de petites cages de carbone sur la surface du graphène au voisinage de nanoparticule de différents métaux de transition. Nous avons pour le moment estimé que celles-ci sont des polymères de C_{20} jamais observés à résolution atomique.

Chapitre 2

Microscopie électronique en transmission

Sommaire

2.1 Introduction.....	27
2.2 Descriptif du MET.....	27
2.2.1 Le canon à électrons.....	28
2.2.2 Le système de lentilles.....	29
2.2.3 Les détecteurs des électrons.....	32
2.2.4 Microscope utilisés.....	32
2.3 Interaction électron-matière.....	32
2.4 Les différentes techniques de microscopie.....	34
2.4.1 Microscopie électronique en transmission conventionnelle.....	34
2.4.2 Microscopie électronique en transmission à haute résolution.....	36
2.4.3 Mode balayage (STEM).....	37
2.4.4 Analyses chimiques.....	38
2.5 Microscopie électronique <i>in-situ</i>	41
2.5.1 Irradiation.....	42
2.5.2 Chauffage.....	44
2.6 Simulation des images de microscopie électronique.....	45

Dans ce chapitre nous présentons les principales techniques de microscopie électronique en transmission utilisées dans les études qui vont être présentées. Nous introduisons également la microscopie électronique *in-situ* qui constitue la base de tous nos résultats.

2.1 Introduction

Les microscopes électroniques ont été développés afin de dépasser les limites de résolution des microscopes optiques imposées par la longueur d'onde de la lumière visible. En effet, le critère de Rayleigh stipule que la plus petite distance δ pouvant être résolue dépend de la longueur d'onde selon la relation suivante:

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin \beta}$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement, μ l'indice de réfraction et β le demi-angle de collection.

Selon la théorie de Louis de Broglie, les électrons non-relativistes possèdent une dualité onde-corpuscule, avec une longueur d'onde de:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0E}}$$

où h est la constante de Planck, m_0 masse de l'électron et E son énergie. L'énergie des électrons dans un microscope électronique en transmission (MET) est généralement comprise entre 100 et 1000 keV, ce qui implique des longueurs d'onde de l'ordre du picomètre.

Le premier microscope fut conçu en Allemagne en 1930 par Knoll et Ruska. Son principe consiste à produire et accélérer des électrons à partir d'un canon à électrons. Ces électrons vont ensuite être diffusés lors de l'interaction avec l'échantillon pour ensuite être détectés. De nombreuses améliorations ont été apportées à la nature des sources d'électrons et à l'instrument, mais la résolution reste, à ce jour, limitée par les aberrations du système de lentilles.

2.2 Descriptif du MET

La colonne d'un microscope électronique à transmission est constituée d'un canon à électrons, un système condenseur permettant de contrôler la convergence du faisceau, une lentille objectif permettant la formation de l'image, un système de lentilles (intermédiaires, projecteurs) permettant d'assurer l'agrandissement et la projection de l'image sur l'écran et un système de détecteurs (figure 2.1). Cette colonne est maintenue sous vide ($\sim 10^{-5}$ Pa).

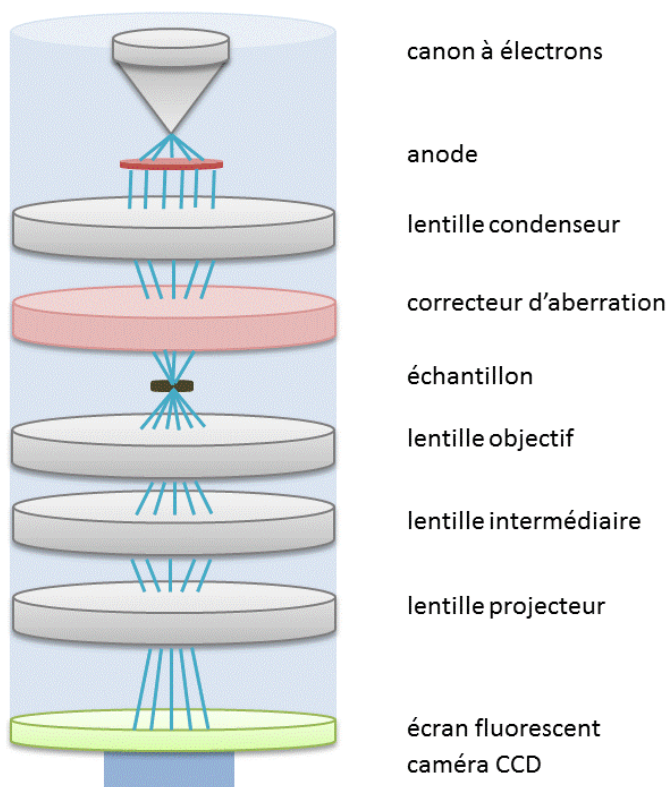


Figure 2.1 : Schéma d'un microscope électronique à transmission avec un correcteur d'aberration sphérique au niveau de la sonde.

2.2.1 Le canon à électrons

Afin de générer le faisceau d'électrons dans le microscope, il existe deux types de canons : les canons thermoïoniques et les canons à émission de champ.

- *Un canon thermoïonique* est constitué principalement de trois parties ; le filament (cathode), le wehnelt et l'anode (figure 2.2A). Dans ce type de canon les électrons sont produits en chauffant un filament métallique ayant un faible travail de sortie (soit un filament de tungstène, soit un cristal LaB_6). Ces électrons traversent ensuite le Wehnelt, qui fonctionne comme une lentille électrostatique, et convergent dans un "cross-over", pour être enfin accélérés par la haute tension appliquée sur l'anode (jusqu'à 200kV dans le JEOL 2100).

- *Un canon à émission de champ* (FEG - Field Emission Gun) produit des électrons lorsqu'un potentiel électrique suffisamment élevé, est appliqué entre la source et l'anode (figure 2.2B). Ces électrons qui vont être extraits par effet tunnel d'une pointe de tungstène vont ensuite être accélérés à partir d'une deuxième anode. La combinaison de ces deux anodes joue le rôle d'une lentille électrostatique afin de créer le "cross-over". La pointe de tungstène doit rester exempte de toute contamination et oxydation c'est pourquoi ce type de canon doit être sous ultravide (10^{-9}Pa). C'est le cas du canon à émission de champ **froid** où la pointe est opérationnelle à température ambiante. Le bon état de pointe peut être maintenu sous un vide moins bon (10^{-6}Pa) en la chauffant à haute température. C'est le cas du canon à émission de champ **chaud** appelé aussi "Schottky".

Dans le cas des sources FEG, le cross-over est beaucoup plus petit, la source est plus brillante et aussi beaucoup plus cohérente que les sources thermoïoniques.

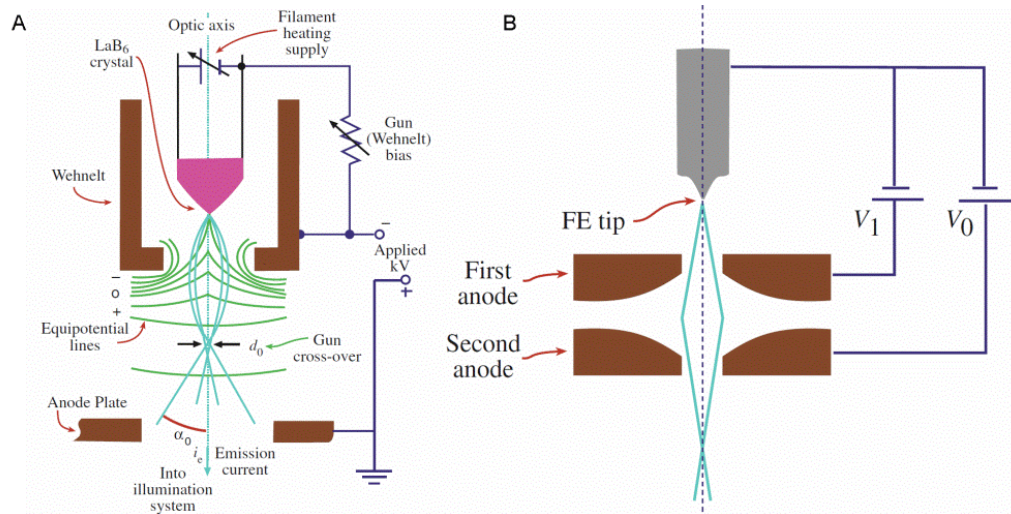


Figure 2.2 : Principe des deux types de canon : (A) canon thermoïonique (B) canon à émission de champ [15].

2.2.2 Le système de lentilles

Dans la plupart des microscopes, la focalisation des électrons se fait à l'aide d'un système de lentilles électromagnétiques.

Une lentille électromagnétique est constituée, comme le montre la figure 2.3, de deux parties principales : la première est une pièce polaire en fer doux, la deuxième est une bobine de spires circulaires en cuivre. En faisant passer un courant dans cette bobine, on crée un champ magnétique qui sort à partir des trous dans la pièce polaire. Ces lentilles sont refroidies par un circuit d'eau à cause du courant intense dans les bobines.

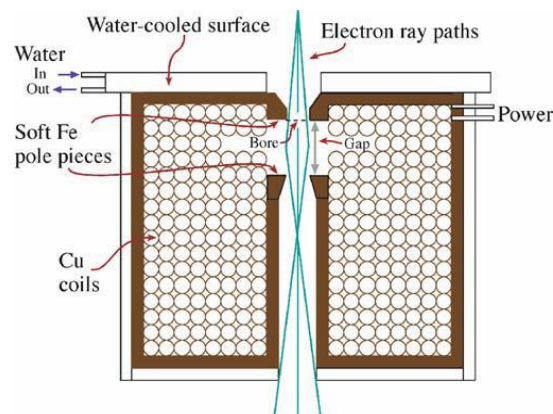


Figure 2.3 : Schéma d'une lentille électromagnétique [15].

Il est important de comprendre l'effet de ce champ magnétique créé par les lentilles sur la trajectoire des électrons. En effet lorsqu'un électron de charge q ($=-e$) animé d'une vitesse v traverse un champ magnétique d'intensité B , la force exercée par ce champ sur cet électron est donnée par la force de Lorentz sous la formule suivante:

$$\vec{F} = q(\vec{v} \wedge \vec{B}) = -e(\vec{v} \wedge \vec{B})$$

On peut ainsi facilement démontrer que les électrons traversant un champ magnétique ont un mouvement hélicoïdal.

Comme toutes les lentilles, les lentilles électromagnétiques présentent des défauts qui peuvent limiter la résolution du microscope. Ces défauts sont principalement l'aberration sphérique, l'aberration chromatique et l'astigmatisme.

- *Aberration sphérique :*

La focalisation des électrons, en présence d'aberrations sphériques, se fait en différents points de l'axe optique. En effet le champ magnétique des lentilles n'agit pas de manière homogène sur les électrons qui se propagent en dehors de cet axe. Plus les électrons sont éloignés de l'axe optique plus ils vont être fortement déviés.

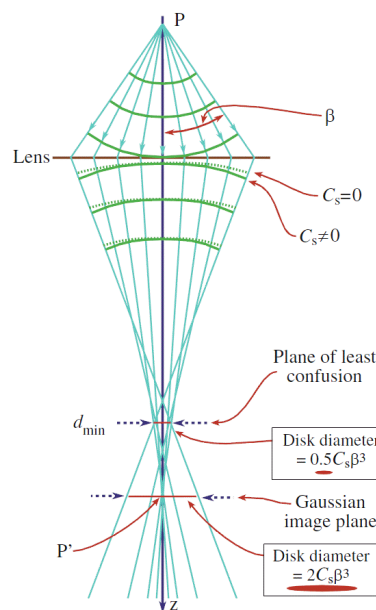


Figure 2.4 : Aberration sphérique d'une lentille [15].

Comme le montre la figure 2.4 l'image d'un point P n'est autre qu'un disque de rayon minimum dans le plan de moindre confusion et d'un disque deux fois plus large dans le plan image Gaussien. Comme démontré dans [15], l'élargissement d'un point dans l'image due à l'aberration sphérique dans le plan Gaussien est donné par la formule suivante:

$$r_{sph} = C_s \beta^3$$

où C_s est le coefficient d'aberration sphérique et β l'angle de collection de la lentille.

Ce type d'aberration touche en particulier l'image formée dans le MET, donc il est plus important dans la lentille objectif où se crée l'image. En optique classique ce type d'aberration peut être corrigé en associant des lentilles convergentes et divergentes. En microscopie électronique les lentilles divergentes n'existent pas, mais de nos jours plusieurs correcteurs existent pour réduire ce coefficient d'aberration sphérique.

- *Aberration chromatique :*

Ce type d'aberration est lié à la dispersion énergétique des électrons qui entrent dans les lentilles et à la diffusion inélastique des électrons à partir de l'échantillon. Dans ce cas l'élargissement d'un point dans l'image dû à l'aberration chromatique, est donné par la formule suivante [15]:

$$r_{chr} = C_c \frac{\Delta E}{E_0} \beta$$

où C_c est le coefficient d'aberration chromatique, ΔE la perte d'énergie des électrons, E_0 l'énergie initiale du faisceau d'électron et β l'angle de collection de la lentille.

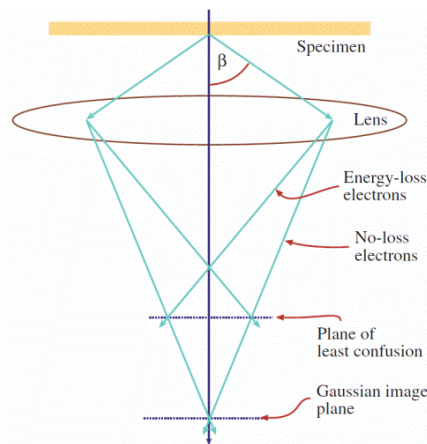


Figure 2.5 : Aberration chromatique d'une lentille [15].

Ce type d'aberration peut être corrigé en installant un monochromateur électrostatique juste après le canon à électrons et minimisé en travaillant avec des échantillons assez minces pour réduire la diffusion inélastique.

- *Astigmatisme :*

Ce type d'aberration est lié aux lentilles électromagnétiques qui ne possèdent pas une symétrie de révolution parfaite. L'image d'un point n'est plus circulaire mais elliptique. Ce défaut est corrigé à l'aide de stigmatiseurs qui introduisent un champ magnétique de compensation.

2.2.3 Les détecteurs des électrons

La visualisation des électrons dans un microscope électronique est possible en utilisant des détecteurs spécifiques. Ces derniers transforment les électrons en un courant électrique. On peut distinguer deux types de détecteurs : le détecteur semi-conducteur et le système scintillateur-photomultiplicateur.

Le détecteur semi-conducteur est généralement une jonction p-n à base de silicium. En effet, lorsque le faisceau d'électrons interagit avec la surface de ce détecteur, il en résulte une excitation des électrons de la bande de valence qui vont passer à la bande de conduction, conduisant à la formation de paires électrons-trous. En appliquant un champ électrique, il est possible de séparer les électrons des trous. Cela va avoir pour conséquence la création d'un courant.

Le scintillateur émet des photons suite à son interaction avec le faisceau d'électrons. Ce scintillateur est couplé à une photocathode qui va convertir ces photons en électrons. Ceux-ci sont ensuite amplifiés par un photomultiplicateur afin de donner un signal électrique.

Les électrons peuvent aussi être visualisés à l'aide des caméras **CCD (Charge Coupled Device)**, ces types de caméra permettent également l'enregistrement des événements dynamique qui se produisent *in-situ*. Ces caméras sont constituées d'un scintillateur couplé à une matrice d'éléments semi-conducteurs.

2.2.4 Microscopes utilisés

Nos études expérimentales ont été menées principalement à l'aide d'un microscope électronique à transmission de type **Jeol 2100F**. Quelques expériences ont été menées dans un microscope de type **Jeol 2100**. Ces deux microscopes fonctionnant à 200 kV sont équipés des pièces polaires HR ayant une aberration de sphéricité de 1 mm conduisant à une résolution ponctuelle de 0.23 nm.

Le **Jeol 2100F** dispose d'un canon à émission de champ FEG Schottky opérant tandis que le **Jeol 2100** dispose d'un canon thermoïonique avec un cristal LaB₆. Ces deux microscopes possèdent des détecteurs EDX. Le microscope **JEOL 2100F** est dédié au mode balayage étant donné qu'il est équipé d'un correcteur d'aberration sphérique au niveau de la sonde, pouvant ainsi atteindre une résolution de 1.1 Å. Il est aussi équipé d'un spectromètre EELS post-colonne d'une résolution de 0.7 eV, permettant ainsi des analyses chimiques à l'échelle atomique.

2.3 Interactions électron-matière

Lors de l'interaction des électrons du faisceau incident avec l'échantillon il en résulte différents signaux comme illustrés dans la figure 2.6. Les deux types d'interaction lors de la traversée des électrons l'échantillon sont élastiques et inélastiques. Les électrons diffusés élastiquement permettent de donner des informations géométriques sur l'objet soit par diffraction soit par simple imagerie. Quant aux électrons diffusés inélastiquement, ils peuvent nous fournir des informations chimiques de la région irradiée.

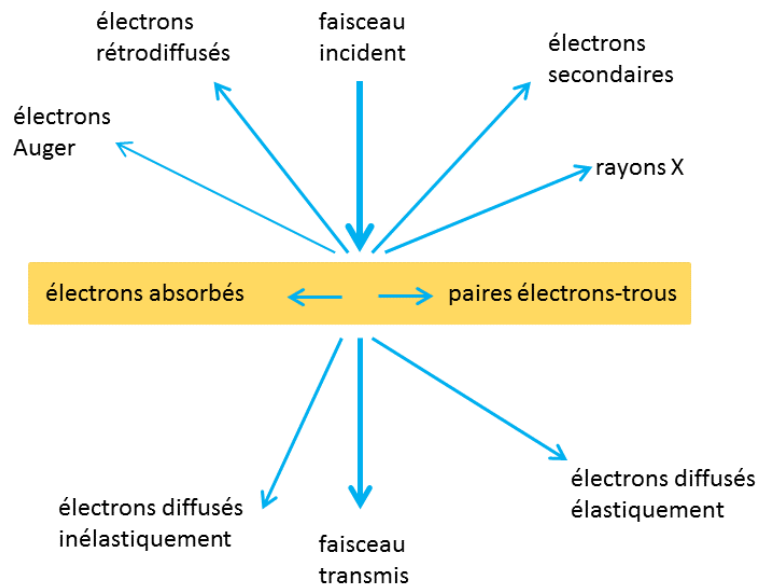


Figure 2.6 : Schéma des interactions des électrons avec l'échantillon mince.

- *Diffusion élastique*

La diffusion élastique résulte de l'interaction coulombienne des électrons avec le noyau des atomes de l'échantillon. L'électron étant beaucoup plus léger que le noyau, le transfert d'énergie est négligeable. On peut ainsi considérer, du fait de ces interactions, que les électrons vont être diffusés à grand angle avec la même énergie que l'électron incident.

Les électrons qui passent à travers une section transverse d'aire $d\sigma$ dans le faisceau incident vont être diffusés selon un angle solide $d\Omega$. Le rapport $d\sigma/d\Omega$ représente la section efficace différentielle de Rutherford qui dépend de l'angle de diffusion θ . Le facteur de diffusion atomique est relié à la section efficace différentielle comme suit [15]:

$$|f_e(\theta)|^2 = \frac{d\sigma_e(\theta)}{d\Omega}$$

$|f_e(\theta)|^2$ est proportionnel à l'intensité de diffusion à partir d'un atome isolé. Le facteur de diffusion atomique $f_e(\theta)$ peut s'écrire comme suit [15]:

$$f_e(\theta) = \frac{(1 + \frac{E}{E_0})}{8\pi^2 a_0} \left(\frac{\lambda}{\sin \frac{\theta}{2}} \right)^2 (Z - f_x)$$

où a_0 est le rayon de Bohr et Z le nombre atomique de l'atome diffusé, E_0 l'énergie au repos de l'électron. Pour n'importe quelle valeur de θ , $f_e(\theta)$ augmente avec Z .

- *Diffusion inélastique*

La diffusion inélastique résulte de l'interaction coulombienne des électrons avec les électrons des atomes de l'échantillon. Cette interaction entraîne une perte de l'énergie des électrons incidents. Ce type d'interaction est notamment employé dans les analyses chimiques des échantillons². L'expression de la section efficace différentielle liée à la diffusion inélastique est développée dans [14,101] et peut s'écrire comme suit :

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{\lambda^4(1 + \frac{E}{E_0})^2}{4\pi^4 a_0^2} \frac{Z [1 - \frac{1}{(1 + (\frac{\theta}{\theta_0})^2)^2}]}{(\theta^2 + \theta_E^2)^2}$$

où θ_0 l'angle caractéristique de la diffusion élastique ($\theta_0 = \frac{\lambda Z^{\frac{1}{3}}}{2\pi a_0}$) et θ_E l'angle caractéristique de la diffusion inélastique ($\theta_E = \frac{\Delta E}{mv^2}$).

Pour un grand angle de diffusion $\theta \gg \theta_0$ et $\gg \theta_E$, le rapport $\frac{d\sigma_i/d\Omega}{d\sigma_e/d\Omega} = \frac{1}{Z}$ dépend uniquement du nombre atomique Z, tandis que à un faible angle de diffusion θ , $d\sigma_i/d\Omega > d\sigma_e/d\Omega$ pour tout éléments chimiques.

2.4 Les différentes techniques de microscopie

2.4.1 Microscopie électronique en transmission conventionnelle

Dans la microscopie conventionnelle il existe deux modes de fonctionnement : le mode image et le mode diffraction comme le montre la figure 2.7. La lentille projecteur projette sur l'écran d'observation le contenu du plan image de la lentille objectif (mode image) ou son plan focal (mode diffraction).

² cf. section 2.4.4

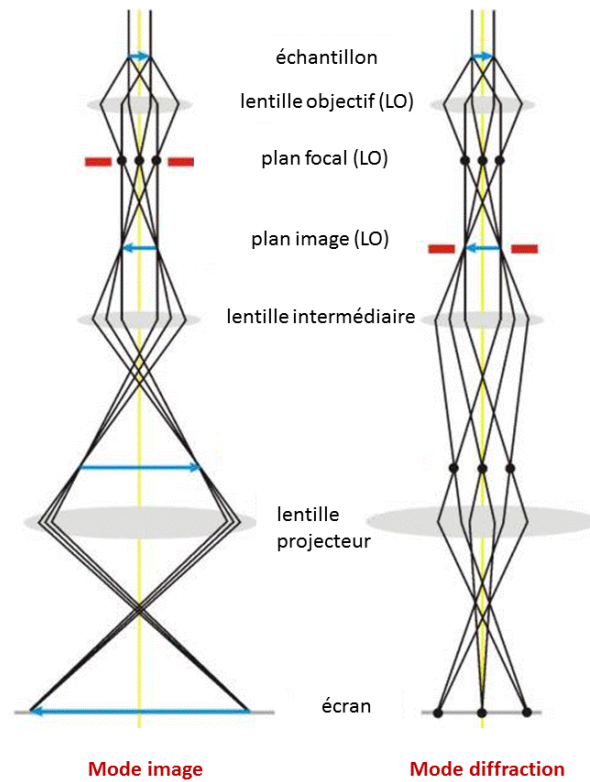


Figure 2.7 : Les deux modes de fonctionnement du MET: mode image et mode diffraction [102].

Les deux principaux modes d'imagerie en microscopie conventionnelle sont les modes champ clair et champ sombre (Figure 2.8). Le contraste dans les images observées dans ces deux modes, est lié au phénomène de diffraction. En effet, en plaçant un diaphragme objectif dans le plan focal image de la lentille objectif autour d'une tâche dans le cliché de diffraction, on obtient soit des images champ clair soit des images champ sombre.

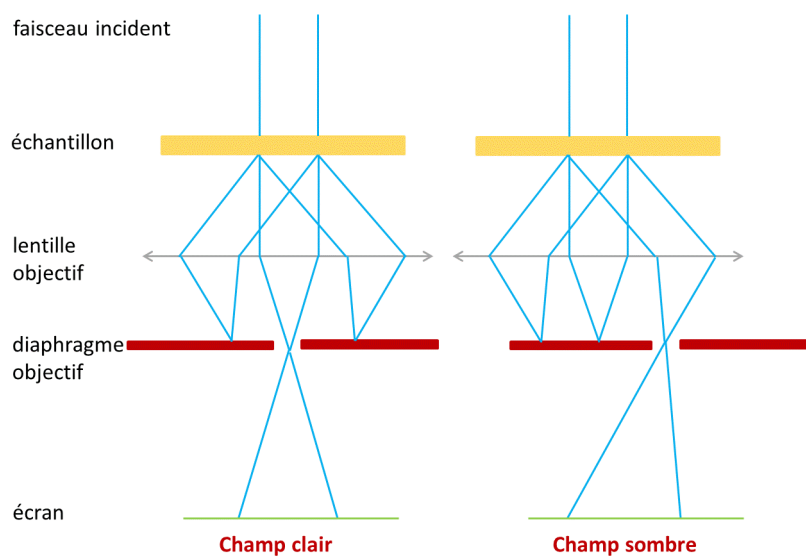


Figure 2.8 : Les deux modes d'imagerie : mode champ clair et mode champ sombre.

Dans le cas où le diaphragme sélectionne le faisceau transmis et occulte tous les faisceaux diffractés, nous obtenons une image champ clair dans laquelle les zones de l'échantillon qui ne diffractent pas, apparaissent claires et celles qui diffractent apparaissent sombre.

De façon similaire, dans le cas où le diaphragme occulte le faisceau transmis et sélectionne un faisceau diffracté, nous obtenons une image champ sombre dans laquelle seules les zones qui diffractent, selon la famille de plan sélectionnée, apparaissent claires.

2.4.2 Microscopie électronique en transmission à haute résolution

Contrairement au principe du mode conventionnel où l'image est construite en sélectionnant une seule onde à la sortie de l'échantillon (contraste d'amplitude), le principe du mode haute résolution est de réaliser une image d'interférence entre toutes les ondes issues de l'échantillon. On parle dans ce cas du contraste de phase. En effet, à l'aide du diaphragme objectif on sélectionne plusieurs faisceaux diffractés et non un seul. Le contraste de phase est lié aux différentes phases à la sortie de l'échantillon et il peut être accentué en éliminant la contribution des ondes ayant des fréquences spatiales qui ne peuvent pas être résolues par le microscope.

- *Formation de l'image HRTEM*

On considère l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon qui se traduit par une modification de la fonction d'onde d'entrée des électrons avec le potentiel $V(r)$ des atomes de l'échantillon. Cette fonction d'onde vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - eV(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (2.1)$$

où E , e et m sont respectivement l'énergie, la charge et la masse des électrons.

Dans le microscope électronique, l'énergie cinétique des électrons incidents est beaucoup plus importante que celle qu'ils peuvent gagner ou perdre lors de la traversée de l'échantillon. De ce fait, on peut appliquer l'approximation des hautes énergies qui consiste à considérer que le déplacement des électrons suivant la direction z est prédominant et que les modifications du mouvement des électrons dues à l'échantillon sont minimales. La fonction d'onde est ainsi écrite comme le produit d'une onde plane se propageant suivant la direction z et une fonction $\psi(x, y, z)$ variant peu avec la position z .

$$\psi(x, y, z) = \exp\left(\frac{2\pi iz}{\lambda}\right) \psi(x, y, z) \quad (2.2)$$

L'équation (2.1) devient donc :

$$\left[\nabla_{xy}^2 + \frac{4\pi i}{\lambda} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{2meV(x,y,z)}{\hbar} \right] \psi(x, y, z) = 0 \quad (2.3)$$

où $\nabla_{xy}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$.

Le terme $\frac{2meV(x,y,z)}{\hbar}$ engendre un déphasage de la fonction d'onde tandis que l'opérateur ∇_{xy}^2 est responsable de sa propagation. En microscopie électronique à transmission, afin de résoudre l'équation (2.3) il y a deux approches possibles : soit une approche de mécanique quantique qui fait intervenir les ondes de Bloch, soit une approche optique, celle du multicouche. Nous avons eu recours pour l'interprétation de nos résultats à la simulation des images de microscopie à l'aide d'un logiciel (ems : electron microscopy simulator) en se basant sur l'approche multicouche. Cette théorie va être expliquée ultérieurement dans le manuscrit.

2.4.3 Mode balayage (STEM)

Contrairement au mode TEM où la surface imagée est irradiée avec un faisceau d'électrons parallèle, dans le mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) le faisceau est focalisé en une sonde de quelques angströms. Cette dernière va balayer la surface d'intérêt de l'échantillon point par point. Des détecteurs spécifiques vont acquérir les électrons transmis ou diffusés à un certain angle et former ainsi simultanément des images champ clair et champ sombre. La figure 2.9 illustre les trois types de détecteurs utilisés en mode STEM.

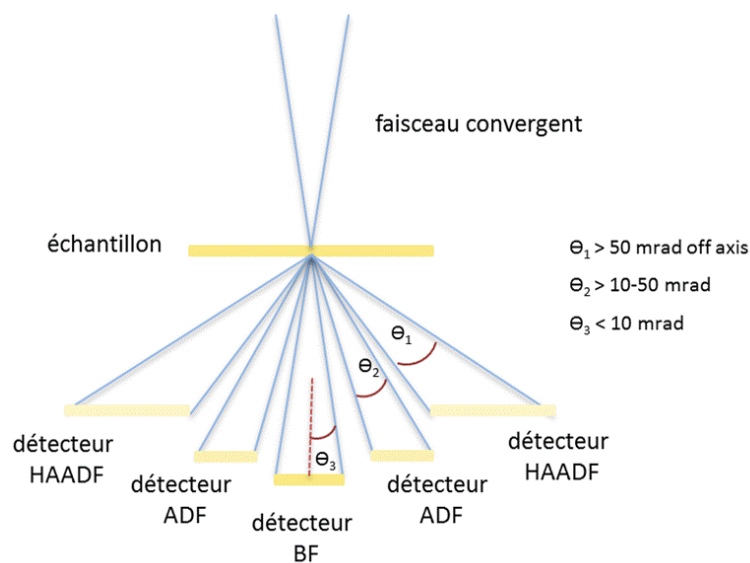


Figure 2.9 : Schéma des différents détecteurs utilisés en mode STEM.

Le détecteur champ clair (BF : bright field) est un disque centré sur l'axe optique. Ce détecteur collecte les électrons transmis et diffusés à très faible angle. Le détecteur champ sombre (ADF : annular dark field) est un anneau centré sur l'axe optique. Ce détecteur collecte les électrons diffusés à plus ou moins grand angle en excluant le faisceau transmis. Afin d'éliminer le contraste de Bragg (contraste de diffraction) dans les images, il faut augmenter l'angle de collection : on parle de détecteur annulaire champ sombre à grand angle (HAADF : high angle annular dark field). Ce détecteur collecte les électrons diffusés élastiquement résultant de l'interaction avec le noyau des atomes de l'échantillon.

L'intensité du signal recueillie par le détecteur HAADF est proportionnelle au numéro atomique des atomes (Z) qui ont interagi avec le faisceau d'électrons selon la relation suivante : $I_{HAADF} \sim Z^{1.7}$.

Les images données par ce type de détecteur sont des images incohérentes, tandis que celles données par le détecteur BF sont dues à la fois aux signaux cohérents et incohérents.

Dans le mode STEM la résolution spatiale est limitée par la taille de la sonde et par les aberrations sphériques des différentes lentilles.

2.4.4 Analyses chimiques

La microscopie électronique à transmission ne permet pas seulement de faire de l'imagerie haute résolution mais également de faire la microanalyse. Il existe deux techniques d'analyses qui reposent sur l'interaction des électrons avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon : La dispersion en énergie des rayons X (EDX) et la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS).

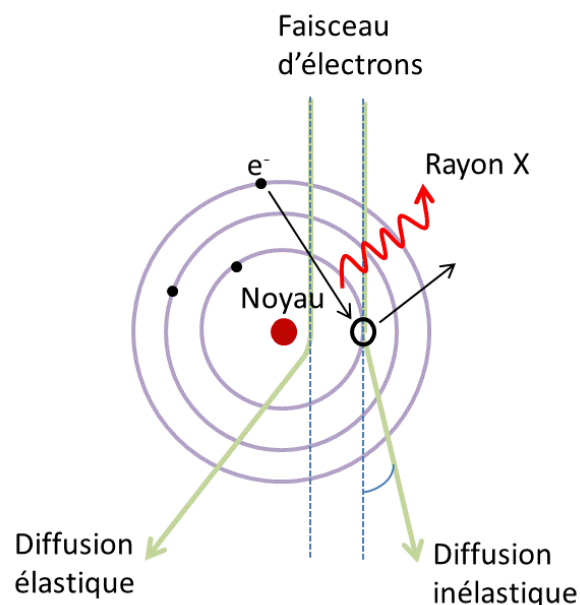


Figure 2.10 : Schéma illustrant l'interaction du faisceau d'électrons avec un atome.

- *La dispersion en énergie des rayons X :*

Lors de l'interaction du faisceau d'électrons avec les atomes de l'échantillon, il résulte une excitation de ces derniers. Les électrons du faisceau incident peuvent arracher un électron du cœur de l'atome de l'échantillon. En effet, ils possèdent une énergie bien supérieure à l'énergie de liaison reliant cet électron sur un niveau de cœur (n) au noyau atomique. Ceci va engendrer un trou qui va ensuite être comblé par un autre électron initialement dans un niveau d'énergie supérieure (n'). Ce processus est accompagné d'une émission de photon X d'énergie égale à la différence des deux niveaux d'énergie des couches correspondantes : $E_{RX} = E_{n'} - E_n$. C'est le principe de la dispersion en énergie des rayons X

qui consiste à détecter, à l'aide d'une diode semi-conductrice, les photons X émis par la zone de l'échantillon irradiée et mesurer ainsi le courant résultant des paires électrons-trous. Chaque raie dans le spectre enregistré correspond à un élément chimique particulier comme le montre la figure 2.11.

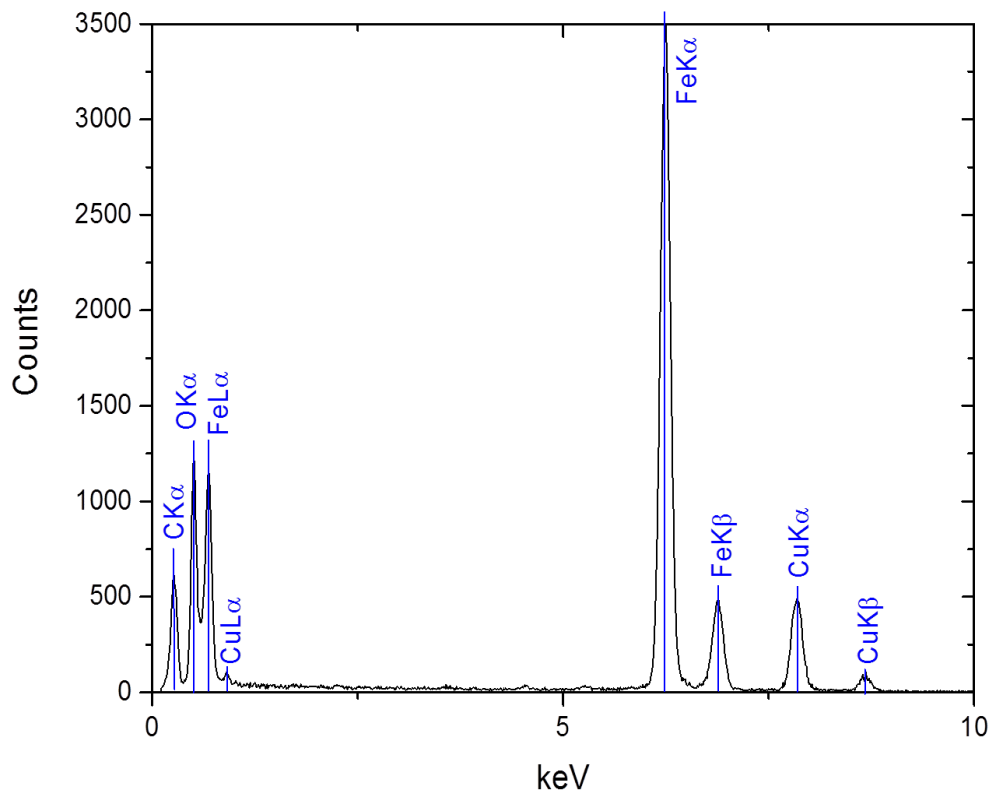


Figure 2.11 : Spectre EDX expérimentale d'un échantillon contenant des nanoparticules de Fe sur une membrane de carbone amorphe supportée par une grille de Cu.

- *La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons :*

La spectroscopie de pertes d'énergie consiste à détecter les électrons transmis, à mesurer les pertes d'énergie que subissent ces derniers lors de la traversée de l'échantillon et à les disperser à l'aide d'un prisme magnétique. Le spectre de perte d'énergie est constitué de trois zones comme montré dans la Figure 2.12 :

- ✓ Un pic intense à 0 eV: c'est le pic à perte nulle (zero loss). Ce pic provient des électrons qui ont été diffusés élastiquement. La largeur à mi-hauteur de ce pic permet d'identifier la résolution énergétique du spectromètre.

- ✓ Une zone de "pertes proches" pour les énergies compris entre 0 et 50 eV. Ces pertes sont liées aux transitions inter-bande (transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction) ainsi qu'aux résonances plasmons. Le rapport de l'intensité du pic plasmon par celui de la perte nulle donne une estimation de l'épaisseur de notre échantillon.

- ✓ Une zone de "pertes lointaines" pour les énergies supérieures à 50 eV. Elle représente les pertes d'énergies correspondant à l'excitation des électrons des couches internes vers la bande de conduction. Ce processus implique que l'électron reçoit une énergie supérieure à celle de l'énergie

critique d'ionisation. Les énergies de ces seuils d'absorption sont caractéristiques des éléments chimiques de la région analysée.

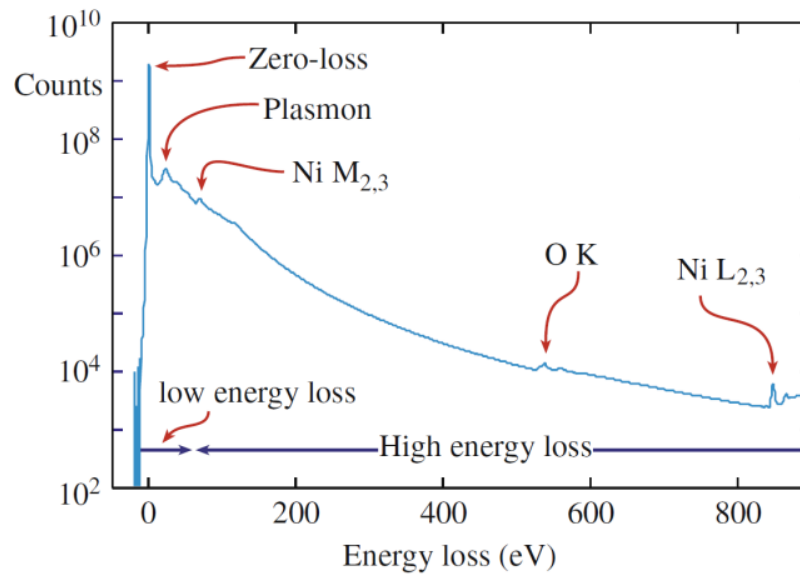


Figure 2.12 : Spectre EELS illustrant les trois zones [15].

Comme les intensités des seuils d'absorption sont liées aux concentrations des éléments chimiques, la technique EELS nous permet d'obtenir également une quantification des différents éléments. L'intensité caractéristique d'un élément chimique dans un spectre EELS n'est autre que la différence entre l'intensité mesurée et celle du fond continu non caractéristique. Pour des mesures quantitatives, il faut tout d'abord soustraire le fond continu. La soustraction de ce fond est modélisée par une loi de puissance AE^{-r} qui sera extrapolée sous le seuil, où A et r sont deux paramètres définis lors de l'ajustement du fond sur le spectre expérimental. Si on considère des ionisations simples, l'intensité d'un seuil s'écrit comme suit :

$$I_K = N\sigma_K I_{incident}$$

où N est le nombre d'atomes par unité de surface de l'échantillon d'épaisseur t qui contribue au seuil K et σ_K la section efficace. De ce fait on peut mesurer N par simple mesure de l'intensité du seuil au-dessus du fond du spectre expérimental et le diviser par le produit de l'intensité incidente totale et de la section efficace. On peut étendre cette expression pour un spectre ayant deux pics correspondants à deux éléments différents A et B et on aura :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_K^A \sigma_K^B}{I_K^B \sigma_K^A}$$

Ces intensités et sections efficaces dépendent de la fenêtre d'intégration d'énergie Δ choisie sur le seuil ainsi que de l'angle de collection β . En effet, l'extraction du fond qui se fait à l'aide de la fonction introduite précédemment, est difficilement optimisable sur l'ensemble du spectre. Le signal diffusé n'est pas collecté sur un angle solide de 4π mais limité à un angle de collection β sélectionné par le diaphragme. L'équation devient donc :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_K^A(\beta, \Delta) \sigma_K^B(\beta, \Delta)}{I_K^B(\beta, \Delta) \sigma_K^A(\beta, \Delta)}$$

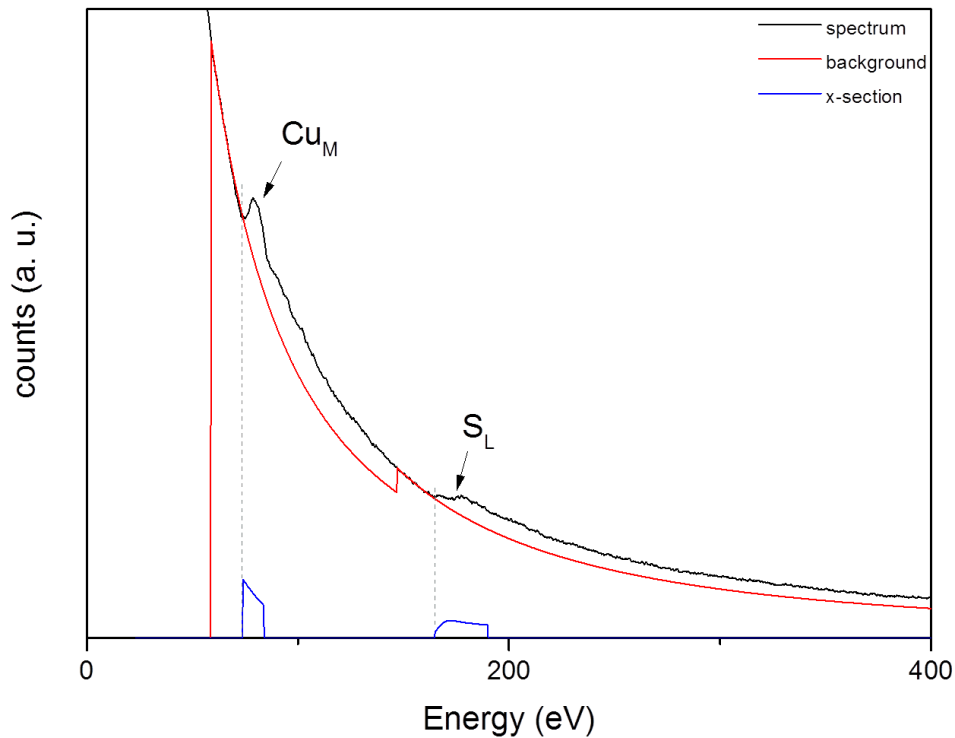


Figure 2.13 : Extraction du fond continu d'un spectre expérimental d'une structure de sulfure de cuivre.

La figure 2.13 illustre l'extraction du fond continu sur un spectre expérimental.

La spectroscopie de pertes d'énergie peut se faire dans deux modes différents : soit dans le mode TEM parallèle soit dans le mode STEM convergent. Avec ce dernier, il est possible d'obtenir un spectre EELS correspondant à une zone définie par la taille de la sonde électronique. On peut également enregistrer un ensemble de spectres de pertes d'énergie au cours du déplacement de la sonde le long d'une ligne ou une image ; on parle du mode spectre-ligne ou spectre-image.

2.5 Microscopie électronique *in-situ*

De nos jours il est possible de réaliser des expériences à l'intérieur du microscope, ces expériences ont le nom d'expérience *in-situ*.

Certaines expériences *in-situ* consistent à observer les transformations structurales de l'échantillon sous l'effet de l'irradiation par le faisceau d'électrons. Certaines nécessitent des porte-objets spécifiques à certaines manipulations, comme des expériences à haute ou basse température, sous atmosphère de gaz, sous contrainte, avec pointe de contact.

Dans ce qui suit nous allons introduire les techniques utilisées dans nos expériences, notamment l'effet d'irradiation et du chauffage de l'échantillon.

2.5.1 Irradiation :

Dans un microscope électronique à transmission, l'échantillon est exposé à une irradiation avec un faisceau d'électrons ayant une énergie donnée par l'accélération du canon (typiquement 100-300 keV). L'énergie de ces électrons est suffisante pour permettre aux atomes légers de se déplacer au sein de l'échantillon et ainsi créer des transformations structurales. L'irradiation à l'aide d'un faisceau convergent permet de créer des défauts sur des échelles très petites (échelle de la sonde). Ce type d'expériences *in-situ* dans le MET présente des avantages : ces transformations sont créées et imagées à l'aide du même faisceau d'électrons et peuvent être étudiées en temps réel avec une résolution atomique [103].

On peut citer l'excitation électronique, la rupture des liaisons et le déplacement atomique comme étant les effets d'irradiation les plus importants. L'importance de ces effets est reflétée par la section efficace σ (qui est donnée en unité de barn ; 1 barn = 10^{-28} m²).

Dans le cas des isolants, l'excitation électronique est considérable. En effet, l'ionisation et la rupture des liaisons présentent les principaux endommagements pour l'échantillon. Dans le cas des métaux et en raison de la présence d'électron de conduction, l'effet d'excitation est négligeable et l'irradiation provoque surtout des déplacements atomiques.

Généralement en augmentant la tension d'accélération des électrons le déplacement atomique devient plus important tandis que l'excitation électronique devient négligeable.

- *Excitation électronique :*

La diffusion des électrons incidents par l'échantillon mène à plusieurs types d'excitations. On peut citer l'ionisation, la rupture des liaisons, l'excitation des électrons à des niveaux supérieurs, la génération de paires électrons-trous, l'émission d'électrons secondaires, ainsi que les plasmons. Chacun de ces mécanismes est caractérisé par sa section efficace respective. Dans la plupart des matériaux, ce sont les plasmons qui possèdent la plus grande section efficace. Les plasmons représentent des oscillations collectives dans l'échantillon, cette vibration se traduit généralement par un dégagement de chaleur.

L'ionisation dans le cas des isolants peut être visible dans les images de microscopie puisqu'elle conduit à une rupture des liaisons suivie d'une reconstruction de la maille. Dans le cas des métaux, l'ionisation est suivie par une recombinaison immédiate laissant ainsi la structure inchangée.

- *Déplacement atomique :*

Un déplacement atomique résulte de la collision des électrons avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces déplacements entraînent une transformation structurale des métaux sous irradiation. Cet effet est dominant dans le cas des électrons à haute énergie.

Le schéma de la diffusion d'un électron, après sa collision avec un noyau, est présenté dans la figure 2.14. L'énergie T transférée au noyau dépend de l'angle de diffusion θ :

$$T(\theta) = T_{\max} \cos^2\theta,$$

où T_{\max} représente l'énergie maximale transférée, produite lors d'un choc tangentiel à $\theta = 0$. En appliquant la règle de conservation d'énergie, on aura une expression de l'énergie transférée maximale T_{\max} en fonction de l'énergie de l'électron E :

$$T_{\max} = \frac{2E(E + 2m_e c^2)}{Mc^2},$$

où m_e est la masse de l'électron, M la masse du noyau, et c la vitesse de la lumière.

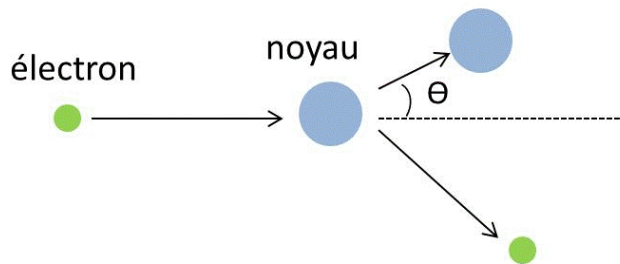


Figure 2.14 : Diffusion d'un électron après la collision avec un noyau.

Dans le cas où l'énergie transmise est supérieure au seuil de déplacement $E_d \cong 10-30$ eV, le noyau peut se déplacer de sa position dans le cristal à un site interstitiel. Si l'énergie de l'électron dépasse deux fois le seuil de déplacement, un atome déplacé peut déplacer un autre atome par le même principe. On parle dans ce cas de cascade de déplacements.

- *Défauts créés sous irradiation :*

Comme décrit précédemment, l'effet d'irradiation peut aussi créer des défauts dans le réseau cristallin comme des lacunes ou des interstitiels. Ces lacunes en excès par rapport à l'équilibre thermodynamique, peuvent accélérer la diffusion.

Le phénomène de diffusion est influencé par la température et suit généralement la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),$$

où D_0 est un facteur pré-exponentiel, E_a représente l'énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann et T la température. En augmentant la température, les lacunes et les interstitiels deviennent mobiles et peuvent ainsi migrer, tandis que les agglomérations de lacunes restent immobiles. En effet, pour le graphite par exemple, une mono lacune a une énergie de migration dans le plan ab de 1.0-1.6 eV [104,105] et est beaucoup plus mobile que la double lacune qui présente une énergie de migration de 7 eV [105].

Dans la plupart des matériaux, les interstitiels sont plus mobiles que les lacunes qui requièrent un réarrangement du réseau. En effet, ce processus de réarrangement de lacunes implique la rupture de plusieurs liaisons covalentes. Les migrations d'interstitiels et de lacunes sont généralement anisotropes en raison de la symétrie particulière du cristal.

- *Contamination sous irradiation :*

L'irradiation avec le faisceau d'électrons peut également créer une contamination sur la surface de l'échantillon. Cette contamination est le résultat d'une polymérisation des hydrocarbures présents sur la surface irradiée. Ces hydrocarbures proviennent généralement des huiles présentes dans les systèmes de pompage, des graisses appliquées sur les anneaux des porte-objets ou des couches adsorbées sur la surface lors des préparations des échantillons.

Il existe trois formes de contamination, suivant la taille du faisceau comme montré dans la figure 2.15 [14].

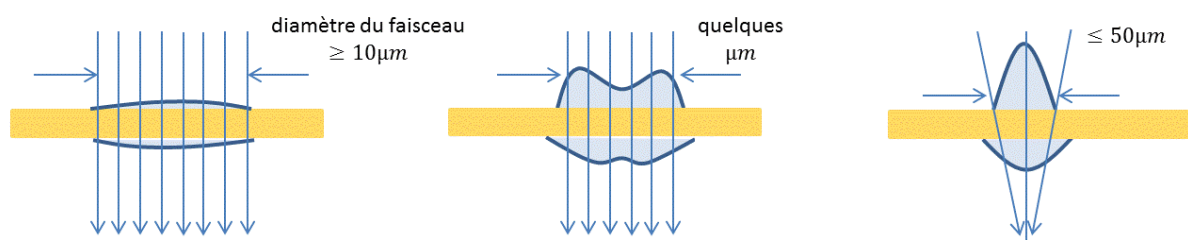


Figure 2.15 : Différentes formes de contamination créées par différentes tailles du faisceau.

- ✓ Une couche de contamination engendrée par une irradiation uniforme sur une large surface de l'échantillon.
- ✓ Une contamination sous forme d'un anneau engendrée par une irradiation d'une petite surface avec un faisceau uniforme. Cette forme de contamination est liée aux hydrocarbures polymérisés qui ne peuvent pas diffuser au centre de la région irradiée puisqu'ils sont réticulés quand ils sont traversés par le faisceau d'électrons.
- ✓ Une contamination en forme de cônes engendrée par une irradiation avec un faisceau focalisé.

Afin d'éliminer ces contaminations il est souvent recommandé de chauffer l'échantillon sous vide, ou de le traiter dans le plasma avant de l'introduire dans le microscope. Le chauffage *in-situ* jusqu'à 200-300°C entraîne une désorption des hydrocarbures et une diminution de la contamination.

2.5.2 Chauffage :

Afin de pouvoir observer et étudier les réactions chimiques, les transitions de phase ainsi que les nucléations et les croissances en temps réel et à une échelle atomique, l'utilisation d'un porte-objet chauffant est nécessaire (figure 2.16). Ce porte-objet nous permet de contrôler la température de nos échantillons, qui peut atteindre 1000°C. Le chauffage se fait par effet joule et la température est mesurée par un thermocouple placé dans le système du porte-objet. Lors des expériences à des températures supérieures à 500°C, un système de refroidissement par un circuit d'eau doit être branché.

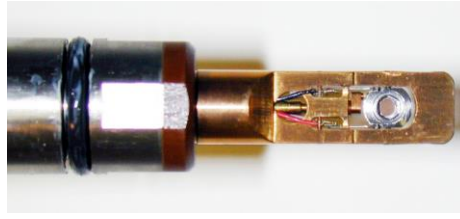


Figure 2.16 : Image du porte objet chauffant.

A basse température et en absence d'une grande agglomération de défauts, les lacunes et les interstitiels créés par l'irradiation vont rester immobiles. Cependant, lorsque la température de l'échantillon est suffisamment élevée ces défauts vont se reconstruire.

2.6 Simulation des images de microscopie électronique

La résolution des images de microscopie est limitée par les aberrations des lentilles du microscope et par l'effet de diffusion multiple des électrons lors du passage par l'échantillon. Même si l'échantillon est assez mince, les électrons vont interagir fortement avec ce dernier et vont être diffusés plus d'une fois. Cette diffusion multiple peut influencer l'image captée qui peut présenter des différences avec la structure réelle de l'échantillon.

L'objectif de la simulation des images de microscopie est d'apporter une meilleure interprétation des images expérimentales et de pouvoir séparer ce qui est dû à l'échantillon de ce qui est dû à l'instrument. La simulation permet également de confronter des hypothèses de structure compatible aux résultats expérimentaux.

Il existe principalement deux moyens pour calculer les images de microscopie électronique à transmission: la méthode d'onde de Bloch et la méthode multicouche. Dans ce qui suit nous allons expliquer uniquement la méthode multicouche qui est celle que nous avons employée.

- *La méthode multicouche :*

Le principe de la méthode multicouche consiste à découper le cristal en fines tranches (connues sous le nom de "slice"), normales à la direction de la propagation des électrons comme illustré dans la figure 2.17a. Dans cette méthode, l'effet de chaque tranche représentant un potentiel projeté sur le faisceau d'électrons, est considéré séparément. De ce fait, on commence par calculer l'effet du potentiel projeté de la première tranche sur l'onde incidente. L'onde ainsi générée est ensuite propagée dans le vide jusqu'à ce qu'elle rencontre la tranche suivante. Ce processus va être répété pour toutes les tranches. Cette méthode permet d'étudier séparément l'effet de diffusion et l'effet de propagation en les appliquant successivement.

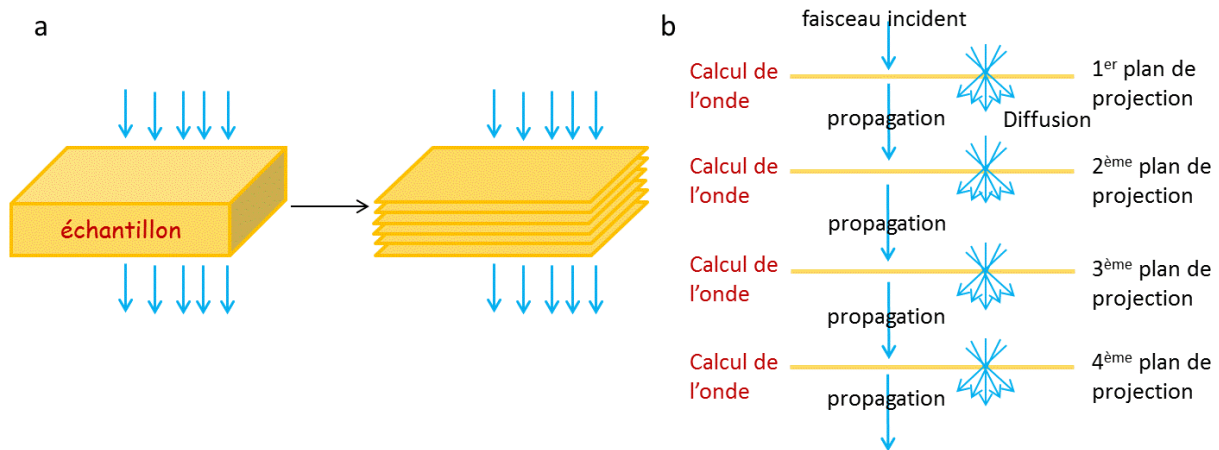


Figure 2.17 : Schéma de la méthode multicouche.

Dans ces simulations on négligera les effets d'absorption car l'épaisseur de ces tranches est faible. On peut traiter chaque tranche comme étant un objet de phase, qui va modifier la phase des ondes incidentes et non pas son amplitude. L'expression du déphasage $d\varphi$ que subissent les électrons du faisceau incident traversant une épaisseur dz est la suivante :

$$d\varphi = 2\pi \left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda} \right) dz$$

avec λ la longueur d'onde de l'électron dans le vide ($\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0E}}$) et λ' celle correspondant à l'électron dans le potentiel V ($\lambda' = \frac{h}{\sqrt{2m_0(E+V(x,y,z))}}$).

Le déphasage global sur les différentes tranches de l'échantillon est donné par la formule suivante :

$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda E} V_p = \sigma V_p$$

avec V_p le potentiel projeté de tout l'échantillon ($V_p = \int_z^{z+\Delta z} V(x,y,z) dz$) et σ connue comme étant une constante d'interaction.

La fonction d'onde à la sortie de l'échantillon devient :

$$\psi_s(x,y) = \psi_0(x,y) \exp(-i\varphi) = \psi_0(x,y) \exp(-i\sigma V_p)$$

Les données à introduire afin de faire la simulation sont généralement:

- *Les paramètres de l'échantillon* : les coordonnées des atomes qui constituent la structure étudiée ainsi que son épaisseur
- *Les paramètres de l'objectif* : focus, coefficient d'aberration, etc.
- *L'orientation du cristal*

Chapitre 3

Préparation des échantillons

Sommaire

3.1 Préparation des échantillons utilisés pour la croissance de silice bidimensionnelle.....	47
3.2 Préparation des échantillons de graphène.....	48
3.3 Chauffage des échantillons de graphène sous vide.....	49

3.1 Préparation des échantillons utilisés pour la croissance de silice bidimensionnelle

Nos expériences sont menées in-situ dans un microscope électronique à transmission. Les échantillons sont des grilles de microscopie standard.

L'échantillon utilisé dans les expériences décrites dans la première partie du chapitre 4, ayant permis l'observation de la croissance de la structure bidimensionnelle du SiO_2 , sont des grilles commerciales contenant initialement des membranes de SiO amorphe d'une épaisseur d'environ 10 nm.

Dans une première étape, cet échantillon est chauffé dans un four sous air à 350°C pendant 5 minutes afin d'oxyder la membrane et d'éliminer tous les résidus de carbone.

Dans une deuxième étape, une couche mince métallique d'une épaisseur de 5 nm est déposée en utilisant un pulvérisateur cathodique. Cette étape est réalisée au sein de laboratoire par les personnels compétents.

Le principe de fonctionnement du pulvérisateur cathodique est schématisé dans la figure 3.1. Des atomes sont éjectés de la cible suite à son bombardement ionique. Les ions se forment sous l'effet d'une différence de potentiel appliquée entre la cible et le substrat et de l'interaction des électrons avec les atomes d'argon. Les métaux utilisés dans les dépôts sont Fe, Co et Ru.

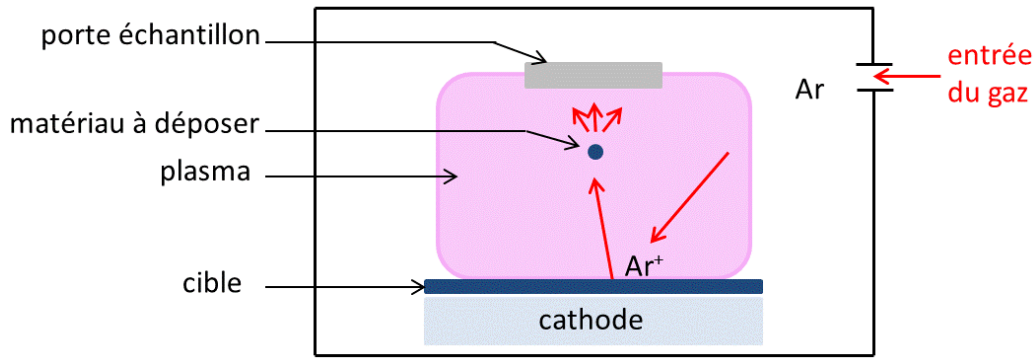


Figure 3.1 : Schéma du fonctionnement du pulvérisateur cathodique.

Cette méthode de préparation permet d'obtenir un film métallique de 5 nm d'épaisseur suspendue sur une membrane de SiO_2 .



Figure 3.2 : Schéma de l'échantillon.

3.2 Préparation des échantillons de graphène

Les échantillons utilisés dans les expériences, dont les résultats vont être présentés dans le chapitre 5, sont des échantillons de graphène sur lesquels un film métallique a été déposé. La méthode utilisée pour la préparation du graphène est l'exfoliation mécanique. Cette méthode est celle utilisée par le groupe d'André Geim et Konstantin Novoselov [5]. Elle consiste à séparer successivement les couches de graphène à partir du graphite naturel à l'aide d'un ruban adhésif comme illustré dans la figure 3.3.

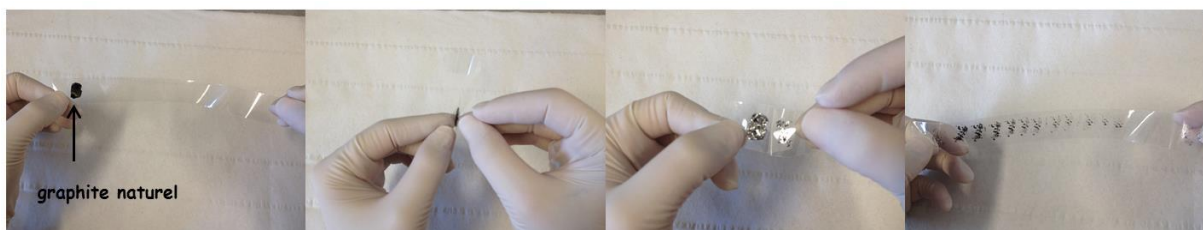


Figure 3.3 : Processus d'exfoliation mécanique du graphite naturel par un ruban adhésif.

Dans un premier temps, un morceau de graphite naturel est apposé sur un ruban adhésif puis on réalise l'exfoliation à l'aide de ce dernier. Cette procédure est ensuite répétée une dizaine de fois jusqu'à l'obtention d'une couche assez fine et plus ou moins transparente à la lumière.

On découpe la partie du ruban adhésif sur laquelle se situe cette couche mince de graphite, puis celle-ci est plongée dans quelques millilitres d'acétone. L'adhésif va ainsi se dissoudre et on obtient une solution d'acétone contenant quelques fragments de graphite mince. À l'aide d'une pipette, quelques gouttes de cette solution sont déposées sur une grille de microscopie.

À la fin de cette préparation, nous avons une grille de microscopie contenant quelques régions de graphite mince et quelques couches de graphène. Il faut noter que cette technique ne nous permet généralement pas de produire une couche uniforme de graphène et de contrôler son épaisseur. La figure 3.4 représente une image MET de graphène préparé par exfoliation.

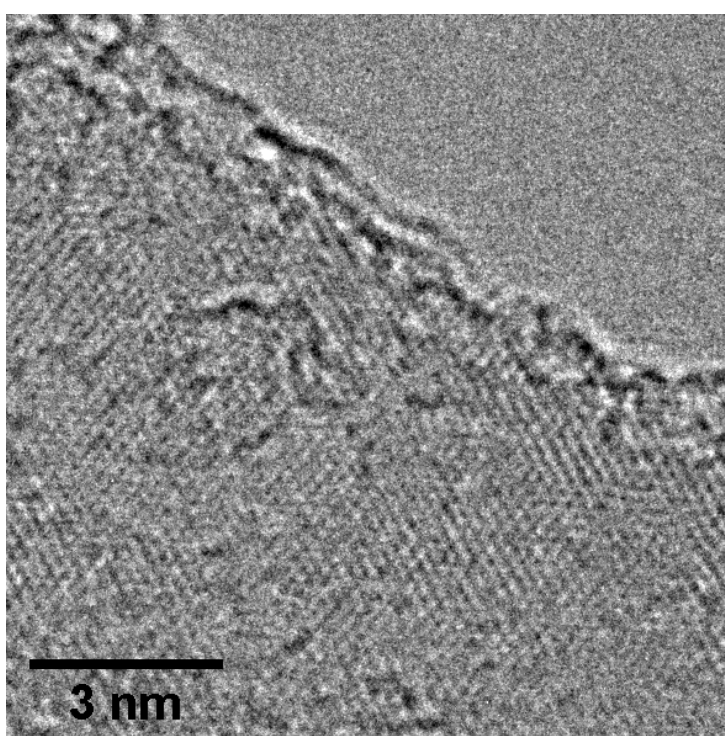


Figure 3.4 : Image MET de graphène préparé par exfoliation mécanique.

3.3 Chauffage des échantillons de graphène sous vide

Afin d'améliorer la qualité de nos échantillons de graphène, et d'éliminer toutes les impuretés nous avons recours au chauffage à haute température. Celui-ci va permettre d'évaporer les contaminations formées lors de la préparation des échantillons. Ces contaminations peuvent être dues non seulement à l'utilisation de l'adhésif mais aussi aux hydrocarbures qui sont inévitables lors de la préparation sous air.

On utilise un four à bombardement électronique schématisé dans la figure 3.5. Un système de pompage (composé d'une pompe à palettes et d'une pompe turbomoléculaire) maintient le four sous un vide poussé de l'ordre de 10^{-7} mbar.

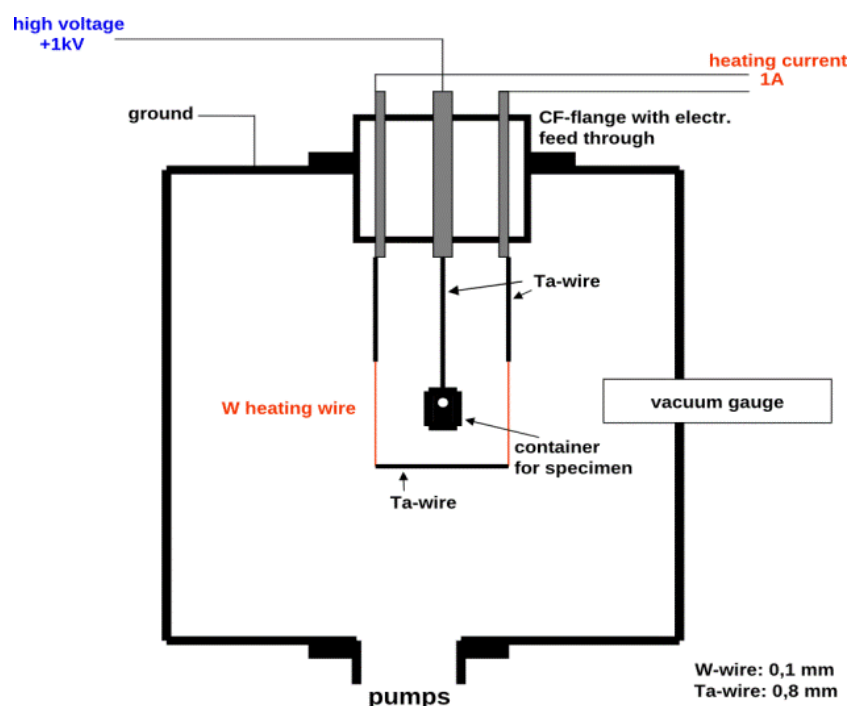


Figure 3.5 : Schéma du principe du four à bombardement électronique.

Les deux filaments de tungstène parallèles au creuset, maintenu sous une tension de 1 kV, vont être parcourus par un courant allant jusqu'à ~ 1 A. Il en résulte une émission d'électrons qui vont bombarder ce creuset et le chauffer. La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique.

Le creuset peut être considéré comme étant un corps noir qui absorbe toute les radiations thermiques. Tout corps noir chauffé à une certaine température va émettre une radiation thermique. La puissance rayonnée par le corps noir est donnée par la loi de Stefan-Boltzmann :

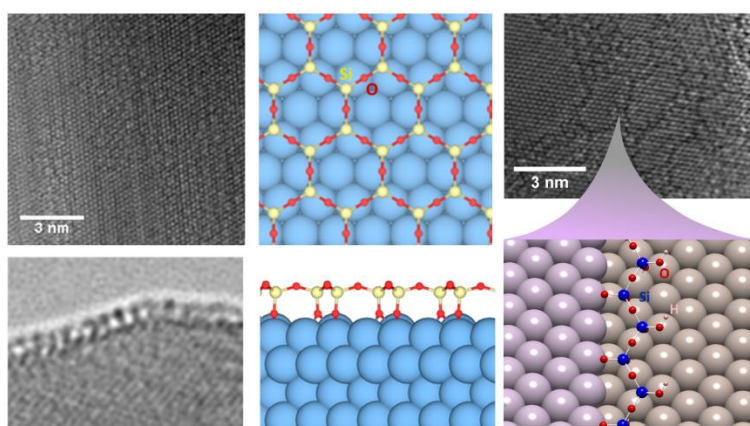
$$P = \varepsilon\sigma T^4 S$$

où σ est la constante de Stefan-Boltzmann, ε l'émissivité et S la surface du creuset et T la température absolue.

Nous utilisons deux types de creuset : soit un creuset de graphite dont $\varepsilon \sim 0.8$, soit un creuset de tungstène dont $\varepsilon \sim 0.4$.

Chapitre 4

Croissance in-situ de la structure de silice (2D) et (1D):



Sommaire

4.1 Croissance de la structure de silice bidimensionnelle.....	52
4.1.1 Procédure de croissance.....	52
4.1.2 Croissance de la silice sur les différents métaux.....	53
4.1.3 Défauts dans la structure de silice.....	57
4.1.4 Croissance dans les joints de grain.....	59
4.1.5 Analyse de la composition chimique par EELS.....	59
4.1.6 Modèles et calculs ab initio.....	61
4.1.7 Simulations des images.....	65
4.1.8 Discussion et évaluation des résultats.....	66
4.2 Structure de silice unidimensionnelle.....	67
4.2.1 Croissance de la structure linéaire.....	68
4.2.2 Alignement de la structure avec la symétrie de la particule.....	69
4.2.3 Identification des constituants de la structure.....	70
4.2.4 Modèles théoriques.....	72
4.2.5 Discussion.....	74
4.3 Conclusion.....	74

La structure atomique de la silice n'a pu être observée expérimentalement que récemment, et depuis beaucoup d'effort ont été engagés pour sa synthèse, notamment ceux que nous venons de citer dans le chapitre 1³. Aucune de ces études n'a pu révéler le mécanisme de croissance en temps réel.

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats obtenus par microscopie électronique à transmission *in-situ* concernant le mécanisme de nucléation et de croissance des structures de silice bidimensionnelle (2D) et unidimensionnelle (1D) sur les surfaces de différents métaux de transitions. Ce chapitre comporte principalement deux grandes parties ; une première partie consacrée à la silice 2D et une seconde à la silice 1D. Les résultats expérimentaux présentés dans ces deux parties sont obtenus en utilisant le même type d'échantillon. Le mécanisme de croissance est le même pour les deux structures et sera présenté en détail dans la première partie. Ces études sont appuyées par des modèles et des calculs théoriques faites par nos collaborateurs à Helsinki dans le groupe de A. V. Krashennikov.

4.1 Croissance de structure de silice bidimensionnelle

4.1.1 Procédure de croissance

Comme présenté dans le chapitre précédent, notre échantillon est une membrane de SiO₂ amorphe recouverte d'un film de métal de transition, Fe, Co ou Ru, d'une épaisseur de 5 nm supportée par une grille de microscopie (figure 4.1)

Notre échantillon est ensuite monté dans le porte-objet chauffant du MET. Le chauffage *in-situ* de l'échantillon à 700°C pendant 10 min (pression de l'ordre de 10⁻⁷ mbar) entraîne une transformation du film de métal qui coalesce en formant des nanoparticules de différentes tailles et formes, comme illustré dans la figure 4.1.



Figure 4.1 : Schéma représentatif de la formation, *in-situ* à haute température, des nanoparticules métalliques à partir du film initialement déposé sur la membrane du SiO₂.

L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à 450°C. L'irradiation du bord des nanoparticules avec un faisceau d'électrons intense permet le nettoyage de la surface métallique de tous les résidus du SiO₂ amorphe. Quelques minutes après cette irradiation, nous avons observé la croissance d'une structure cellulaire ayant une symétrie hexagonale sur la surface propre du métal. Le processus expérimental de cette croissance est simplifié dans la figure 4.2.

³ cf. section 1.1.2

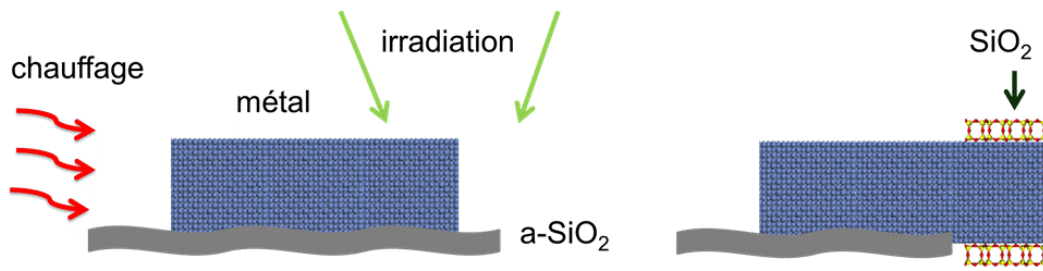


Figure 4.2 : Schéma descriptif du mécanisme de croissance de la structure cellulaire. Aucune échelle n'est prise en compte.

4.1.2 Croissance de la silice sur les différents métaux

La figure 4.3 montre la croissance de la structure après irradiation. En effet, dans la Figure 4.3a la nanoparticule est dans son état préliminaire dans lequel elle est supportée par la membrane de SiO_2 amorphe. Suite à l'irradiation, de la région indiquée par un cercle dans la figure 4.3a, à l'aide d'un faisceau intense nous observons l'élimination de la membrane du SiO_2 sur celle-ci. Ce processus entraîne une surface métallique propre sur la quelle apparaît, quelques minutes après, une structure cellulaire comme montré dans la figure 4.3b.

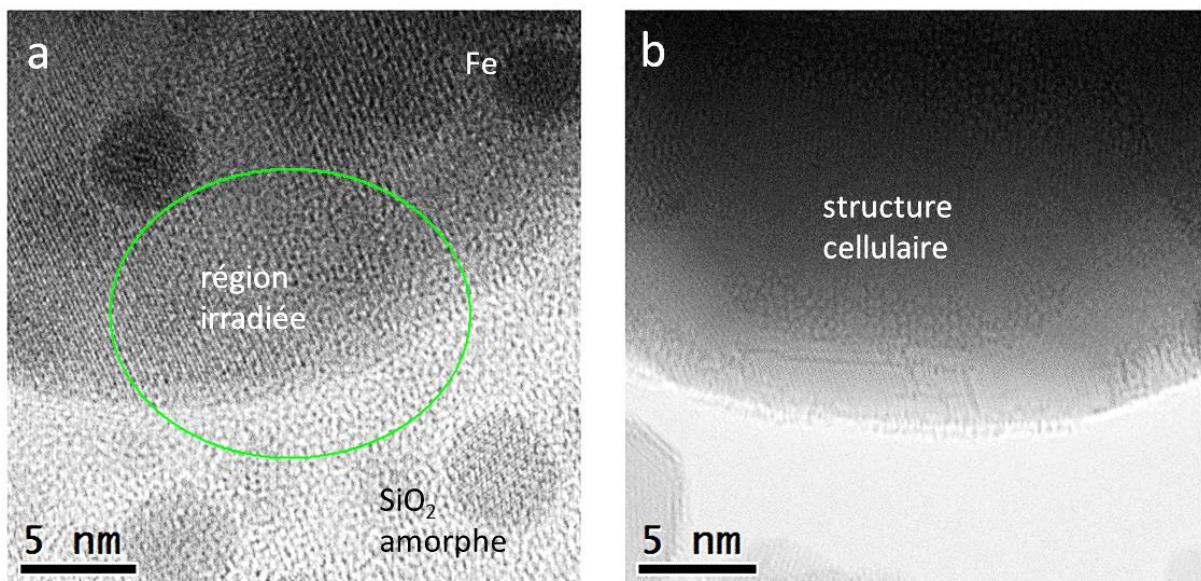


Figure 4.3: Croissance la structure cellulaire sur la surface du Fe à 470°C. Image de la nanoparticule (a) avant irradiation (b) après irradiation.

L'effet d'irradiation avec un faisceau intense entraîne un changement de l'épaisseur et du contraste de la nanoparticule irradiée. Ceci rend l'observation des structures cellulaires difficile pour des nanoparticules ayant une épaisseur supérieure à 10 nm.

Nous avons observé ce type de croissance sur toutes les surfaces métalliques utilisées dans les différentes expériences réalisées jusqu'à maintenant. Ces études nous ont permis de mettre en évidence la relation épitaxiale entre la structure et le substrat. La figure 4.4 montre des images correspondantes à des surfaces de différentes nanoparticules (Ru, Co, Fe) sur lesquels la structure apparaît clairement.

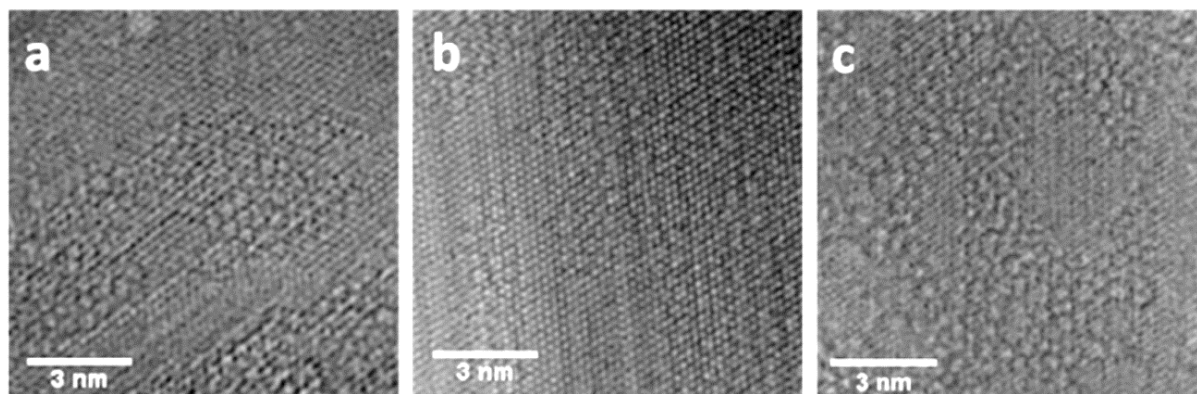


Figure 4.4 : Structures cellulaires ordonnées sur la surface d'une nanoparticule (a) de Ru (b) de Co, la croissance de ces structures est faite à 440°C. (c) Structure cellulaire désordonnée sur la surface métallique du Fe, la croissance est faite à 470°C.

La comparaison des trois images de la figure 4.4, permet de voir la différence entre la croissance de ces cellules sur les différentes surfaces. Il est clair que la croissance est épitaxiale dans les deux premières images tandis qu'elle est plutôt désordonnée dans la troisième. En effet, la structure de silice présente des cellules hexagonales ordonnées sur les surfaces (0001) hcp du Ru et du Co (figure 4.4a, b). Les hexagones de la structure sont alignés le long de la direction $[10\bar{1}0]$ sur cette surface et leur paramètre de maille correspond à deux fois ceux du paramètre de maille de la surface du métal correspondant. Sur les autres surfaces métalliques (figure 4.4c) nous observons plutôt une structure désordonnée avec des cellules non hexagonales.

L'observation de la croissance in-situ en temps réel et avec une résolution atomique nous a apporté des informations plus précises sur le mécanisme de la nucléation. La figure 4.5 présente une série d'images de croissance de la structure de silice ordonnée sur la surface (0001) du Co.

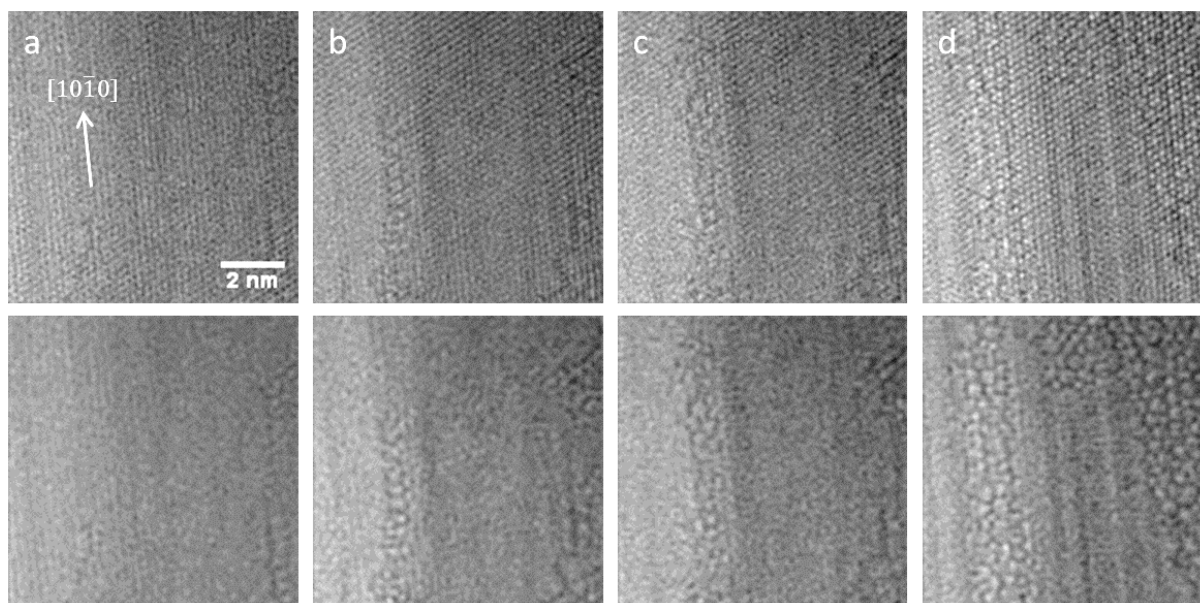


Figure 4.5: Croissance de la structure de la silice ordonnée sur la surface (0001) du Co. La nucléation commence en (a) en s'étendant longitudinalement suivant la direction $[10\bar{1}0]$. Le temps entre (a) et (c) est de 20 s. L'image (d) est prise après 250 s du début de la croissance en (a). La deuxième rangée d'image présente les mêmes images que la première rangée après filtrage du réseau métallique (des hautes fréquences spatiales) pour une meilleure clarté de la structure.

La nucléation commence en (a) et le réseau s'étend ensuite longitudinalement suivant la direction $[10\bar{1}0]$. La vitesse de cette croissance est de l'ordre de 0.4 nm/s à 450°C. Il est clair que la surface métallique en (a) est propre et ne contient pas de SiO_2 amorphe. C'est la condition préalable à la croissance. Un exemple de croissance réalisée sur la surface du Fe est illustré dans la figure 4.6.

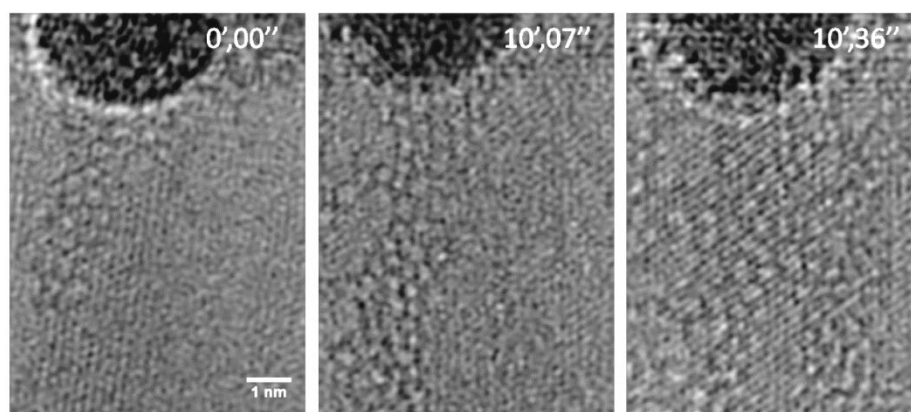


Figure 4.6 : Croissance de la structure sur la surface métallique du Fe à 470°C.

Pour l'ensemble des images présentés jusqu'ici, nous n'avons considéré que celles des structures en vue de dessus. Mais il faut noter qu'il est également possible de visualiser la structure sur les images du bord de la nanoparticule "vue de côté" (figure 4.7). Ceci nous a permis la détermination de son épaisseur.

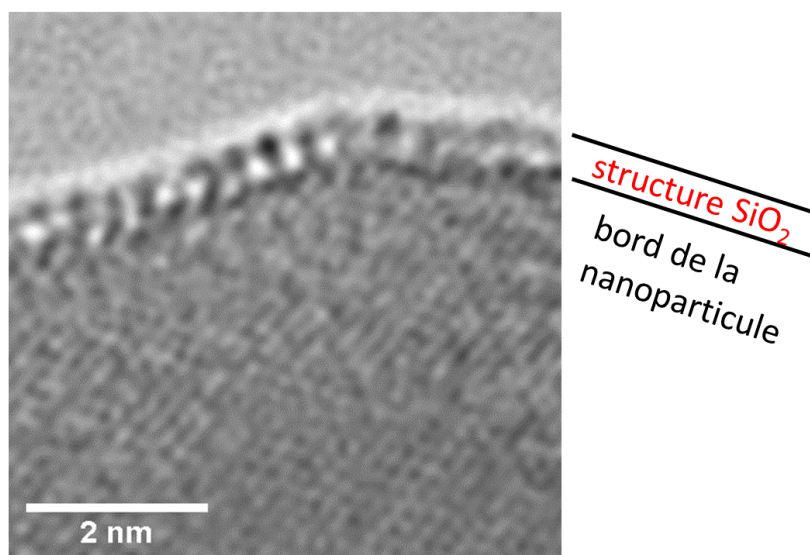


Figure 4.7 : Structure cellulaire en vue de côté d'une nanoparticule de Fe. L'épaisseur de la structure est de l'ordre de 0.4 nm.

La figure 4.7 montre le bord d'une nanoparticule de Fe sur lequel nous pouvons remarquer la présence d'une structure cellulaire périodique. D'après plusieurs images, nous avons pu mettre en évidence que la hauteur approximative de ces structures est de 0.3-0.4 nm.

Comme nous avons mentionné précédemment concernant l'observation de la croissance en temps réel sur la surface métallique en vue de dessus, nous avons également pu observer la croissance de la structure en temps réel sur le bord des nanoparticules. Un exemple est montré dans la figure 4.8.

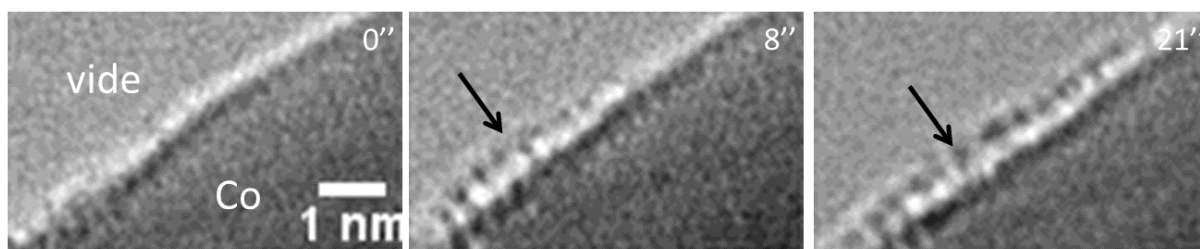


Figure 4.8 : Croissance de la structure de silice sur le bord d'une nanoparticule de Co. Les premières cellules commencent à se voir 8 s après l'irradiation et continuent à croître sur toute la région irradiée.

D'après les résultats qui viennent d'être présentés, nous pouvons mettre en évidence que la condition préalable de croissance de ces cellules est une surface métallique propre qui ne contient aucun résidu de SiO_2 amorphe. Cette condition est satisfaite par l'irradiation avec un faisceau d'électrons convergent sur une région bien déterminée. Après la croissance, la structure est très sensible et disparaît immédiatement sous une irradiation intense.

Il faut noter que nous n'avons pas observé la formation de siliciure dans le précurseur de la croissance de la couche de silice. Ceci nous incite à exclure la présence de phases intermédiaires avant la croissance de silice.

Nous avons remarqué que cette structure présente beaucoup de cellules non hexagonales. Dans ce qui suit nous allons nous intéresser à l'étude de ces défauts.

4.1.3 Défauts dans la structure de silice

La structure atomique de silice bidimensionnelle ressemble à celle du graphène non seulement par sa structure ordonnée en forme de nid d'abeille mais aussi par la présence de défauts notamment des pentagones, des heptagones, etc. En effet, nous avons observé la présence de ces défauts (cellules non hexagonales) dans quasiment toutes nos expériences de croissance. Les images de la figure 4.9 en montrent quelques exemples sur le substrat de Ru. Le réseau du substrat métallique dans celles-ci est filtré pour une meilleure visibilité des cellules. Des observations similaires ont été obtenues pour le Fe et le Co. Ces défauts sont comparables à ceux qui viennent d'être observés par STM par Lichtenstein *et al.* [27].

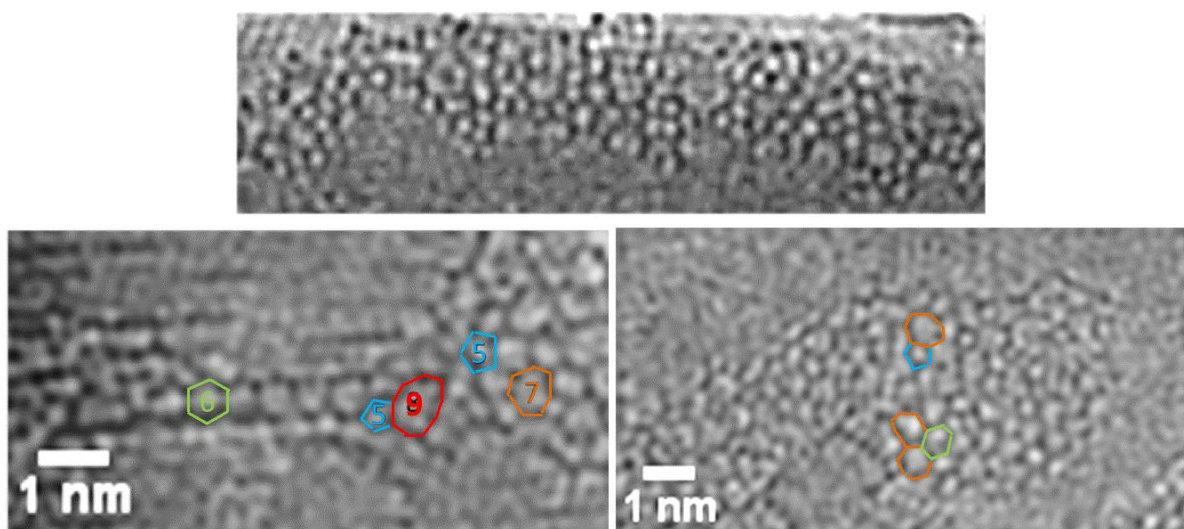


Figure 4.9: Structure de silice présentant les mêmes types de défauts que ceux connus pour le graphène.

Lors des observations à l'aide du faisceau d'électrons, nous avons constaté une reconstruction de ces défauts. Deux octogones séparés d'un carré se transforment en deux pentagones et deux heptagones pour finir en deux octogones et deux pentagones (figure 4.10).

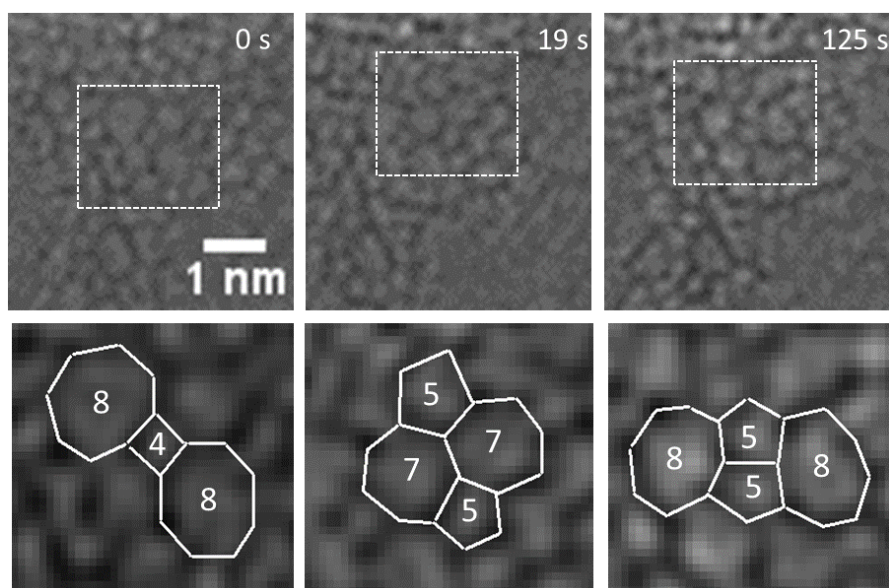


Figure 4.10 : Évolution d'un défaut avec le temps : deux octogones séparés d'un carré se transforment en deux pentagones et deux heptagones pour finir en deux octogones et deux pentagones. La rangée du dessous représente l'agrandissement de la région indiquée par des rectangles dans la rangée du dessus.

Un autre exemple de reconstruction de défaut sous irradiation est montré par la figure 4.11 où nous pouvons remarquer la reconstruction d'un grand défaut, indiqué par une flèche, jusqu'à la formation de petite cellules plus stables. Nous avons également constaté que ces grandes cellules, constituées de plus que 9 côtés, sont généralement instables sous irradiations.

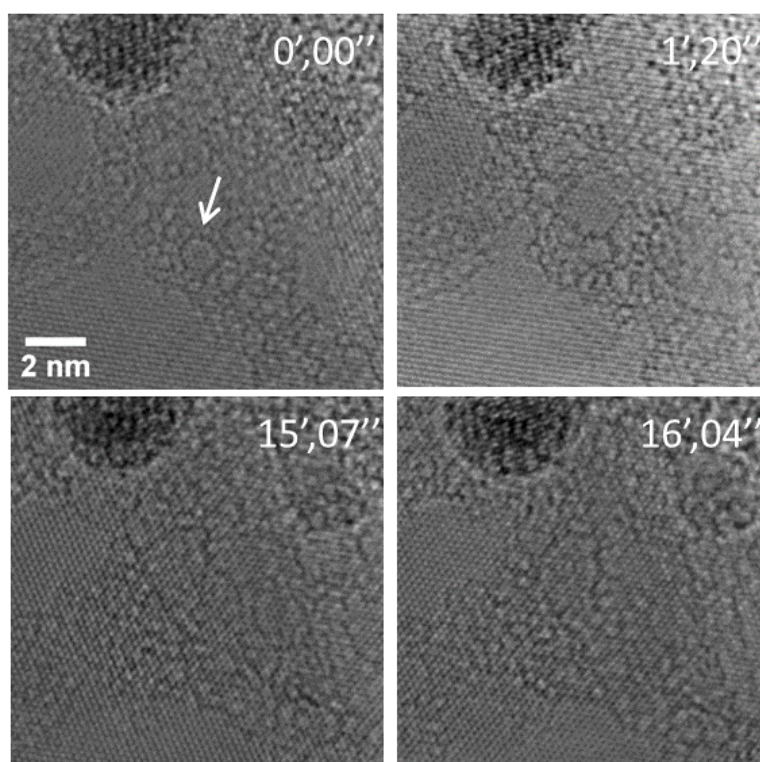


Figure 4.11 : La reconstruction d'un grand défaut en fonction du temps.

4.1.4 Croissance dans les joints de grains

L'effet du recuit sur le film métallique du Ru à haute température (700°C) présente une différence de celui sur les films de Co et du Fe. En effet, à haute température le film métallique du Ru ne se transforme pas systématiquement en des nanoparticules séparées, comme il est le cas des films de Co et de Fe, mais forme essentiellement des grandes nanoparticules ayant une grande densité de joints de grains. On a pu remarquer qu'il y avait une croissance préférentielle de la structure cellulaire à ces joints de grain comme montré dans la figure 4.12. Dans la première image en vue de dessus et vue de côté, les premières cellules commencent à croître sur la surface métallique. Dans la deuxième image, nous remarquons une croissance de multicouche de structure ayant une épaisseur variable et plus large.

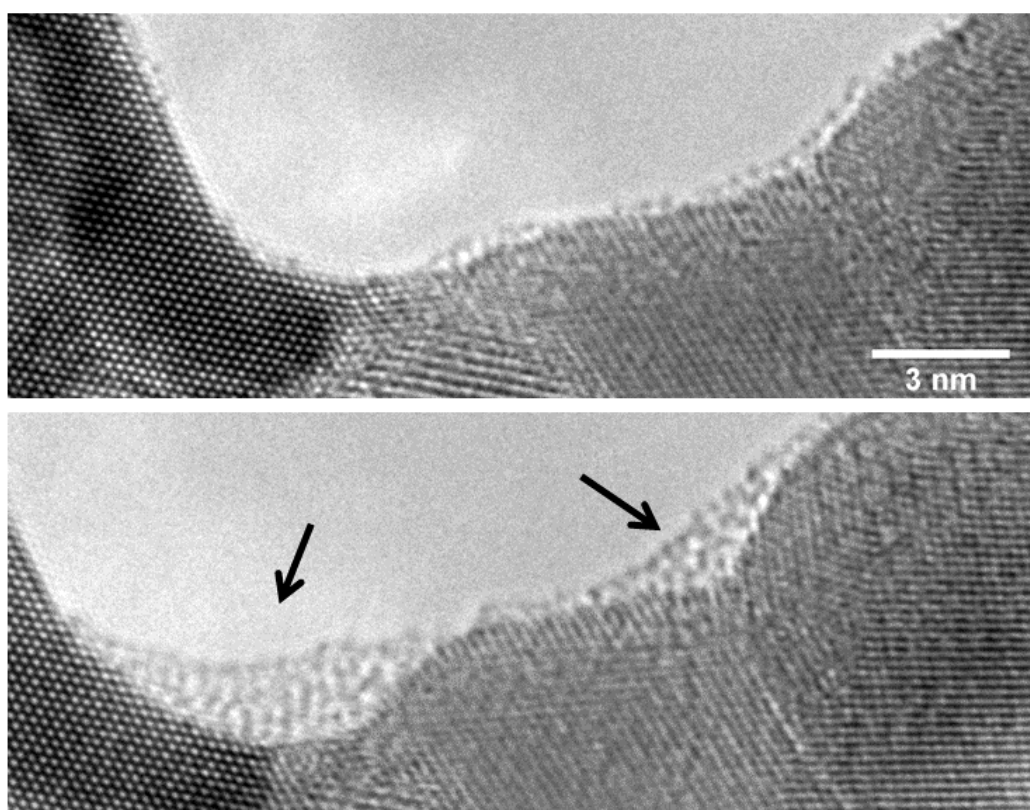


Figure 4.12 : La croissance préférentielle de la silice sur les joints de grain d'une nanoparticule de Ru à 450°C. La deuxième image est prise 5 min après la première. Les flèches indiquent la structure de silice.

4.1.5 Analyse de la composition chimique par EELS

Afin d'identifier les éléments chimiques constituant cette structure cellulaire nous avons procédé à des mesures EELS (electron energy-loss spectroscopy) sur cette dernière. Vu que la structure est très fine et supportée par une nanoparticule relativement épaisse (~ 10 nm), faire de l'EELS en projection sur la surface ne vas rien apporter au niveau information puisque le pic du métal va masquer les pics

de silicium et d'oxygène. Pour contourner cette difficulté, nous avons trouvé deux solutions : soit focaliser le faisceau en mode STEM (le mode balayage dans le microscope avec une sonde de 1Å) sur la structure au bord des nanoparticules soit prendre une série de spectre le long d'une ligne du vide vers le bord de la nanoparticule ou vice versa.

En utilisant la première solution on obtient le spectre de la figure 4.13a.

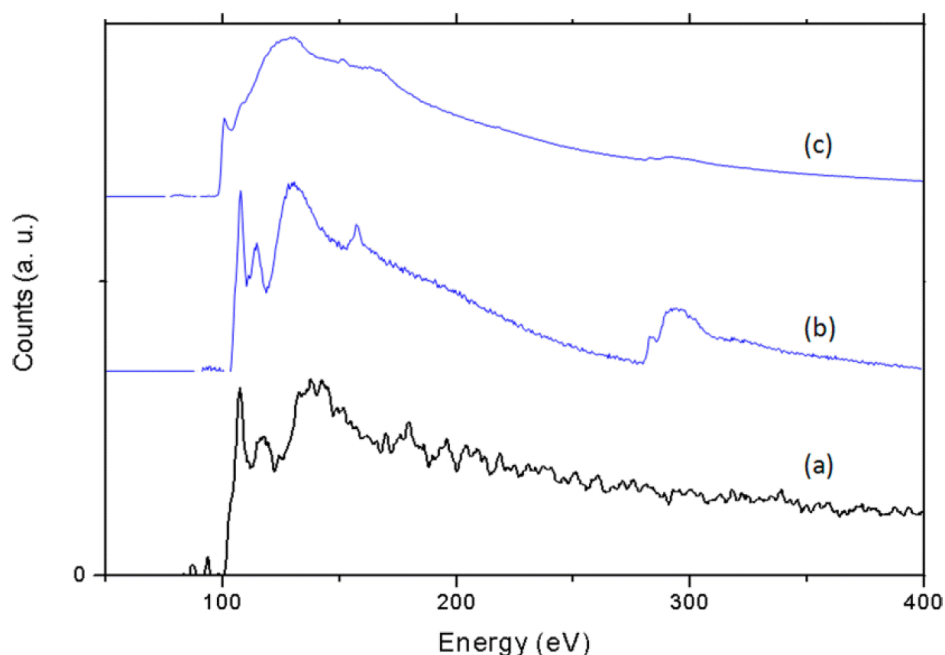


Figure 4.13 : Spectre EELS identifiant la structure à une structure de silice. (a) Spectre expérimental de la structure sur le bord d'une nanoparticule de Fe. (b) et (c) Spectres référence du SiO₂ et du Si pur respectivement⁴.

C'est un spectre de la structure sur le bord d'une nanoparticule de Fe (spectre a). On voit clairement un pic de Si à 100 eV, le pic d'oxygène était trop faible pour pouvoir être détecté. Les deux autres spectres présents dans la même figure (spectre b et c) sont des spectres référence qui correspondent respectivement au SiO₂ et au Si pur. Il est apparent, en comparant la forme des trois spectres, que la structure fine du spectre expérimentale correspond à celle du SiO₂ et non au Si pur.

En utilisant la deuxième solution, celle consistant à enregistrer des spectres le long d'une ligne croisant le bord de la nanoparticule, on trouve les spectres de la figure 4.14.

⁴ Ahn, C. C.; Krivanek, O. L. EELS Atlas; ASU HREM Facility and Gatan Inc., 1983.

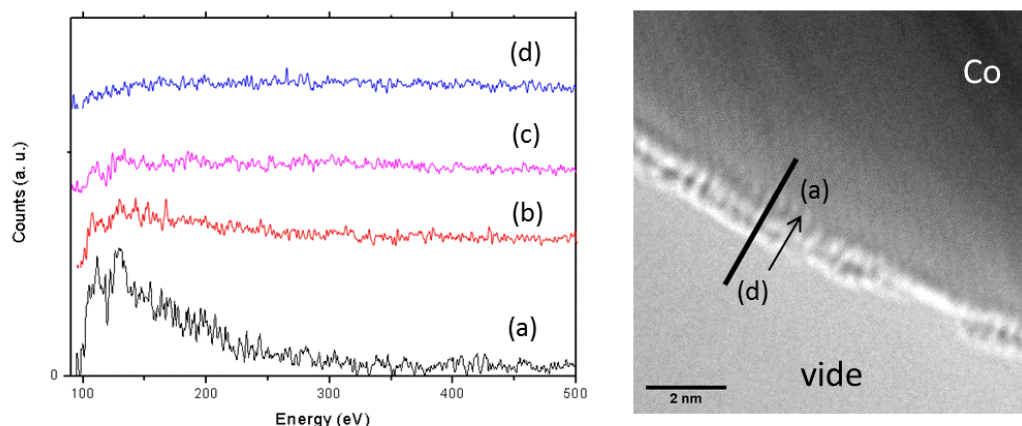


Figure 4.14 : Spectres EELS pris d'un spectre ligne le long de la structure de silice sur le bord d'une nanoparticule de Co.

La ligne le long de laquelle la séquence des spectres est enregistrée est montrée sur l'image MET (figure 4.14 à droite). Le spectre (d) est celui correspondant au vide, il n'y a pas de signal. En s'approchant du bord de la nanoparticule, et en arrivant jusqu'à la surface métallique où on a effectué la croissance de la structure ; on voit que le pic de Si apparaît progressivement en passant du spectre (c) au spectre (a).

Cette étude expérimentale qui vient d'être présentée concernant la croissance de la silice bidimensionnelle sur différents substrat métallique, l'étude de sa structure atomique et de ces défauts était appuyée par des modèles et des calculs ab initio que nous allons détailler maintenant.

4.1.6 Modèles et calculs ab initio

Afin d'avoir un modèle de la structure de silice qui croît sur la surface métallique et de comprendre la nature de liaison entre la couche de silice et le métal, ainsi que l'origine des défauts que présente cette structure, nous avons eu recours à des calculs ab initio réalisés par nos collaborateurs à Helsinki (T. Björkman et A. V. Krasheninnikov). La figure 4.15 présente les modèles proposés de la structure de silice.

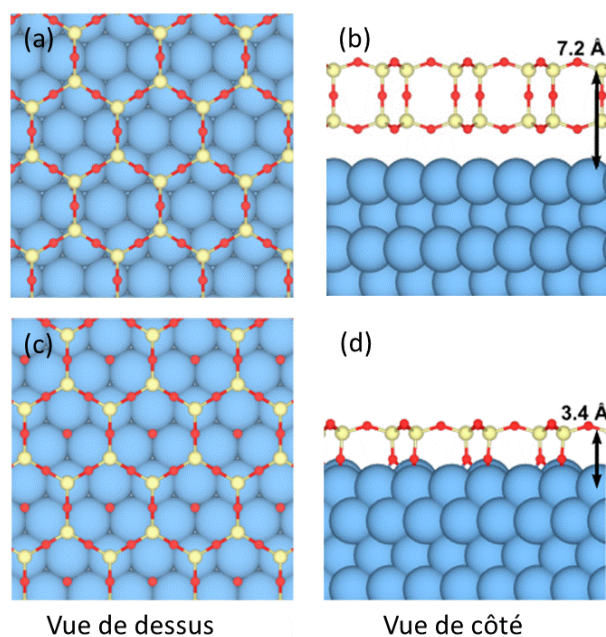


Figure 4.15 : Modèles des structures de silice possibles sur la surface de Ru obtenus par des calculs ab-initio vue de dessus (a, c) et vue de côté (b, d). (a, b) Présente la structure double couche. (c, d) Présente la structure monocouche. Les atomes de silicium sont en jaune, et les atomes d'oxygène en rouge.

Ces calculs montrent que la structure de silice peut adopter deux configurations : soit une structure en double couche, soit en monocouche. Les calculs ont montré que ces deux modèles présentent des liaisons différentes avec la surface métallique. La structure double couche est liée à la surface métallique principalement par des liaisons faibles de type van der Waals (vdW) et l'énergie de liaison est trouvée égale à -89 meV par atome de Si dans le cas du Ru et -62 meV par atome de Si dans le cas du Co. Contrairement au cas de double couche, la structure monocouche présente une forte liaison avec la surface du métal. En effet, les atomes d'oxygène du bas de la structure monocouche sont liés avec la surface métallique par des liaisons covalentes avec une énergie de l'ordre de -3 eV par atome de Si.

Des calculs de ces deux configurations possibles avec l'ajout d'un atome d'oxygène supplémentaire dans la maille élémentaire de la surface métallique (figure 15.c) ont été réalisés. Ces calculs montrent que la présence de ces atomes d'oxygène à la surface n'affecte pas l'énergie électronique de l'état fondamental du système. Une étude antérieure a déjà montré que la croissance de la structure de silice 2D sur une surface métallique avec une adsorption d'oxygène importante tend généralement à former la structure monocouche. Au contraire, une surface avec une faible quantité d'oxygène adsorbé conduit à une structure bicouche [25].

Afin d'étudier la possibilité d'une relation d'épitaxie entre la structure cellulaire et la surface métallique, nos collaborateurs ont mené une étude sur l'impact des contraintes mécaniques sur la structure cellulaire. En figure 4.16 sont représentées les énergies calculées des structures cellulaires mono et bicouche sous l'effet de ces contraintes.

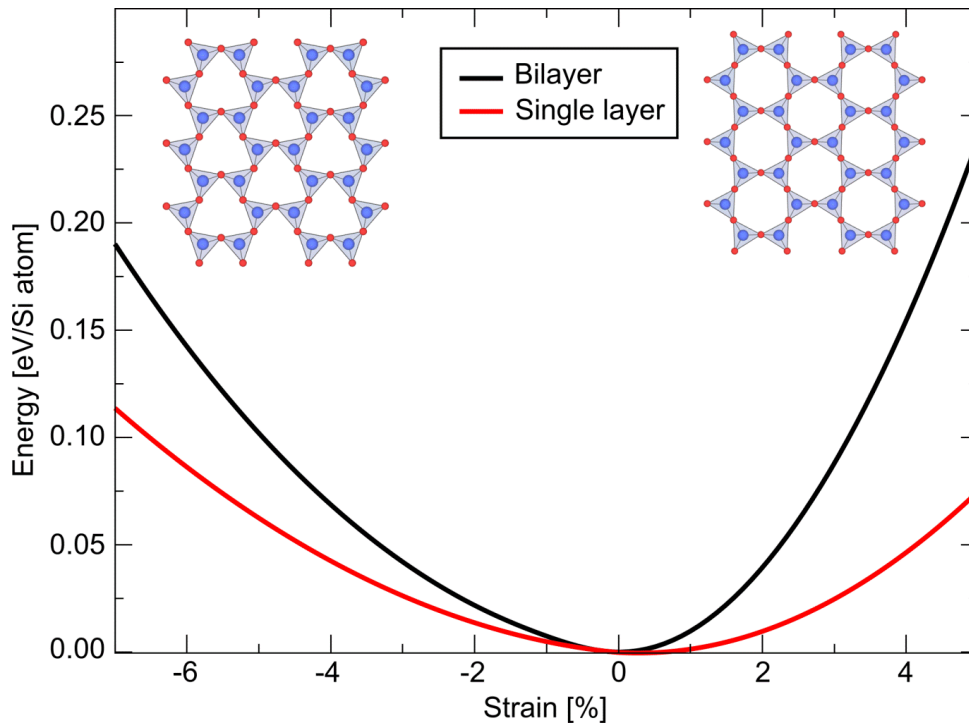


Figure 4.16 : Courbe d'énergie en fonction de la déformation de la structure de silice monocouche et bicouche isolée.

Nous remarquons une forte asymétrie sur ces courbes qui montre que les structures préfèrent être compressées que dilatées. La structure compressée est moins défavorable car les tétraèdres d'oxygène du réseau peuvent faire une "rotation" afin d'accommoder la compression tout en gardant les longueurs de liaison Si-O fixe. Au contraire, en étirant le réseau, la rotation de ces tétraèdres n'est plus possible et la déformation se traduit par l'élongation des liaisons Si-O, configuration énergétique très défavorable.

En examinant l'énergie de liaison entre la bicouche de silice et les substrats de Co et de Ru, les calculs montrent que l'énergie nécessaire à la déformation est du même ordre de grandeur pour les deux substrats. L'énergie nécessaire au "glissement" d'une couche liée au substrat par des liaisons vdW est beaucoup plus faible que l'énergie de liaison elle-même ; de ce fait la liaison de la structure au substrat n'est pas suffisamment forte pour la compression de la structure. Au contraire, dans le cas de la monocouche, la structure est liée au substrat métallique par des liaisons covalentes et l'énergie nécessaire au glissement de la couche est beaucoup plus grande que l'énergie de déformation.

Afin d'estimer la stabilité de ces deux structures sur la surface métallique, nos collaborateurs ont calculé la figure de mérite de la structure bicouche. Celle-ci représente le gain ou la perte en énergie de la structure bicouche par rapport à la structure monocouche, comme illustré dans la figure 4.17. Des atomes d'oxygène sont ajoutés à la surface métallique pour avoir le même nombre d'atomes de silicium et d'oxygène dans les deux cas.

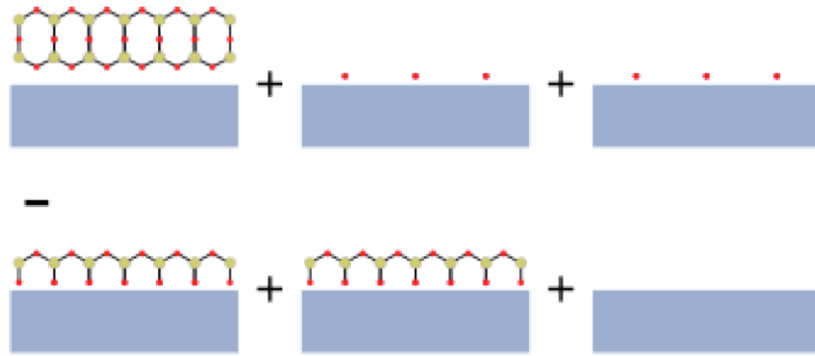


Figure 4.17 : Schéma illustrant la configuration adaptée pour le calcul de la figure de mérite.

L'expression de la figure de mérite ($E_{\text{mérite}}$) peut s'écrire comme suit :

$$E_{\text{mérite}} = E(\text{SiO}_2@M) + 2E(O@M) - [2E(\text{Si}_2\text{O}_5@M) + E(M)] \quad (4.1)$$

où $E(\text{SiO}_2@M)$ est l'énergie totale de la bicouche sur le substrat métallique, $E(O@M)$ est l'énergie totale du substrat métallique avec des adatoms d'oxygène, $E(\text{Si}_2\text{O}_5@M)$ est l'énergie totale de la monocouche sur le substrat métallique, et $E(M)$ est l'énergie totale du substrat métallique. Ces conditions correspondent à une surface métallique infinie riche en oxygène. Les résultats de calculs pour le Co et le Ru sont donnés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : les énergies de la monocouche et de la bicouche sur le Ru et le Co.

M	a (Å)	Energie de déformation monocouche	Energie de déformation bicouche	Energie de liaison monocouche	Energie de liaison bicouche	Figure du mérite de la bicouche
Ru (hcp)	5.411	0.008 eV/Si	0.036 eV/Si	-0.602 eV/Si	-0.089 eV/Si	-0.168 eV/SiO ₂
Co (hcp)	5.014	0.076 eV/Si	0.126 eV/Si	-3.571 eV/Si	-0.062 eV/Si	+0.129 eV/SiO ₂

Nous voyons que la bicouche est plus stable sur une surface de Ru, tandis que la monocouche est plus favorable sur la surface du Co. Cependant, ayant une différence d'énergie trop faible la croissance de ces structures est contrôlée par un processus cinétique.

Rappelons que pour la plupart de nos observations expérimentales nous avons plutôt observé des défauts dans la structure de silice, notamment des cellules non hexagonales. Ces défauts sont identiques à ceux du graphène présentés dans le chapitre 2. Ceci nous a incité à étudier leurs énergies de formations.

Les calculs de l'énergie de formation des défauts dans une bicouche de silice ordonnée suspendue ont révélé des résultats en accords avec des études précédentes [27]. Nos collaborateurs ont trouvé que la formation des cellules non hexagonales nécessite une faible énergie. Par exemple, l'énergie de formation d'un défaut 5577 (deux pentagones et deux heptagones au lieu de 4 hexagones) isolé dans la structure est de l'ordre de 3.7 eV. Cependant lorsque la distance entre ces défauts est petite

et que la forme/taille de la supercellule est optimisée, cette valeur diminue considérablement, démontrant qu'on peut s'attendre à la formation d'un réseau aléatoire.

4.1.7 Simulations des images

En considérant les deux modèles proposés par nos collaborateurs théoriciens, nous avons pu effectuer des simulations d'images de la structure cellulaire à l'aide du logiciel EMS (Electron Microscopy Simulation) en vue de dessus et vue de côté.

La figure 4.18 montre une image expérimentale ainsi que des images simulées (vue de dessus) de la structure de silice ordonnée sur la surface du Ru (0001). La simulation est faite pour les structures double et monocouche. L'épaisseur du métal choisie pour la simulation est de l'ordre de 9 nm. Le defocus des images simulées est de -65 nm proche du defocus de Scherzer.

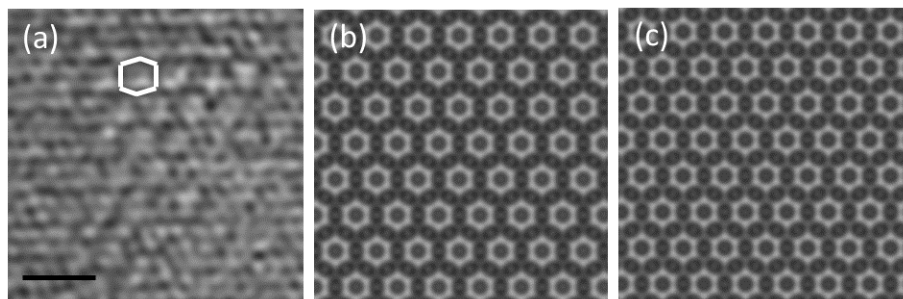


Figure 4.18 : (a) Image expérimentale et (b, c) images simulées de la structure de silice mono et bicouche en vue de dessus. Un hexagone est dessiné dans (a). Toutes les images sont à la même échelle 1 nm.

Il est visible que l'image expérimentale vue de dessus est loin de la perfection des images simulées, ceci est dû au fait que la structure cellulaire n'est ordonnée que sur de très petites échelles. Toutefois on remarque la similitude des structures hexagonales. Ces simulations ne nous ont pas apporté d'information concrète sur la structure expérimentale. En effet, on n'observe pas une grande différence de contraste entre les images vue de dessus de la bicouche et de la monocouche.

La figure 4.19 montre une image expérimentale ainsi que deux images simulées vues de côté des deux structures sur le Ru. Le defocus choisi pour ces images simulées est de -61 nm et l'épaisseur du métal est de l'ordre de 4 nm.

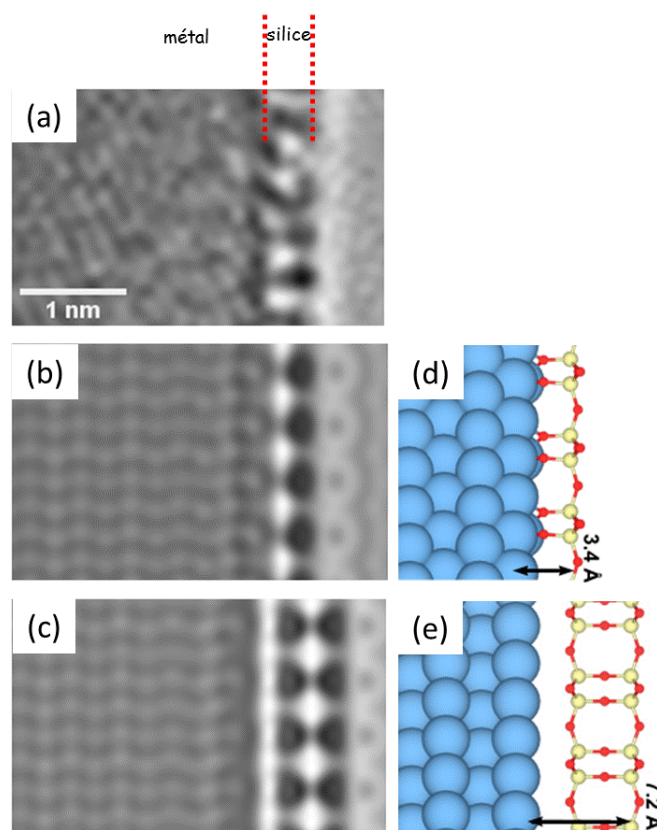


Figure 4.19 : (a) Image expérimentale et (b, c) images simulées de la structure de silice mono et bicouche en vue de côté.

Il est évident que l'image simulée de la structure monocouche est la plus proche de l'image expérimentale. Notons aussi qu'aucune de nos images n'est similaire à celle de l'image simulée de la double couche, et que nous n'avons jamais mesuré une épaisseur de 0.72 nm.

4.1.8 Discussion et évaluation des résultats

Notre étude expérimentale ainsi que théorique dont les résultats viennent d'être présentées concernant la croissance *in-situ* de la silice bidimensionnelle, est en accord avec des études récentes de l'observation de la structure atomique de celle-ci par STM [29]. Cette étude est similaire à d'autres études de croissance, notamment celle de la croissance *in-situ* de nanotubes de carbone [106], ainsi que de graphène [107] sur des surfaces métalliques. La mesure de l'épaisseur de la structure sur le bord des nanoparticules a donné des valeurs de l'ordre de 0.3-0.4 nm. Ces valeurs correspondent plutôt à la structure monocouche que celle bicouche. Par ailleurs, on remarque aussi que la simulation de la monocouche reproduit bien mieux l'image expérimentale, notamment avec la présence d'une frange sur le bord de la nanoparticule.

De plus, la grande stabilité de la structure cellulaire après la croissance indique que des liaisons fortes existent entre le substrat métallique et la structure. Ce qui est plus en accord avec la structure monocouche qu'avec la structure double couche. En effet, dans le cas de la structure double couche,

on s'attendrait expérimentalement à une certaine mobilité de la structure et à une diffusion latérale sur la surface métallique.

La nucléation et la croissance de cette structure de silice peuvent être expliquées par deux mécanismes : soit une diffusion d'atomes de silicium et d'oxygène sur la surface, soit par une diffusion depuis le volume. L'observation de la croissance préférentielle de la structure dans les joints de grains de nanoparticules de Ru, indique plutôt un scénario de diffusion depuis le volume. Les calculs *ab initio*, réalisées par nos collaborateurs théoriciens, de la diffusion interstitielle des atomes de Si dans le volume de Co et de Ru donnent une barrière de migration de 1.2 et 0.8 eV respectivement. Ceci indique que les atomes de Si peuvent être mobiles aux températures de l'expérience. De plus, la solubilité de ces derniers dans le métal doit être trop faible, puisque l'enthalpie de formation interstitielle est élevée (2.5 eV pour le Co et 4.3 eV pour le Ru). Cependant, comme le processus de croissance s'effectue hors de l'équilibre thermodynamique, la migration des atomes de silicium et d'oxygène est contrôlée plutôt par la cinétique.

On peut imaginer que lorsque les atomes de silicium atteignent la surface métallique, où un film d'oxyde de métal extrêmement mince peut exister, ils réduisent le métal et s'oxydent en formant la structure cellulaire. Dans ce cas particulier, la diffusion des atomes d'oxygène n'est pas nécessaire pour la croissance. On peut également imaginer une autre possibilité, à savoir la diffusion d'atomes de silicium et d'oxygène à la surface métallique.

Après la nucléation d'une cellule, la croissance se produit latéralement sur la surface métallique. Les marches atomiques à la surface ainsi que les intersections des défauts dans le plan avec la surface métallique peuvent agir comme des sites de nucléations mais peuvent aussi empêcher la propagation de la croissance latérale. Ceci peut expliquer le fait que la croissance de la structure ordonnée est toujours limitée latéralement. Sachant que la structure est relativement flexible, un désaccord de maille modéré de la structure avec le substrat ne limite pas la croissance latérale de la silice, et on peut ainsi estimer que c'est la taille de la nanoparticule elle-même qui limite l'extension latérale de la phase de silice.

4.2 Structure de silice unidimensionnelle

Au cours des expériences visant à faire croître la structure de silice bidimensionnelle, nous avons également observé l'apparition de structures linéaires (figure 4.20). Ces structures ont le même contraste que celles présentées précédemment et montrent une connectivité avec ces dernières. Ces observations nous ont mené à nous interroger sur la relation entre ces deux structures et nous ont incité à étudier la formation de ces lignes.

Les résultats concernant la croissance de cette structure vont être présentés en détail dans la partie qui suit. Ces résultats sont appuyés par un modèle et des calculs théoriques qui ont été conçus par nos collaborateurs d'Helsinki. La procédure et les conditions préalables de croissance sont identiques à celles décrites dans la première partie de ce chapitre

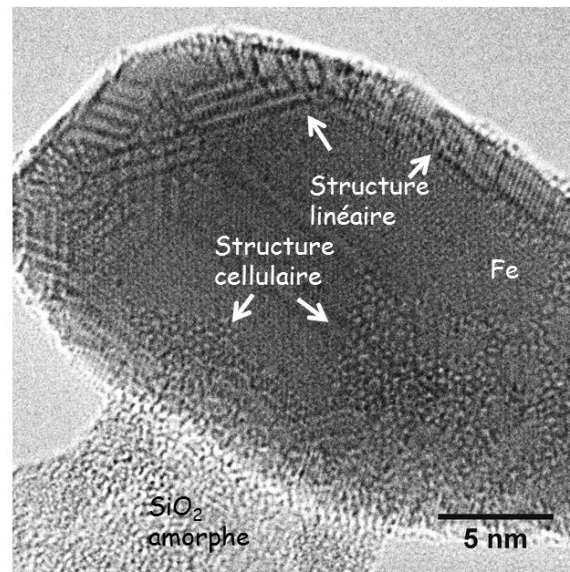


Figure 4.20: Présence de structures cellulaires et linéaires sur la surface d'une nanoparticule de Fe à 470°C.

4.2.1 Croissance de la structure linéaire

Après avoir éliminé par irradiation tous les résidus du SiO₂ amorphe de la surface métallique, nous avons observé non seulement la croissance de la structure cellulaire de silice 2D mais aussi la croissance d'une structure linéaire. Ces lignes ont un contraste quasi identique à la structure cellulaire et y sont souvent connectées. La Figure 4.21 montre deux séries d'images illustrant la croissance des structures linéaires sur deux surfaces de nanoparticules de Fe différentes.

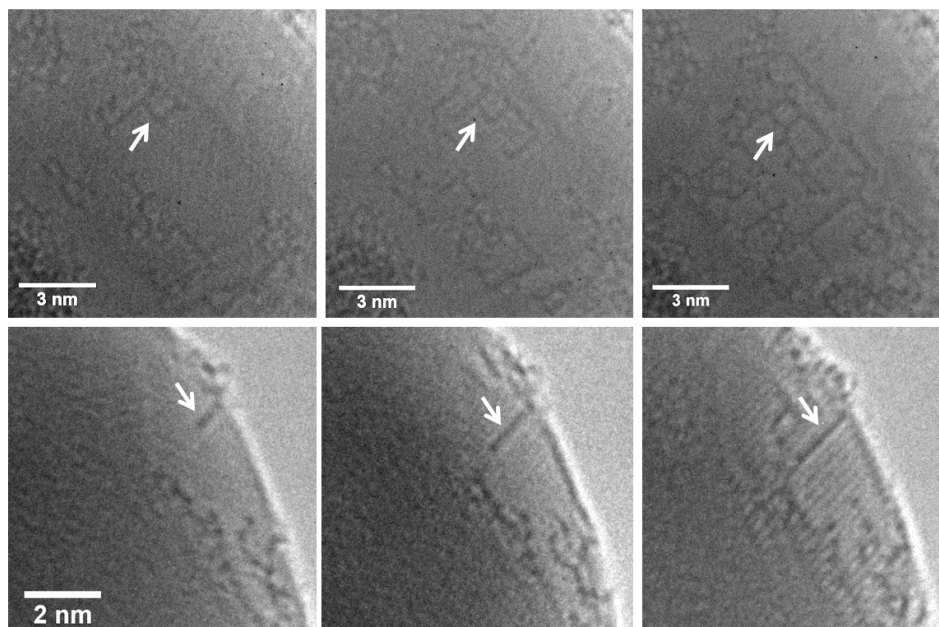


Figure 4.21: Images MET de la croissance des structures linéaires sur la surface de deux différentes nanoparticules de Fe à 470°C. Temps d'acquisition de la première série : 2 min et celui de la deuxième série : 30 s.

La figure 4.22 présente d'autres images MET de la structure linéaire. Nous remarquons que ces images prises lors de différentes expériences présentent des structures linéaires préférentiellement connectées aux structures cellulaires.

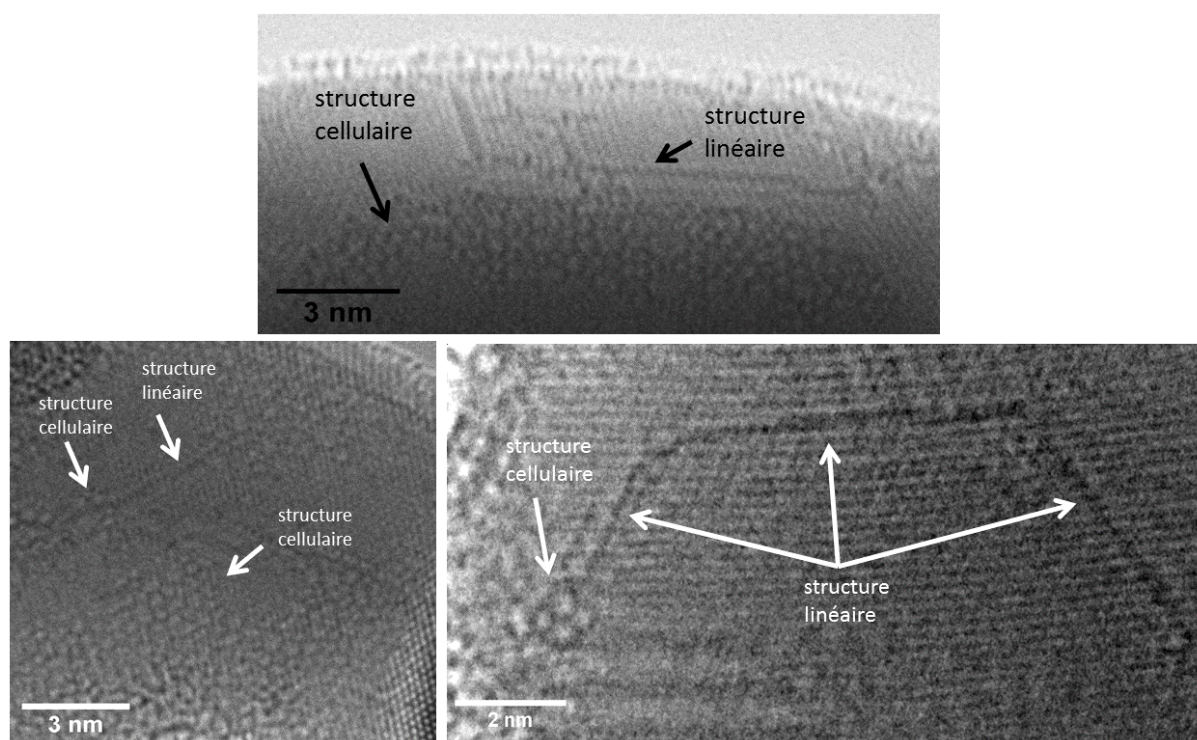


Figure 4.22: Images MET de la structure linéaire sur la surface du Fe à 470°C.

4.2.2 Alignement de la structure avec la symétrie de la particule

Nous avons remarqué que ces structures linéaires suivent généralement une direction cristallographique de la surface métallique. La figure 4.23 en montre quelques exemples.

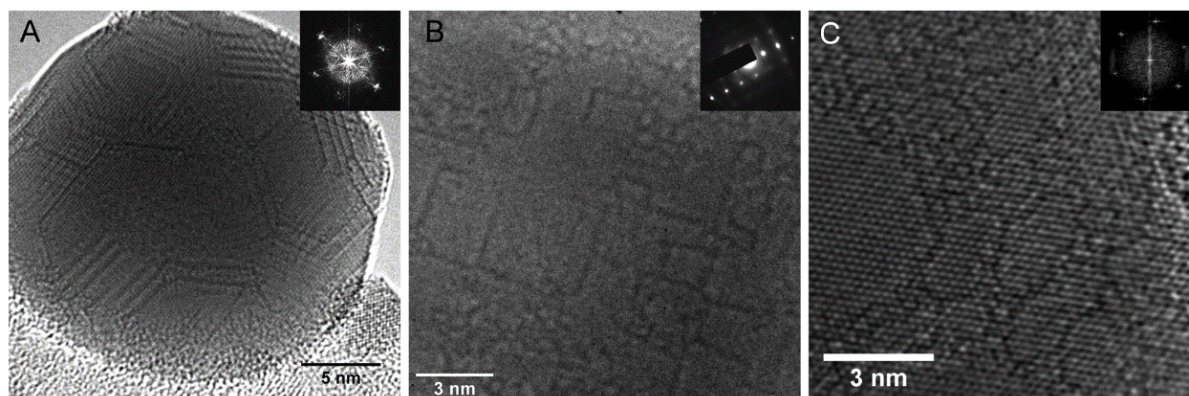


Figure 4.23: Symétrie de la structure linéaire correspondant à la symétrie de la surface métallique. (A) Surface Fe (111) bcc, (B) surface Fe (100) bcc et (C) surface Co (0001).

Lors d'une croissance sur une surface (111) de Fe cubique centré, ces structures linéaires adoptent une symétrie hexagonale, formant ainsi des angles de 120° entre elles. Tandis que, lors d'une croissance sur une surface (100) ces structures suivent une symétrie carrée. L'exemple de la surface (0001) du Co montre que la plupart des lignes suivent les plans $(01\bar{1}0)$ et forment un motif hexagonal.

4.2.3 Identification des constituants de la structure

L'identification des éléments constituant la structure linéaire ne peut être effectuée par EELS en mode STEM sur la structure au bord de la nanoparticule, comme détaillé dans la première partie du chapitre. Ceci est dû au fait que nous ne pouvons pas distinguer les deux types de structures en vue de côté.

L'identification des éléments de la structure par EELS en mode STEM, en vue de dessus, n'apporte pas d'informations vue l'épaisseur considérable des nanoparticules. En effet, les pics du silicium et d'oxygène seront masqués par le pic du métal. Cependant, l'analyse d'une plus grande région de la nanoparticule comprenant ces structures n'a révélé aucun autre élément que le silicium, l'oxygène et le métal.

Mais en tenant compte de la croissance simultanée de ces deux structures, de leurs similarités en contraste, ainsi que de l'observation de la transformation de quelques structures linéaires en cellulaires et vice versa (figure 4.24), nous pouvons raisonnablement admettre que la structure linéaire est composée des mêmes éléments que la structure cellulaire.

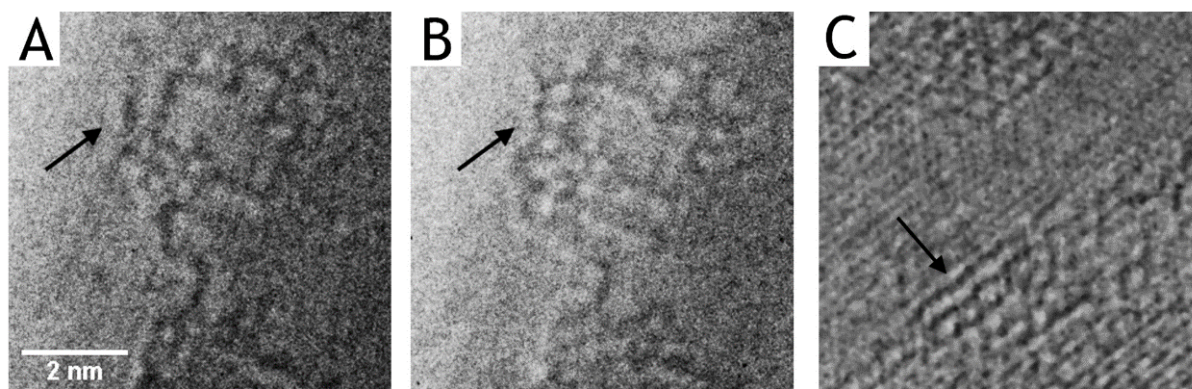


Figure 4.24: Transformation entre la structure linéaire (1D) et la structure cellulaire (2D) sur la surface métallique du Fe et du Ru, (A, B) sur la surface (100) du Fe cubique centrée à 470°C et (C) sur la surface (0001) du Ru. (A, B) Présente la même région à deux temps différents. Une transformation claire est indiquée par la flèche.

Les deux structures, cellulaires (2D) et linéaires (1D), présentent une forte sensibilité au faisceau d'électrons (200 keV) et disparaissent sous une irradiation intense. Cependant après l'élargissement du faisceau d'électrons et l'observation de la région initialement irradiée, nous constatons la réapparition des structures. La densité de structures linéaires était beaucoup plus importante lors

d'une deuxième irradiation de la surface métallique. En effet, les nanoparticules, soumises à des irradiations répétitives avec un faisceau intense, ont tendance à développer des surfaces plus courbées. Etant donné que la densité des marches atomiques augmente avec la courbure de la surface métallique, nous pouvons suggérer que ces structures linéaires croissent plutôt sur ces marches. Cette hypothèse est appuyée par l'observation d'alignement des structures linéaires avec la symétrie cristallographique de la surface de la nanoparticule (figure 4.23)

Une série d'images d'une surface de Ru présentant une grande densité de marches atomiques, est illustrée dans la figure 4.25. Ces marches observées ne sont pas monoatomiques puisque celles-ci sont difficiles à observer en vue de dessus par microscopie électronique.

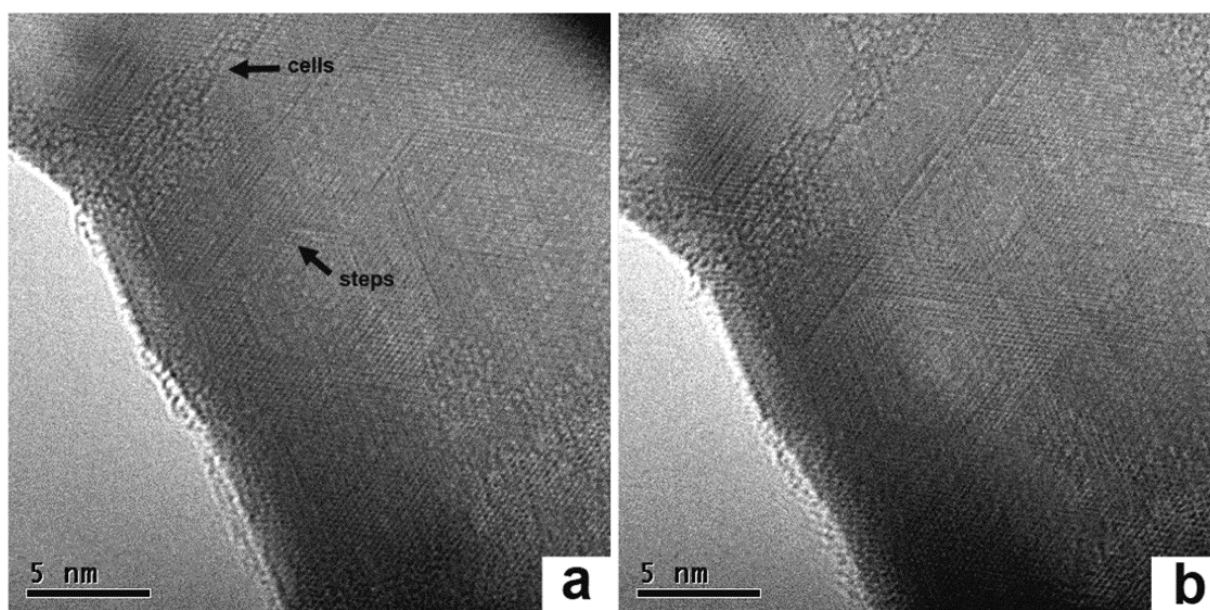


Figure 4.25: Développement de la surface (0001) du Ru sous une irradiation prolongée avec une intensité de faisceau modérée. Les marches atomiques, reflétant la symétrie du métal, sont bien visibles. Les deux images sont prises à 1 min d'intervalle à 470°C.

Nous pouvons clairement distinguer les structures linéaires (1D) et cellulaires (2D) des marches atomiques puisque de ces dernières présentent un contraste beaucoup plus faible. Ces marches diffusent sous l'influence de la température et de l'irradiation électronique.

La croissance de la structure de silice unidimensionnelle semble adopter le même mécanisme que celui de la croissance de la structure bidimensionnelle présenté dans la première partie du chapitre. En effet, une diffusion des atomes de silicium et d'oxygène à travers le film métallique se produit à haute température. Lors du refroidissement, ces atomes interagissent à la surface métallique et forment la silice. Les marches atomiques peuvent être considérées comme des sites favorables pour la diffusion de ces atomes et nous pouvons donc nous attendre à une réaction sur celles-ci.

4.2.4 Modèles théoriques

Afin de vérifier l'hypothèse de la croissance de structure de silice unidimensionnelle sur des marches atomiques d'une surface métallique et d'obtenir des informations énergétiques de leur stabilité, nos collaborateurs théoriciens ont modélisé des structures 1D-SiO_x sur ces marches et ont comparé leur stabilité à celle de la structure bidimensionnelle.

Ils ont proposé des modèles de structure unidimensionnelle contenant différents nombres d'atomes d'oxygène. Ces modèles sont schématisés dans la figure 4.26.

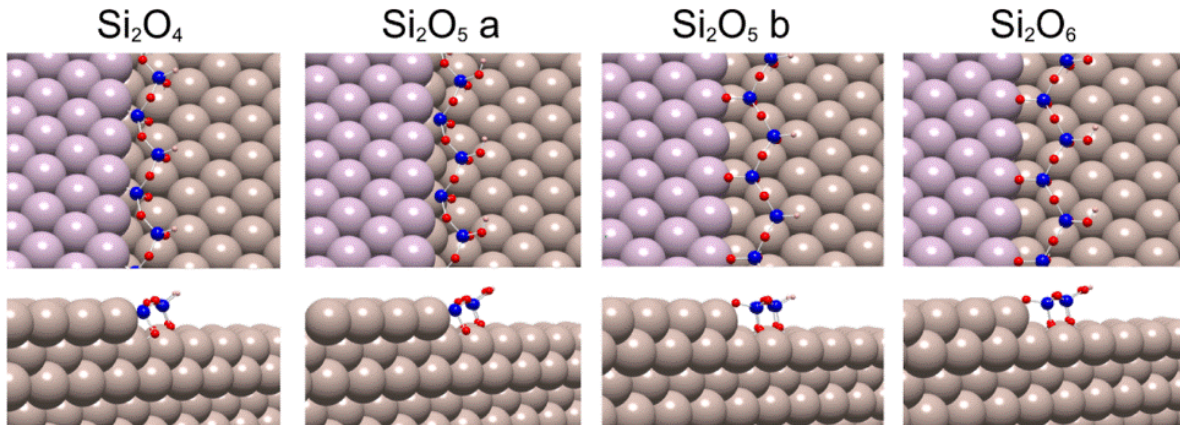


Figure 4.26 : Structure de silice unidimensionnelle attachée à une marche atomique de la surface (0001) du Ru ; vue de dessus et vue de côté. En vue de dessus les atomes de Ru formant la marche sont en violet.

La structure ayant la même stœchiométrie que la structure bidimensionnelle Si₂O₅ présente deux modèles possibles selon la liaison des atomes d'oxygène ou du silicium à la marche. Dans tous les modèles, afin de saturer les liaisons pendantes, des atomes d'hydrogène ont été ajoutés. Ceci ne correspond pas exactement aux conditions expérimentales où le faisceau d'électrons pulvérise généralement l'hydrogène.

Pour étudier la stabilité de ces structures, on définit les énergies de formation E_f de ces dernières selon la formule suivante :

$$E_f = [E(\text{silica@Ru}_{step}) - E(\text{Ru}_{step})] - [E(\text{Si}_2\text{O}_5\text{@Ru}) - E(\text{Ru})] - N_O\mu_O - \mu_H \quad (4.2)$$

où $E(\text{structure})$ est l'énergie totale de la structure, μ_O et μ_H sont les potentiels chimiques de l'oxygène et de l'hydrogène respectivement et N_O présente le nombre d'atomes d'oxygène supplémentaires ou manquants (dépendant de la structure) nécessaires pour faire correspondre le nombre d'atomes d'oxygène dans la structure 1D à celui dans la structure référence 2D.

Cette équation relie l'énergie de la structure de silice sur la marche à celle de la structure cellulaire sur la surface du Ru (0001) ainsi qu'au potentiel chimique de l'oxygène qui est multiplié par N_O . Comme la structure bidimensionnelle ne contient pas d'hydrogène, l'énergie de formation dépend du potentiel chimique de l'hydrogène.

La figure 4.27 illustre l'énergie de formation de ces structures, données par l'équation (4.2), en fonction du potentiel chimique de l'oxygène, en supposant que le potentiel chimique de l'hydrogène est nul.

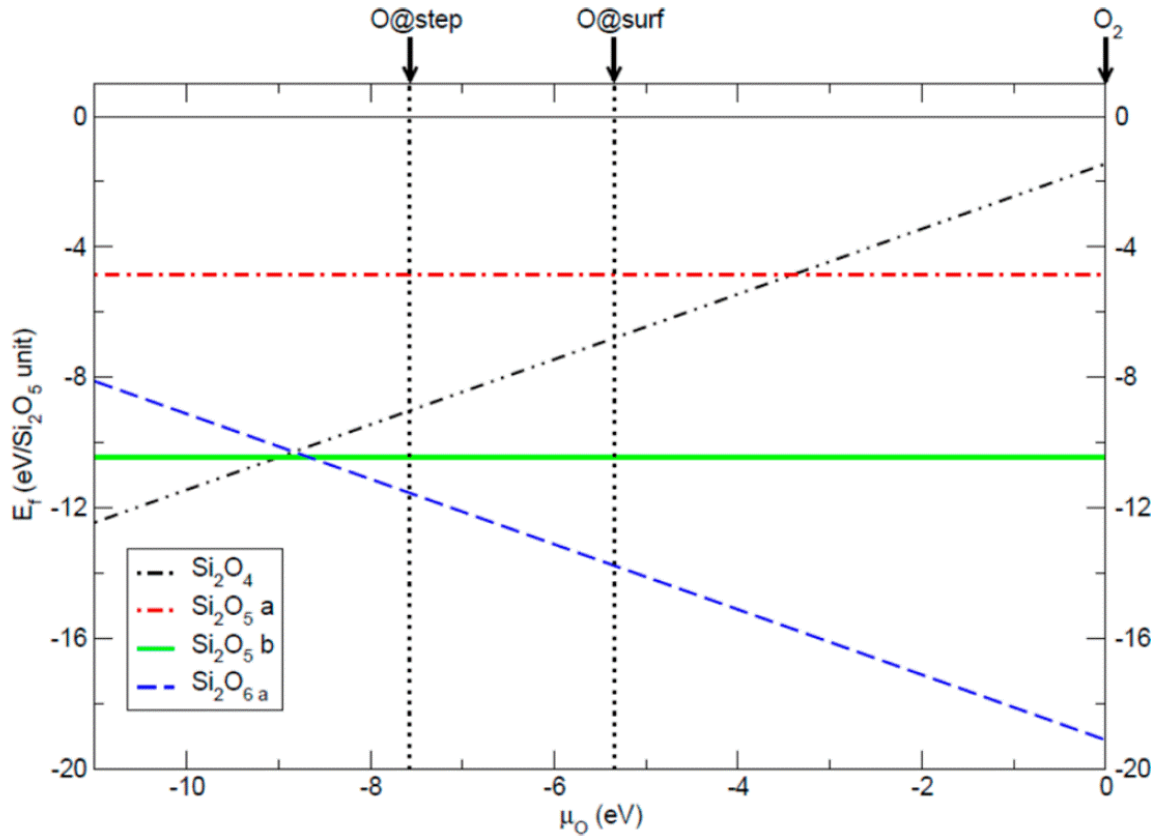


Figure 4.27 : Énergie de formation des structures de silice 1D étudiées relativement à celle de la structure 2D en fonction du potentiel chimique de l'oxygène.

Le premier résultat que nous pouvons tirer de cette figure 4.27 est que toutes les énergies de formation de ces structures sont inférieures à zéro. Ceci indique que les structures 1D sont énergétiquement plus favorables que les structures 2D.

Il est évident, que les deux structures adoptant la même stœchiométrie que la structure de silice (2D) Si₂O₅, présentent une énergie de formation constante par rapport à celle-ci. L'énergie correspondant à la structure Si₂O₅ b étant beaucoup plus faible que celle correspondant à la structure Si₂O₅ a, nous pouvons conclure que la configuration présentant des atomes d'oxygène attachés aux marches atomiques est énergétiquement plus favorable.

D'après la figure 4.27, la structure qui comporte le plus grand nombre d'atomes d'oxygène (Si₂O₆) est la plus stable énergétiquement. Ceci indique que la saturation de la structure de la silice en oxygène est prioritaire devant l'adsorption de ce dernier sur la surface métallique. Nous devons noter que le potentiel chimique de l'oxygène dans l'expérience est inconnu, et que l'étude de celui-ci est juste comme différences entre les configurations statiques pour obtenir une estimation de la gamme

d'énergie correspondante. Dans un processus de croissance, le potentiel chimique dépend fortement de la cinétique et de la présence d'oxygène, mais nous pouvons quand même conclure que les structures 1D sont plus stable énergétiquement que ceux 2D.

4.2.5 Discussion

Les calculs théoriques, ont montré que la croissance des structures linéaires sur une surface métallique présentant des marches atomiques est plus favorable. La cinétique peut aussi jouer un rôle dans cette croissance, puisque les atomes diffusant à la surface peuvent être piégé dans ces marches. Dans le cas où la surface est plate, sans marches atomiques, comme c'est le cas de la majorité des nanoparticules en début d'expérience, c'est plutôt la structure 2D qui croît et se propage latéralement. Cependant, après des irradiations consécutives avec le faisceau électronique nous pouvons avoir une surface plus courbée, et donc des marches atomiques. Dans le cas d'une faible densité de ces derniers, celles-ci peuvent être considérer comme des points de nucléation, où des lignes vont commencer à croître pour se propager ensuite latéralement et former un réseau continu 2D. Dans le cas d'une grande densité de ces marches, la structure linéaire est la plus favorable, comme montré dans les figures 4.21 et 4.23. L'observation de la figure 4.23a montre que le centre de la nanoparticule reste plat avec une densité de marches plus élevées en s'approchant au bord, ces marches sont devenu visible en MET, vu leur décoration avec ces structures linéaires. Des études de la décoration des marches atomiques étaient réalisées il y a longtemps [108].

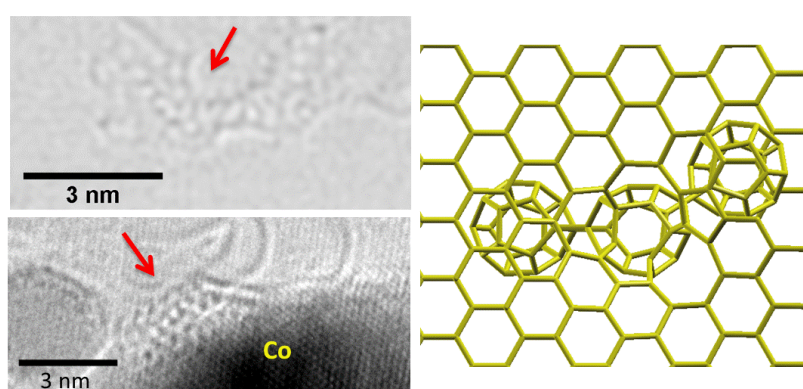
4.3 Conclusion

Ce chapitre présente les résultats concernant la croissance de structure de silice (2D) et (1D) sur des surfaces métalliques. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons mis en évidence la croissance d'une monocouche de silice. Cette étude étant effectuée *in-situ* dans un microscope électronique en transmission, nous avons pu observer la nucléation et la croissance en temps réel et à une résolution atomique. Nous avons pu montrer que cette structure peut être ordonnée ou désordonnée selon les conditions de croissance épitaxiale sur les substrats métallique. En effet, sur des substrats ayant une symétrie hexagonale, comme la surface (0001) d'un cristal hcp, nous obtenons une structure ordonnée. En revanche, sur des surfaces non-hexagonales nous obtenons une structure désordonnée avec des défauts similaires à ceux du graphène. Ces défauts se reconstruisent sous l'effet d'irradiation avec le faisceau d'électrons. Cette technique de croissance est très importante pour la production de la plus fine structure cristalline de silice. Ayant une épaisseur bien définie cette structure est prometteuse pour remplacer les couches isolantes de SiO₂ amorphe utilisées jusqu'à présent. Dans la seconde partie du chapitre, nous avons montré la croissance d'une structure linéaire de silice. Celle-ci obéit généralement à la symétrie de la surface de la nanoparticule. Nous en avons déduit que ces structures croît sur des marches atomiques à la surface métallique. L'irradiation avec un faisceau intense entraine la formation des marches à la surface. Les calculs théoriques ont montré que la structure de silice linéaire est plus favorable énergétiquement que la silice bidimensionnelle, ce qui explique son observation expérimentale. Ces

études pourraient être faites par STM sur une plus grande échelle, nous pouvons ainsi imager les marches atomiques avant la croissance de ces structures.

Chapitre 5

Croissance de cellules de carbone sur un substrat de graphène



Sommaire

5.1 Croissance de cellules de carbone.....	77
5.1.1 Procédure de croissance.....	77
5.1.2 Observation des cellules.....	78
5.1.3 Croissance de la structure sous irradiation.....	81
5.1.4 Analyse chimique sur la structure.....	82
5.1.5 Élimination des effets d'artéfacts.....	84
5.1.6 Modèle et calculs ab initio.....	85
5.1.7 Simulation d'image.....	87
5.2 Discussion et conclusion.....	87

Dans ce chapitre sont présentés nos résultats concernant la croissance *in-situ* de cellules de carbone sur un substrat de graphène en présence de nanoparticules métalliques. Cette étude était réalisée en collaboration avec l'équipe de microscopie à l'ONERA sous la direction de A. Loiseau. La croissance et l'observation ont été faites *in-situ* en utilisant différents microscopes, notamment ceux installés à l'IPCMS dont les paramètres ont déjà été mentionnés dans le second chapitre, le microscope ZEISS LIBRA 200 FE à l'ONERA et le microscope Titan à l'Institut de Technologie à Karlsruhe. Une étude théorique en collaboration avec le groupe de L. Magaud à Grenoble est en cours d'achèvement afin

d'identifier un modèle compatible avec les observations expérimentales et d'étudier la stabilité de ces cellules.

5.1 Croissance de cellules de carbone

5.1.1 Procédure de croissance

L'échantillon utilisé pour cette étude est constitué de quelques couches de graphène recouvertes d'un film métallique (Fe, Co, Ru ou Ni) ayant une épaisseur de 5 nm, supportées par une grille de microscopie standard. Comme évoqué dans le chapitre 3, le graphène est préparé par exfoliation mécanique d'un morceau de graphite naturel⁵. Cet échantillon est ensuite monté dans un porte-objet chauffant du MET. Le recuit à haute température (700°C) pendant une dizaine de minutes entraîne la formation d'îlots métalliques sur la surface du graphène. Ce recuit est suivi d'un refroidissement à 470°C de l'échantillon. Suite à ce processus de chauffage, des cellules ayant un diamètre d'environ 0.36 nm ont été observées autour des nanoparticules métalliques (figure 5.1).

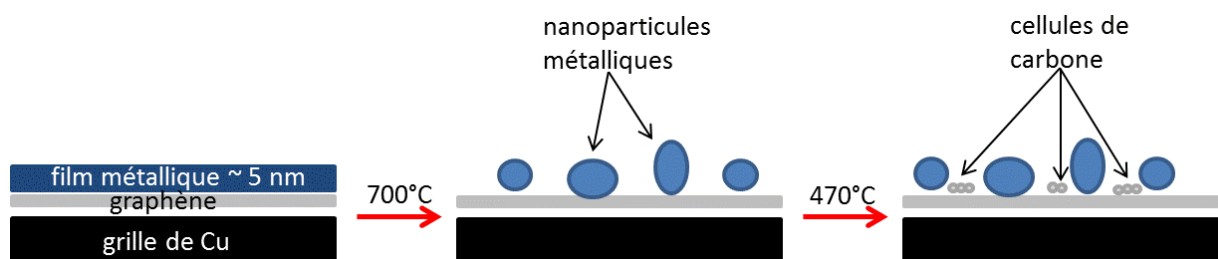


Figure 5.1 : Schéma descriptif du principe expérimental. Aucune échelle n'est prise en compte.

Une image typique de nos observations expérimentales après le processus de chauffage est montrée dans la figure 5.2. Cette image est prise à l'aide du microscope de l'institut de Karlsruhe. Ce microscope est de type Titan (80-300 kV). Il dispose d'un correcteur d'aberrations sphériques au niveau de l'objectif permettant une résolution spatiale de 0.08 nm. Dans cette figure des nanoparticules de Co sont dispersées sur une surface constituée de quelques couches de graphène. Nous pouvons remarquer qu'il existe des cellules (indiquées par des flèches) à la surface du graphène. Celles-ci sont plus visibles lors du filtrage du réseau du graphène (figure 5.2b).

⁵ cf. chapitre 3 section 3.2

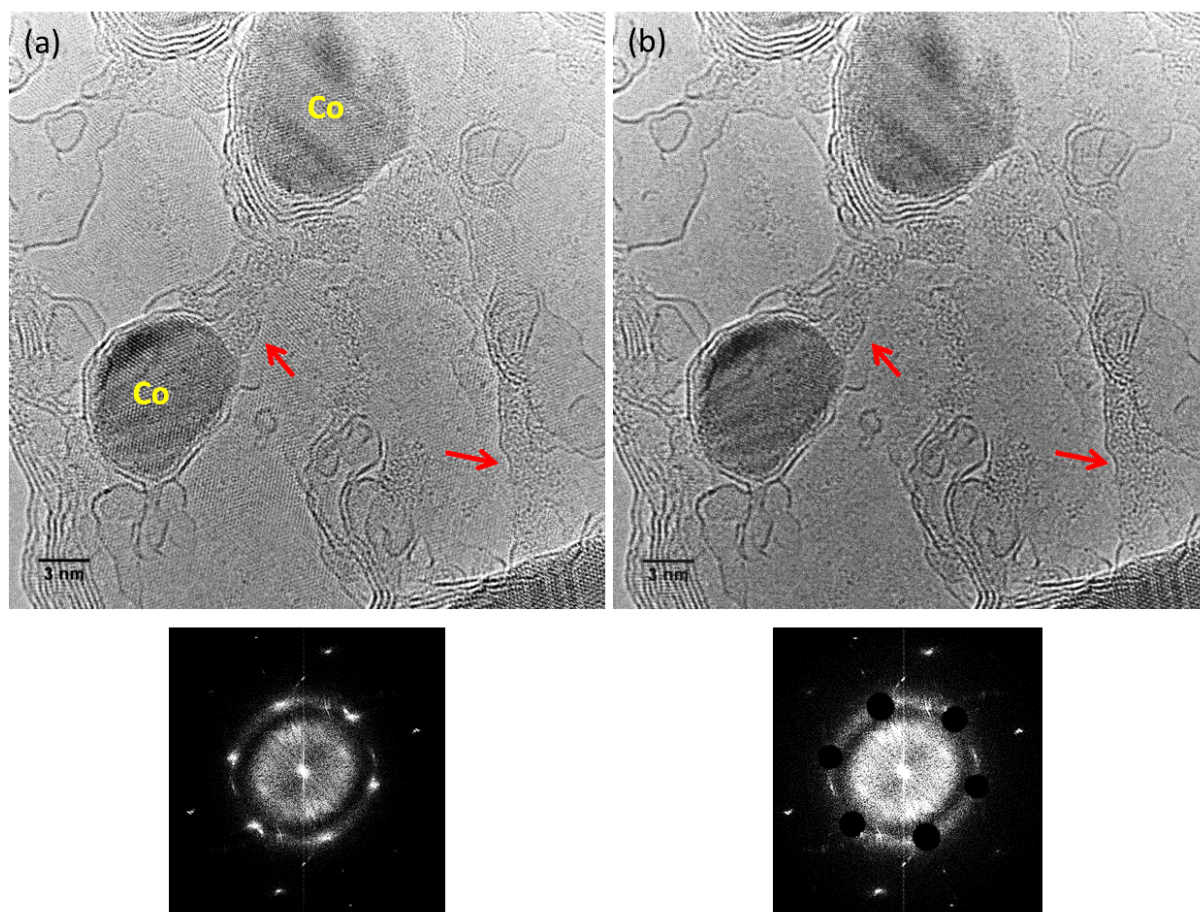


Figure 5.2 : Images MET à 300 kV des structures cellulaires (indiquées par des flèches) autour des nanoparticules de Co. (b) Même image que (a) après le filtrage du réseau de graphène comme indiqué dans les FFT correspondantes.

Des observations similaires étaient obtenues pour les différents métaux de transition étudiés, excepté pour le cas du Ni que nous allons discuter ultérieurement dans le chapitre.

Ces cellules sont préférentiellement connectées au bord des nanoparticules, cependant il faut noter que quelques-unes sont isolées sur la surface du graphène. Dans ce qui suit nous allons présenter quelques exemples de ces observations.

5.1.2 Observation des cellules

Les exemples présentés dans la figure 5.3 montrent la connectivité des cellules aux bords des nanoparticules. Dans ces images prises lors de différentes expériences effectuées à l'aide de notre microscope 2100F opérant à 200 kV, nous pouvons remarquer la reproductibilité et la similitude de ces cellules. Celles-ci présentent un diamètre de l'ordre de 0.36 nm et un contraste comparable à celui des petites structures graphitiques sur la surface du graphène, notamment des nanotubes ou des fullerènes C_{60} [109]. Quel que soit le type de microscope utilisé pour les observations de ces cellules, le contraste est identique.

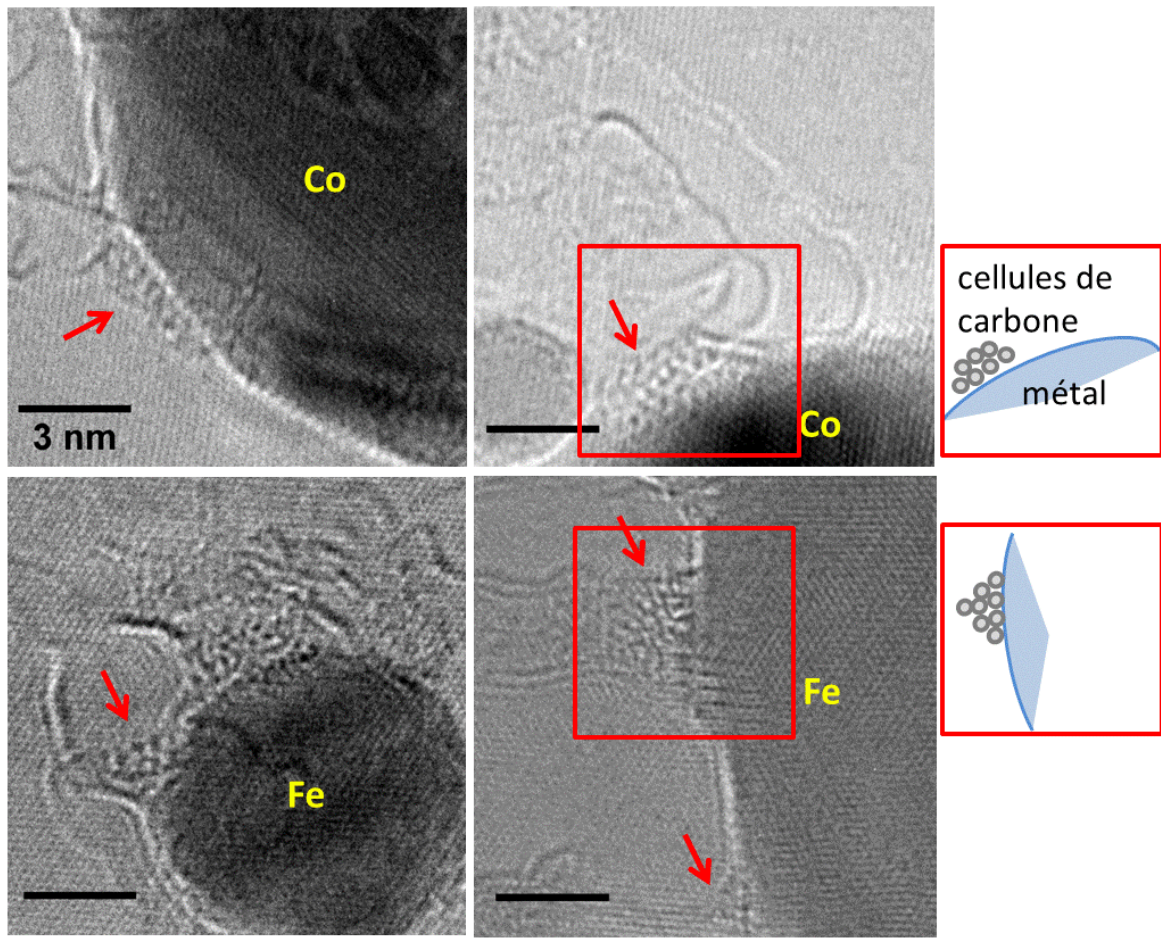


Figure 5.3 : Images MET des cellules connectées au bord des nanoparticules supportés par quelques couches de graphène. L'échelle est la même dans toutes les images.

Notons également l'observation de quelques cellules éloignées d'une dizaine de nanomètres des nanoparticules (figure 5.4). Ces cellules sont stables sous l'effet d'irradiation avec une intensité de faisceau d'électrons modérée et présentent le même diamètre que les cellules connectées au bord de la nanoparticule. Nous pouvons en déduire que ces cellules sont identiques.

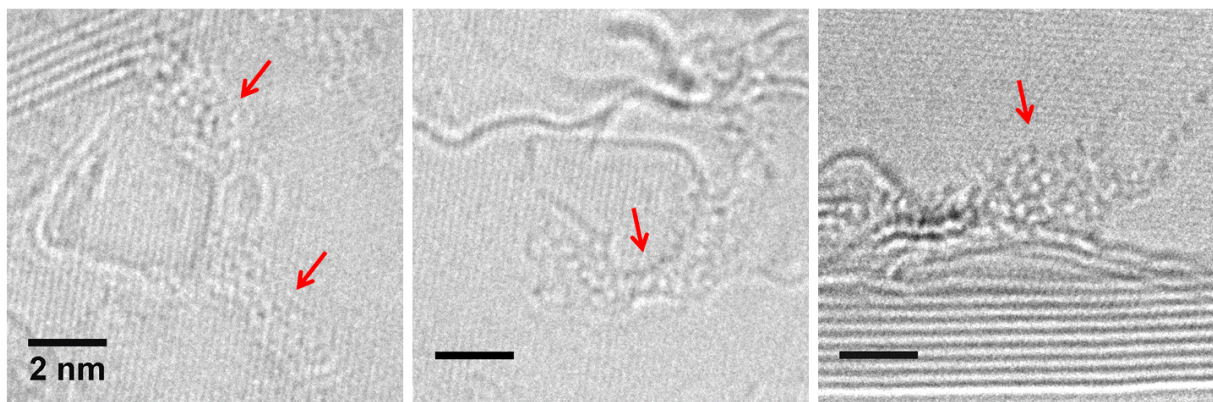


Figure 5.4 : Images MET de quelques cellules sur le substrat du graphène. L'échelle est la même dans toutes les images.

Afin de pouvoir constater la similitude du contraste de ces cellules avec celui du fullerène, nous présentons dans la figure 5.5 une image d'un cristal de fullerite issus de la littérature.

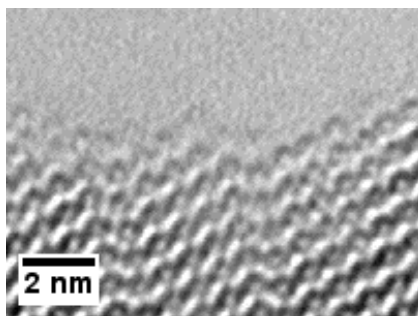


Figure 5.5 : Un cristal de fullerite constitué de molécules C₆₀ [110].

Nous avons mis en évidence que la présence de nanoparticules sur la surface du graphène et le chauffage à 700°C sont des conditions préalables à la croissance de ces cellules et que la densité de celles-ci augmente avec le chauffage répétitif de l'échantillon. Cette croissance peut ainsi être interprétée comme une croissance catalytique similaire à celles réalisées par notre équipe concernant la croissance des nanotubes et du graphène en présence des métaux catalytiques [106,107,111]. En effet, ces cellules croissent suite à la diffusion des atomes de carbone dans les nanoparticules à haute température pour ensuite former la structure sur la surface métallique. Aux températures expérimentales les nanoparticules peuvent diffuser et ainsi laisser ces cellules isolées à la surface du graphène.

En respectant ces conditions, les observations étaient possibles et similaires pour le Co, Fe et Ru, ce qui n'était pas le cas pour le Ni où nous n'avons vu aucune cellule à la surface. Ce résultat ne peut pas être expliqué en comparant les pourcentages de la solubilité du carbone dans ces métaux utilisés, vu que celui du Ni se trouve intermédiaire entre le Co et le Fe [112]. En revanche, l'observation de l'encapsulation de la plupart des nanoparticules de Ni, après le premier chauffage à 700°C, peut expliquer l'absence de formation de ces structures cellulaires (figure 5.6). En effet, ce recouvrement entraîne une passivation de la surface des nanoparticules de Ni. Nous devons également noter que le graphène recouvrant la surface des nanoparticules exerce une pression sous irradiation à haute température [113-115].

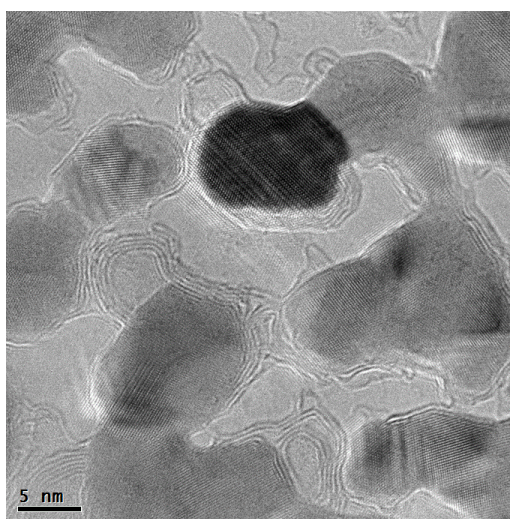


Figure 5.6 : Nanoparticules de Ni entourées de carbone à 700°C sur le graphène.

5.1.3 Croissance de la structure sous irradiation

Comme expliqué précédemment, ces cellules apparaissent après le recuit effectué au début de l'expérience et sont stables sous irradiation. Nous avons également constaté qu'en focalisant le faisceau d'électrons sur une nanoparticule supportée par le graphène, ces cellules commencent à croître en temps réel comme illustré dans la figure 5.7.

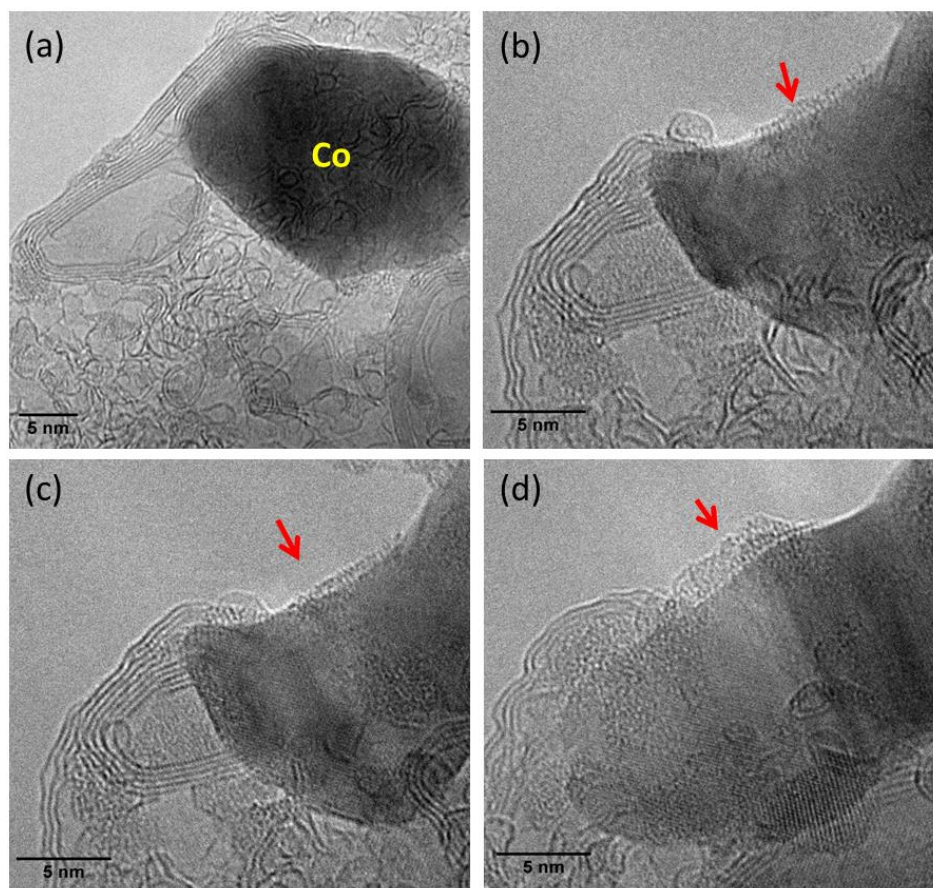


Figure 5.7 : Croissance de cellules de carbone (indiquées par une flèche) sur le bord d'une nanoparticule de Co sous irradiation à 470°C.

Sous irradiation intense de la nanoparticule, nous observons son changement de forme ainsi qu'une diminution des résidus de carbone sur sa surface. Suite à cette procédure nous observons la croissance d'une grande densité de cellules sur le bord de la nanoparticule de Co. Comme montré dans la figure 5.7d ces cellules présentent plutôt un arrangement amorphe.

Cette nouvelle croissance montre qu'après l'irradiation de la surface de la nanoparticule, des atomes de carbone restent encore dans le bulk de la nanoparticule métallique et diffusent pour ensuite se ségréger de nouveau à la surface.

Un deuxième exemple, de la croissance sous irradiation, est présenté dans la figure 5.8. Nous remarquons que dans la région agrandie de la figure 5.8c montre des cellules bien ordonnées sur le bord de la nanoparticule ayant un diamètre de l'ordre de 0.34 nm.

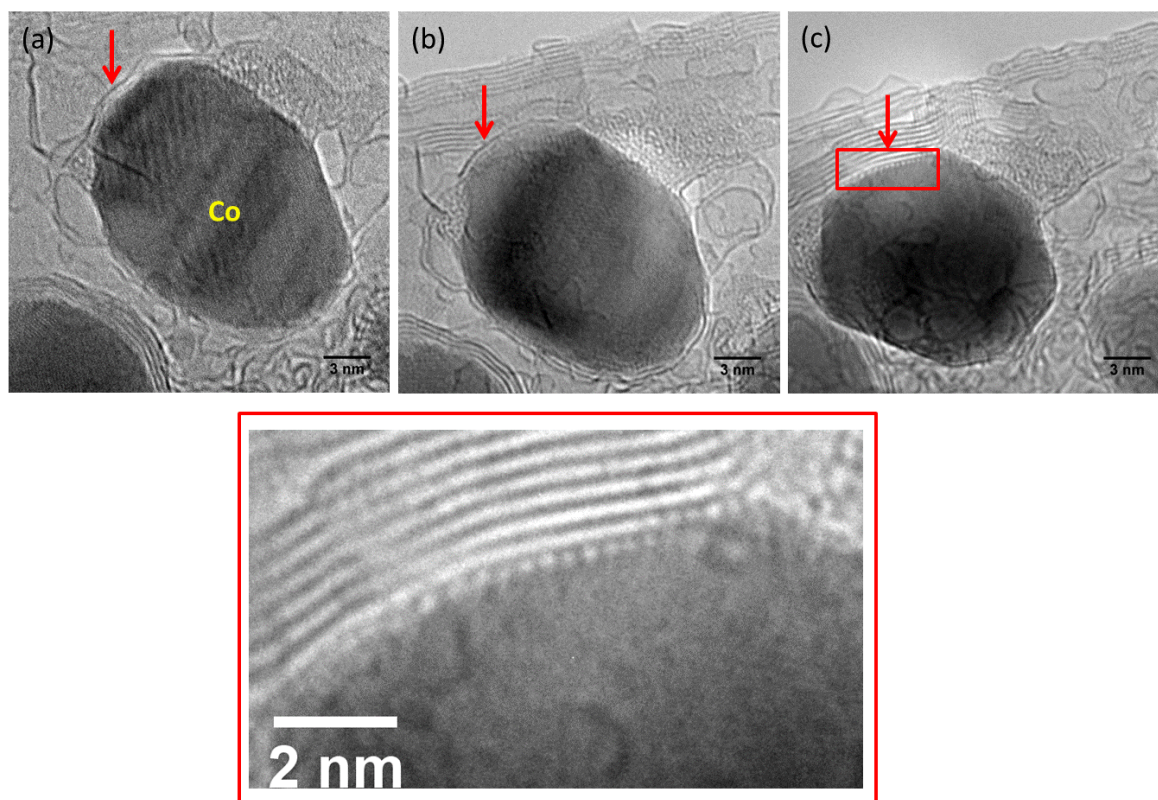


Figure 5.8 : Croissance de cellules ordonnées sur le bord d'une nanoparticule de Co à 470°C.

Nous pouvons ainsi mettre en évidence que l'effet d'irradiation à haute température peut entraîner la croissance en temps réel de ces cellules, cependant l'effet de recuit initial reste indispensable. Ces cellules présentent le même contraste dans les images que celui des petites structures carbonées qui se forment par l'effet du chauffage ou de l'irradiation en présence d'un catalyseur. Ceci nous permet de supposer que ces cellules sont des structures carbonées. Cette hypothèse fût ensuite vérifiée par EELS comme nous allons le détailler maintenant.

5.1.4 Analyse chimique sur la structure

Afin d'identifier la composition chimique de cette structure, nous avons eu recours à la méthode de spectroscopie EELS. Nous avons utilisé le microscope ZEISS à l'ONERA qui est implémenté d'un monochromateur électrostatique et comportant un spectromètre de type OMEGA dans la colonne. Celui-ci nous permet d'atteindre une résolution en énergie inférieure à 0.2 eV.

Il a été, tout d'abord, vérifié que l'échantillon ne contenait aucun autre élément que le carbone et le métal.

L'identification a ensuite été réalisée en détectant des spectres en balayant la sonde le long d'une ligne sur le bord de la nanoparticule, où nous avons observé la croissance d'une grande densité de cellules (figure 5.7). Nous avons pu mettre en évidence que ces cellules ne sont formées que d'atomes de carbone (figure 5.9).

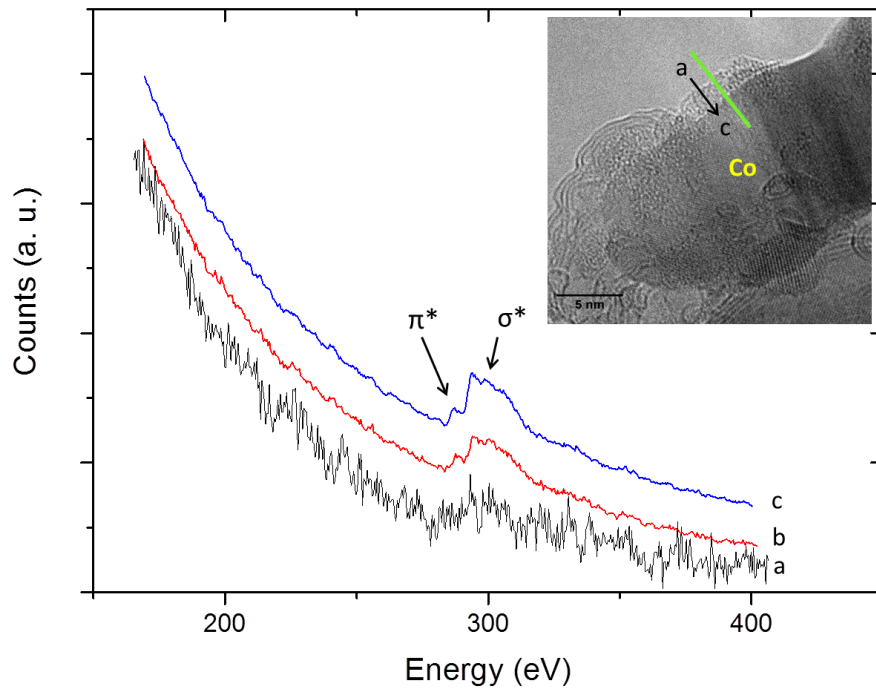


Figure 5.9 : Spectres EELS, correspondant au seuil K du C, pris lors du balayage de la sonde le long d'une ligne selon la direction indiquée dans l'image insérée.

Nous pouvons remarquer à partir des spectres EELS b et c de la figure 5.9, correspondants aux cellules de carbone sur le bord de la nanoparticule, la présence des pics π^* et σ^* du seuil K du carbone. Nous pouvons en déduire que ces cellules présente à la fois des hybridations sp^2 et sp^3 . En comparant le spectre c de la figure 5.9 avec celui du spectre de la figure 5.10 correspondant au seuil K du carbone d'un nanotube de carbone, nous pouvons remarquer que le pic π^* est beaucoup plus intense dans le cas de nanotubes de carbone multiparois que ces petites cages.

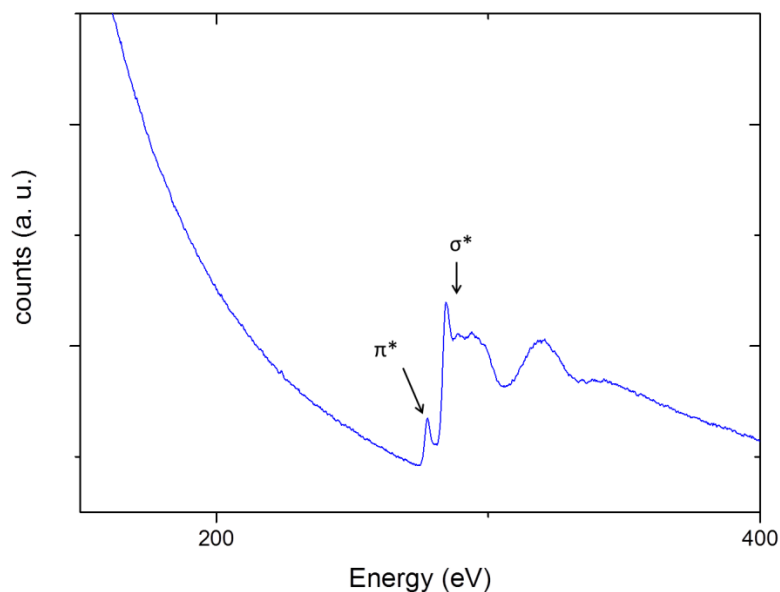


Figure 5.10 : spectre EELS du seuil K du carbone de nanotubes de carbone multiparois.

5.1.5 Élimination des effets d'artéfacts

Afin d'éliminer tout effet d'artefact, nous avons étudié, tout d'abord, l'effet de focalisation sur un atome de Fe. Ceci a été réalisé en simulant l'image d'un atome de Fe à différents focus à l'aide du logiciel EMS.

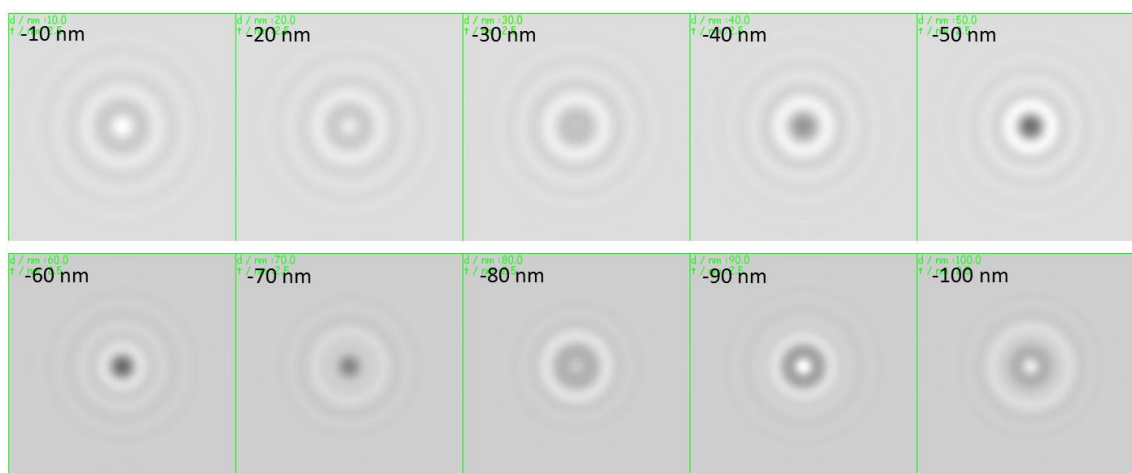


Figure 5.11 : Images simulées d'un atome de Fe par EMS à différents focus.

À partir de ces images simulées (figure 5.11), nous pouvons remarquer que l'image correspondante à un atome de Fe à un focus de -10 et -90 nm est un cercle ayant un centre brillant. Celui-ci présente un diamètre de ~ 0.36 nm qui est une valeur comparable à celle mesurée pour les cellules de carbone observées dans nos expériences. Nous pouvons en déduire qu'à ± 30 nm du focus de Scherzer nous pouvons voir des anneaux correspondant aux franges de Fresnel, comme montré expérimentalement dans la figure 5.12.

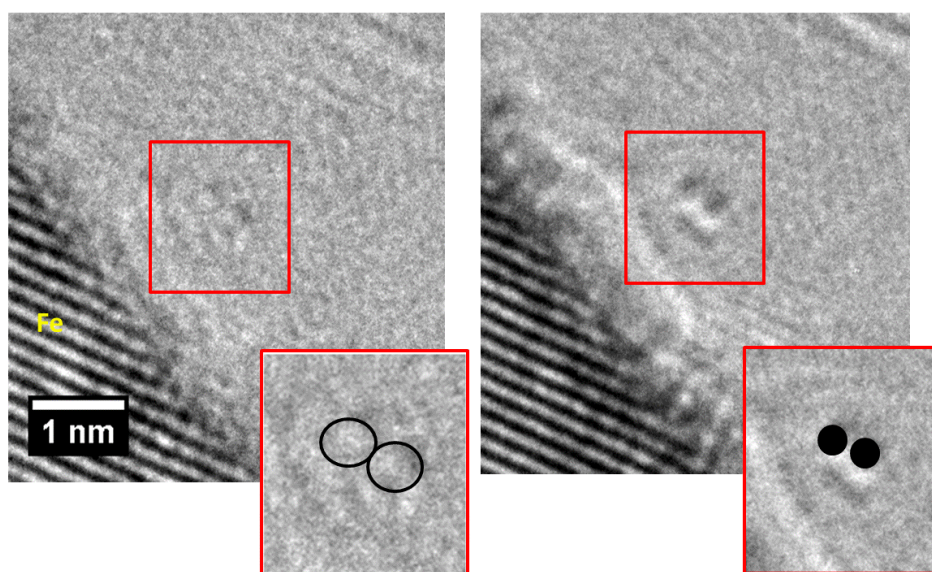


Figure 5.12 : Images de deux atomes de Fe sur la surface du graphène à une différence de 30 nm de focus.

Dans la figure 5.12 nous remarquons une illusion de cellule à une différence de 30 du defocus Scherzer. Il est évident que le contraste de ces cellules est différent de celui observé pour les cellules de carbone. Afin de confirmer la présence de cellules de carbone sur la surface du graphène, et d'éliminer le fait que ceux-ci sont un artefact, nous avons testé l'effet du changement du defocus pour ces cages. Nous pouvons remarquer que dans la figure 5.13 la persistance des cellules lors du changement du defocus.

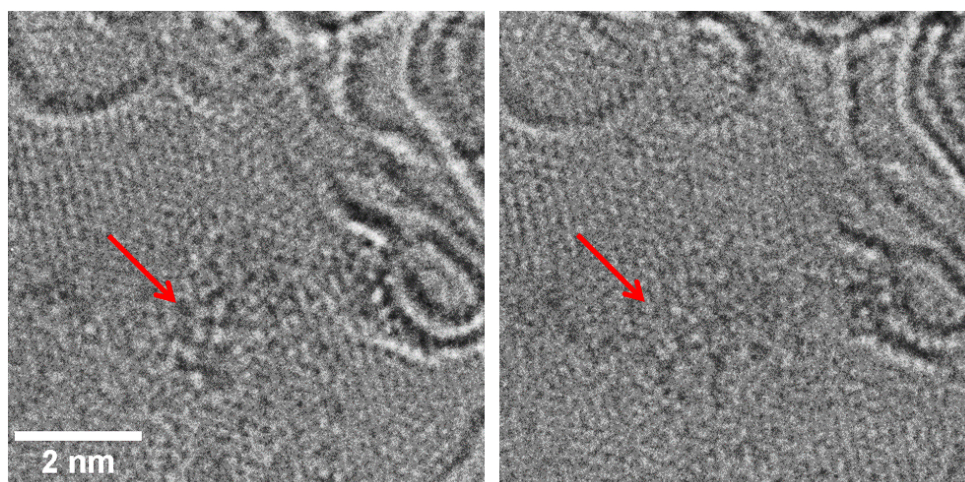


Figure 5.13 : Images de quelques cages (indiqué par une flèche) de carbone sur la surface du graphène à une différence de 30 nm de defocus.

5.1.6 Modèle et calculs ab-initio

L'étude théorique qui va être présentée dans ce paragraphe a été réalisée par A. Hallal et L. Magaud à Grenoble. Cette étude est en cours de finition.

Tout d'abord les énergies de quelques structures de fullerènes en forme de cage, présentées dans la figure 5.14, ont été calculées.

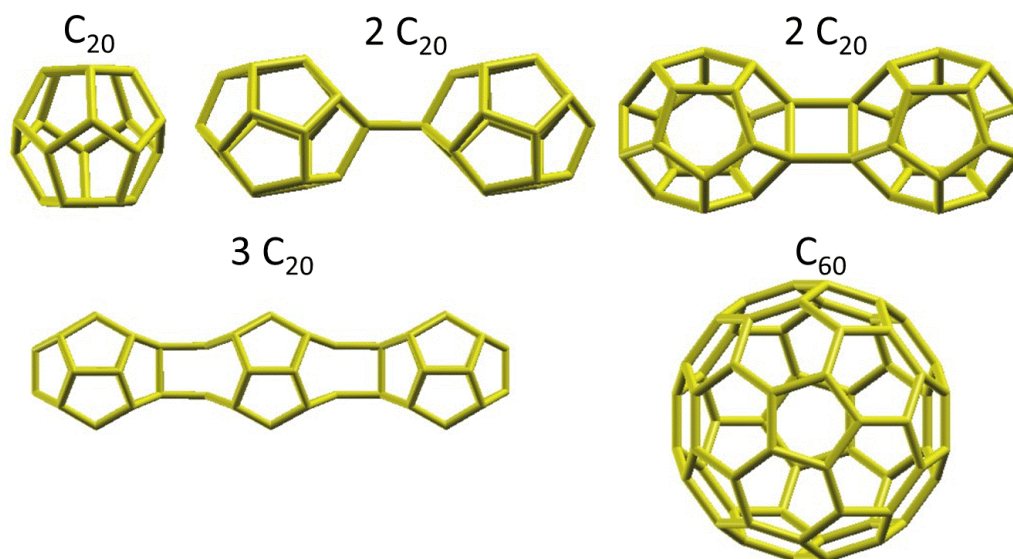


Figure 5.14 : Différentes structures étudiées.

Les énergies correspondantes à ces structures sont présentées dans le tableau 5.1. Le dimère de C_{20} est présenté sous deux formes possibles. En effet, deux molécules C_{20} sont connectées par une seule ou deux liaisons covalentes. D'après les énergies calculées la configuration la plus stable est celle qui présente une double liaison.

Tableau 5.1 : Energies calculées des structures.

Structure	Energie (eV/atome)
C_{20}	-8.088
2 C_{20}	-8.15
2 C_{20} (double liaison)	-8.195
3 C_{20}	-8.223
C_{60}	-8.845

Les énergies de ces structures suspendues sur la surface du graphène étaient également calculées. Les défauts présents à la surface du graphène consistent en des sites de piégeage des atomes ou des molécules présents à la surface [77]. Des défauts de types 8-5-8 et 555-777⁶ ont été créés à la surface du graphène [30]. L'étude de l'énergie d'adsorption d'une molécule C_{20} , dans un premier temps, sur le défaut 5-8-5 a donné une énergie de -0.182 eV/ molécule de C_{20} tandis que celle sur le défaut 555-777 a donné une énergie de -0.0247 eV/ molécule de C_{20} . Nous pouvons en déduire que l'adsorption d'une molécule de C_{20} sur le premier type de défaut est plus favorable énergétiquement. En considérant, dans un deuxième temps, un polymère de C_{20} constitué de trois molécules sur le défaut 5-8-5 l'étude de l'énergie d'adsorption a donné une valeur de -0.02976 eV/ 3 molécules de C_{20} . Afin de mener une comparaison de la stabilité de ce polymère avec la molécule C_{60} , celle-ci a été également déposée sur le défaut 5-8-5 du graphène. L'énergie d'adsorption correspondant a donné une valeur de -0.019 eV/ molécule de C_{60} . Nous pouvons en déduire que le polymère C_{20} est énergétiquement plus favorable qu'une molécule de C_{60} sur la surface de graphène.

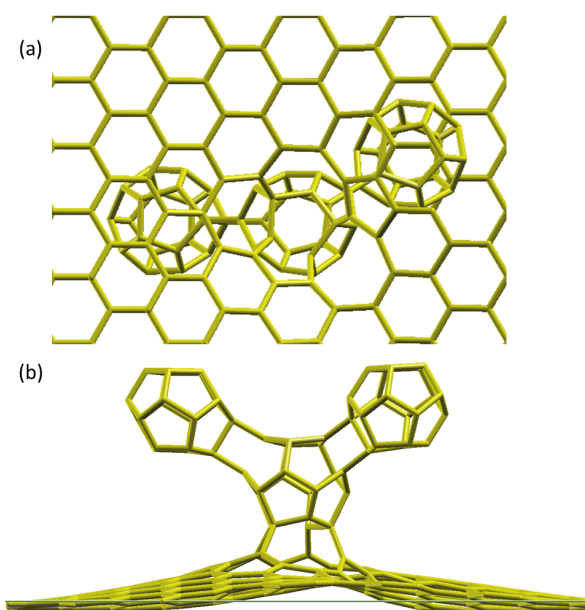


Figure 5.15 : Modèle d'un polymère C_{20} déposé sur le défaut 5-8-5 d'une surface de graphène en vue de dessus (a) et en vue de côté (b).

⁶ cf. chapitre 1 section 1.2.2.b

5.1.7 Simulation d'image

En considérant le modèle du polymère constitué de trois molécules de C_{20} adsorbé dans un défaut de type 5-8-5 du graphène (figure 5.15), nous avons pu réaliser des simulations d'images à l'aide du logiciel EMS (Electron Microscopy Simulation).

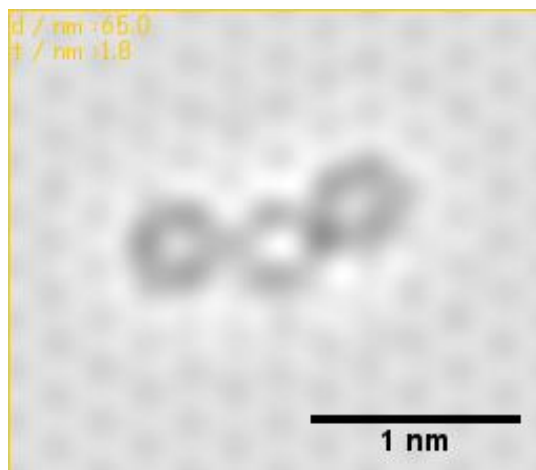


Figure 5.16 : Image simulée du polymère C_{20} sur le défaut 5-8-5 du graphène en vue de dessus.

La figure 5.16 est prise à un défocal de - 65 nm. Nous pouvons remarquer une similitude et un accord avec nos images expérimentales de ces petites cages de carbones.

5.2 Discussion et conclusion

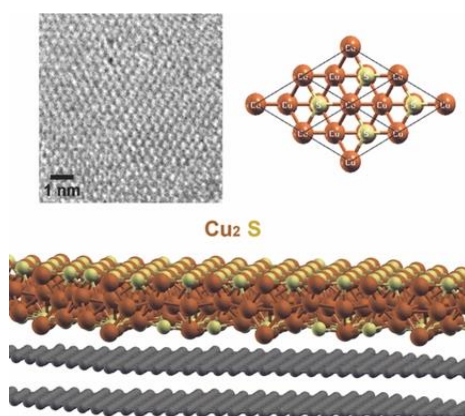
Aux vues de ces résultats expérimentaux, nous avons pu mettre en évidence la croissance et la caractérisation de petites cellules de carbone ayant un diamètre de l'ordre de 0.36 nm en présence d'un catalyseur métallique, tel que Co, Fe et Ru. Sous l'effet du recuit réalisé au début de l'expérience les atomes de carbone diffusent dans le bulk des nanoparticules métalliques. Celles-ci étant saturées par le carbone entraine la croissance de petites cages de carbone à sa surface. Après la croissance, à haute température, quelques nanoparticules peuvent diffusées à la surface du graphène ce qui explique l'observation de cellules isolées. La croissance était reproductibles en utilisant différent microscope et pour les différents métaux utilisés (Co, Fe et Ru) excepté le Ni. Ceci étant expliqué par l'observation d'une rapide encapsulation de la plupart des nanoparticules de Ni après le recuit.

Les premiers calculs ab initio montrent un modèle compatible avec nos résultats expérimentaux. Celui-ci est un polymère constitué de molécules C_{20} . Les images simulées correspondants à ce modèle montrent une ressemblance avec les images expérimentales. Cependant il faut noter que l'énergie correspondant à ce modèle est assez élevée et que d'autres structures doivent être étudiées.

Cette croissance est reproductible mais limitée à une échelle de quelques angströms entraînant une difficulté de l'identification de sa structure atomique. Dans des études futures nous envisageons d'améliorer la reproductibilité de cette croissance, d'optimiser les analyses EELS et d'essayer de réaliser la croissance sur une échelle macroscopique.

Chapitre 6 :

Croissance d'une structure bidimensionnelle du Cu_2S sur la surface du graphène :



Sommaire

6.1 Le sulfure de cuivre.....	90
6.1.1 Le chalcocite.....	90
6.1.2 Structure atomique du $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	91
6.1.3 Synthèse des nanocristaux $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	91
6.2 Croissance de la structure du Cu_2S (2D).....	92
6.2.1 Mécanisme de croissance.....	92
6.2.2 Observation de la croissance <i>in-situ</i>	93
6.2.3 Symétrie de la structure.....	94
6.2.4 Diffusion de la structure.....	95
6.2.5 Identification des constituants de la structure par EELS.....	96
6.2.6 Estimation de l'épaisseur de la structure par imagerie HAADF.....	97
6.2.7 Modèle théorique de la structure.....	97
6.2.8 Discussion.....	98
6.3 Conclusion.....	99

Dans ce chapitre sont présentés les travaux concernant la croissance *in-situ* de la plus fine structure cristalline de sulfure de cuivre sur la surface du graphène. Bien que l'observation de cette croissance n'était pas l'objectif initial, elle nous a incité à mener une étude plus approfondis. Dans la première partie de ce chapitre nous exposons brièvement la structure de sulfure de cuivre en mettant l'accent sur le chalcocite. Dans une seconde partie nous présentons nos résultats. Cette étude était menée avec un porte objet chauffant d'un microscope électronique en transmission. La croissance de cette structure était observée en temps réel à une résolution atomique. La caractérisation des éléments chimiques constituant cette structure était réalisée par EELS en mode STEM. Les travaux théoriques, réalisés par nos collaborateurs à Nancy, ont montré un modèle de structure compatible avec nos résultats expérimentaux.

6.1 Le sulfure de cuivre

Depuis la découverte des propriétés photovoltaïques des couches minces de sulfure de cuivre [116], les nanocristaux de ce matériau n'ont cessé d'attirer l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs multiples applications, notamment les refroidissements thermoélectriques, les enregistrements optiques, les nanocommutateurs, les transformateurs photoélectriques et les capteurs. Le composé Cu-S peut exister sous plusieurs phases avec différentes stœchiométries allant du plus riche en Cu (le chalcocite Cu_2S) au moins riche en Cu (le covellite CuS) avec plusieurs phases intermédiaires [117]. Toutes ces phases ont été identifiées comme étant des matériaux semi-conducteurs de type p due à la présence de lacune dans le réseau du Cu [118].

6.1.1 Le chalcocite

Selon la température, le chalcocite massif peut exister sous trois formes cristallines comme montré dans la figure 6.1 [33]. En effet, à une température inférieure à 104°C le chalcocite existe sous une phase γ monoclinique connue par la phase "low-chalcocite". À une température comprise entre 104 et 436°C , il existe sous une phase β hexagonale connue par la phase "high-chalcocite". À une température supérieure à 436°C , il existe sous une phase α cubique connue par "cubic-chalcocite".

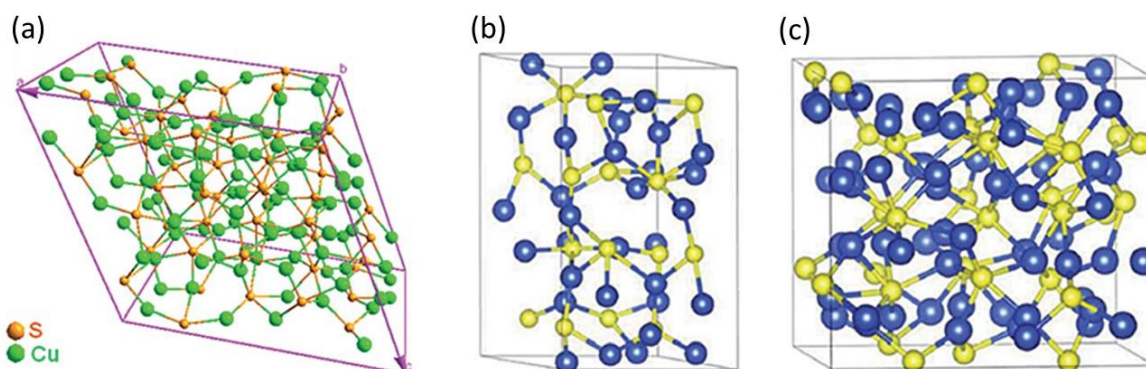


Figure 6.1 : Structure cristalline du chalcocite. (a) "low-chalcocite", (b) "high-chalcocite" et (c) "cubic-chalcocite" [33].

6.1.2 Structure atomique du $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$

Beaucoup d'études se sont intéressées à la structure atomique du $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ du fait de la complexité de celle-ci. Selon Buerger et Wuensch cette structure est constituée d'atome de S occupant des sites d'un réseau hexagonale alors que les atomes de Cu occupent arbitrairement des sites interstitiels avec une distribution statistique qui dépend de la température [119]. En utilisant la dynamique moléculaire ab initio, Wang *et al.* ont mis en évidence que la phase $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ est plutôt une phase hybride solide-liquide où les atomes de S sont fixes et forment un réseau hexagonale tandis que les atomes de Cu sont mobiles et présentent un comportement similaire à un liquide [120]. Comme montré dans la figure 6.2a, ils ont considéré que la structure est un empilement de ces couches d'atomes de soufre suivant une configuration A-B-A-B avec des atomes de Cu occupant arbitrairement les sites *a*, *b*, *c*. La structure de haute symétrie, ainsi obtenue, présente une petite maille élémentaire constituée de deux molécules de Cu_2S (avec $a = 3.89 \text{ \AA}$, $c = 6.88 \text{ \AA}$, et $c/a = 1.77$). L'étude de la diffusion des atomes de Cu et du S dans cette phase a confirmé que les atomes de S sont immobile et que ceux du Cu diffusent entres ces sites (figure 6.2b).

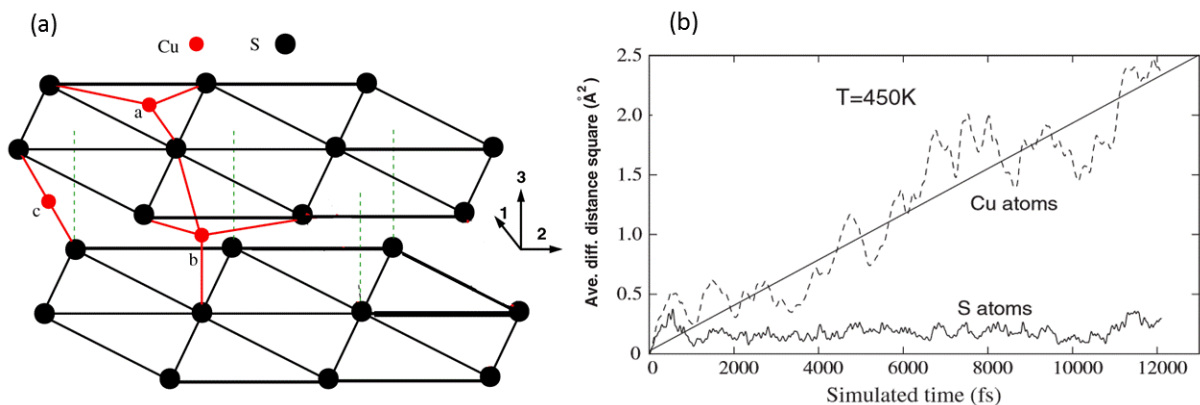


Figure 6.2 : (a) Schéma de la structure $\beta(\text{Cu}_2\text{S})$. (b) Moyenne des carrés de la distance de diffusion en fonction du temps t du $\beta(\text{Cu}_2\text{S})$ à 450 K [120].

Le caractère de fluctuation entre les différentes phases du Cu_2S [121] ainsi que la diffusion des atomes de Cu dans le solide $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ [120] en font un matériau très intéressant.

6.1.3 Synthèse des nanocristaux $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$

Beaucoup d'effort a été consacré à la synthèse des nanocristaux de sulfure de cuivre, notamment les réactions à l'état solide, l'irradiation, la sono-chimie, l'hydrothermale, la solvothermale, et par CVD [35-39]. La synthèse des fines plaquettes de $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ d'une épaisseur supérieure à 3 nm, a été réalisée à l'aide d'une procédure chimique par korgel *et al.* [40,41]. Aucune étude n'a pu observer de plus fine structure que ces plaquettes. Dans ce qui suit nous présentons la croissance d'une structure quasi-bidimensionnelle de $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$.

6.2 Croissance de la structure du Cu_2S (2D)

6.2.1 Mécanisme de croissance

L'échantillon utilisé dans ces expériences est une membrane de carbone amorphe d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm suspendue sur une grille de microscopie standard en cuivre. Ces grilles commerciales contiennent généralement des petites impuretés de soufre. Cette contamination survient lors de la préparation de la membrane qui consiste à évaporer du carbone à partir des électrodes en graphite.

L'effet de recuit *in-situ* de cet échantillon à 700°C pendant quelques minutes, entraîne la formation de nanoparticules. Ces nanoparticules ont été identifiées comme étant du cuivre à l'aide des deux techniques d'analyses : EDX et EELS. Cette observation a déjà été mise en évidence par Zhang *et al.* [122]. En effet, ils ont montré que le chauffage *in-situ* d'une grille de cuivre à haute température ($> 500^\circ\text{C}$), entraîne une diffusion de nanoparticules de cuivre de la grille vers la membrane.

La température est ensuite réduite et maintenue à 470°C . L'irradiation du bord de ces nanoparticules de Cu avec un faisceau d'électrons ayant une densité de courant de l'ordre de 10 A/cm^2 , entraîne la croissance d'une structure cristalline. Celles-ci sont des structures fines en formes de lamelles de différentes tailles et formes allant de 5 à 20 nm. Le processus expérimental de croissance est simplifié dans la figure 6.3.

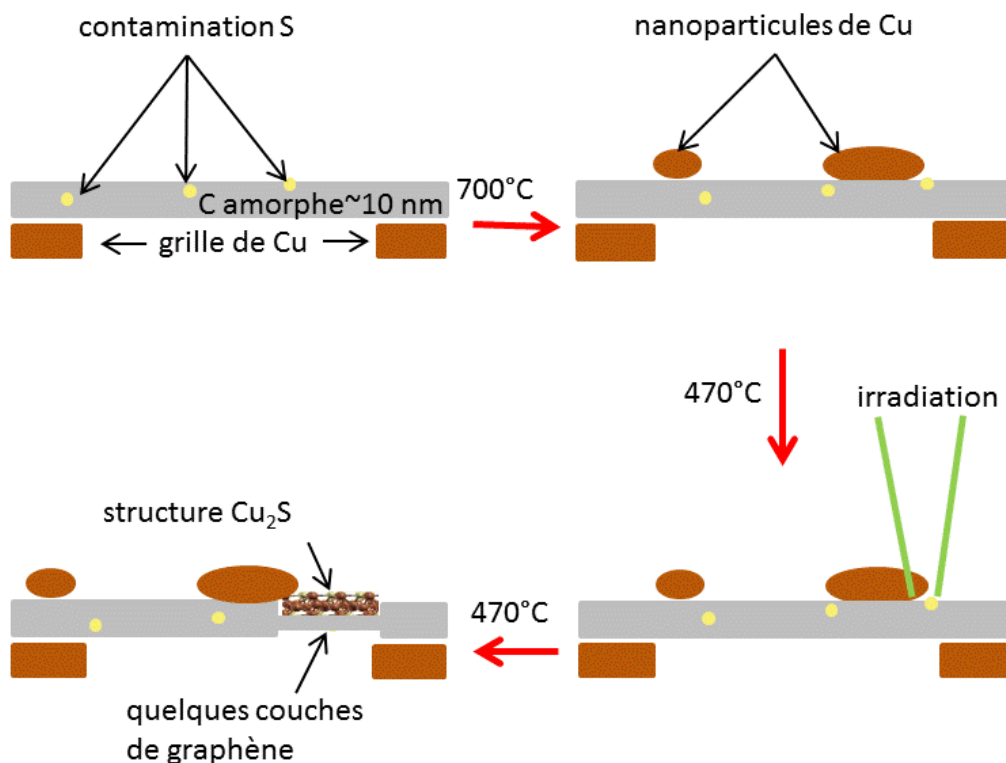


Figure 6.3 : Schéma descriptif du processus expérimental de croissance *in-situ* de la structure Cu_2S . Aucune échelle n'est prise en compte.

6.2.2 Observation de la croissance in-situ

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, nous avons observé la croissance d'une structure cristalline proche du bord des nanoparticules de Cu suite à leurs irradiations avec un faisceau d'électrons intense. La figure 6.4 montre une série d'images illustrant le dynamisme de cette croissance proche du bord de la nanoparticule à 450°C.

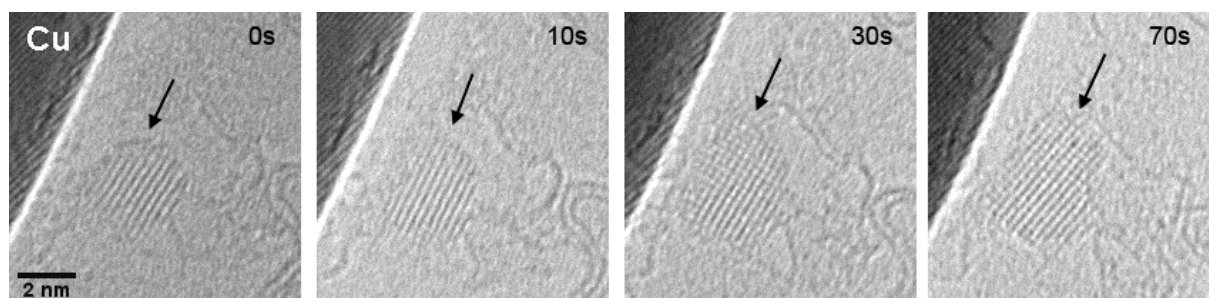


Figure 6.4 : Images de la croissance d'un nanocristal de Cu_2S (indiqué par une flèche). Le temps d'observation est indiqué sur les images.

Nous avons étudié l'effet du chauffage sur la croissance de ces structures et nous avons vérifié que le chauffage préalable de l'échantillon à 700°C était non seulement nécessaire pour la formation des nanoparticules de Cu mais aussi pour la croissance de ces nanocristaux. Une plage de température où la croissance était réalisable a été déterminée. En effet, la croissance apparaissait à des températures comprises entre 300 et 500°C. De plus celle-ci est d'autant plus rapide à haute température. Nous avons remarqué que ces structures persistent en réduisant la température à température ambiante.

Nous avons distingué deux types de cristaux : bidimensionnelles et tridimensionnelles.

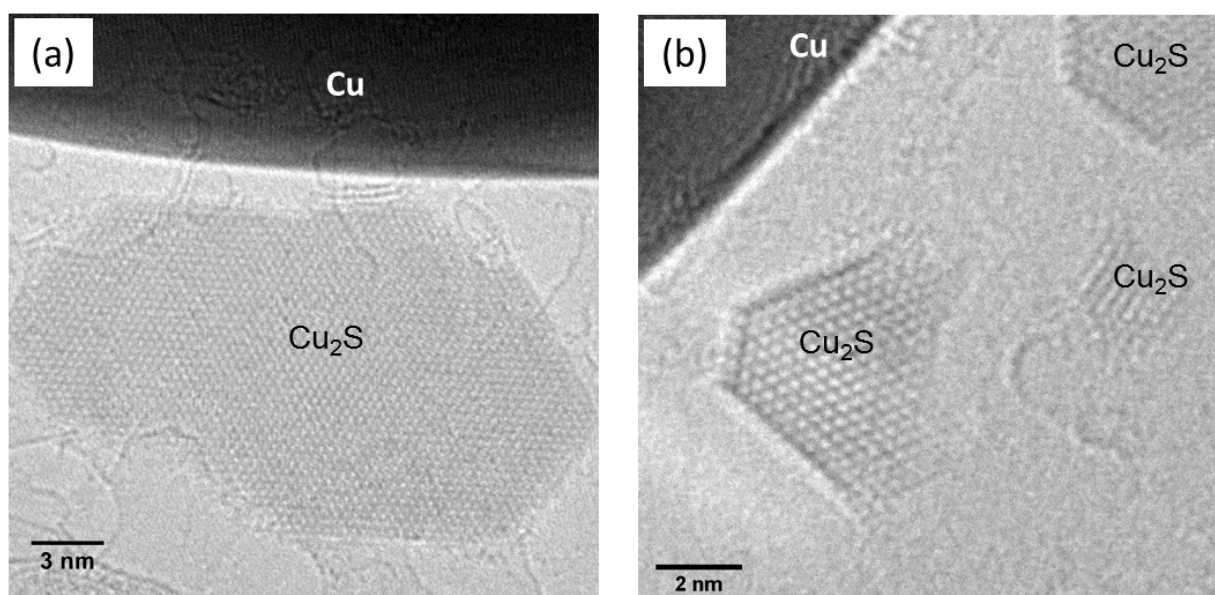


Figure 6.5 : Croissance de structures cristallines: bidimensionnelle (a) et tridimensionnelle (b).

Dans la plupart des croissances, les structures cristallines montrent un contraste latéral faible et uniforme, comme montré dans la figure 6.5a. Ceci indique que ces structures sont plutôt des structures minces bidimensionnelles. Celles-ci présentent généralement une extension latérale d'une vingtaine de nanomètres. Cependant dans quelques croissances, comme celle de la figure 6.5b, nous observons plutôt des cristaux tridimensionnels de taille inférieure à 5 nm.

Dans la figure 6.5 nous pouvons remarquer que le carbone amorphe s'est cristallisé suite au chauffage associé à l'irradiation avec le faisceau d'électrons intense. Nous pouvons en déduire que la croissance se fait sur la surface d'un substrat graphitique constitué d'un empilement de couches de graphène.

6.2.3 Symétrie de la structure

En examinant la symétrie de différentes structures observées, nous avons mis en évidence l'existence de deux symétries possibles : hexagonale ou carrée, avec une densité plus importante de structure présentant une symétrie hexagonale.

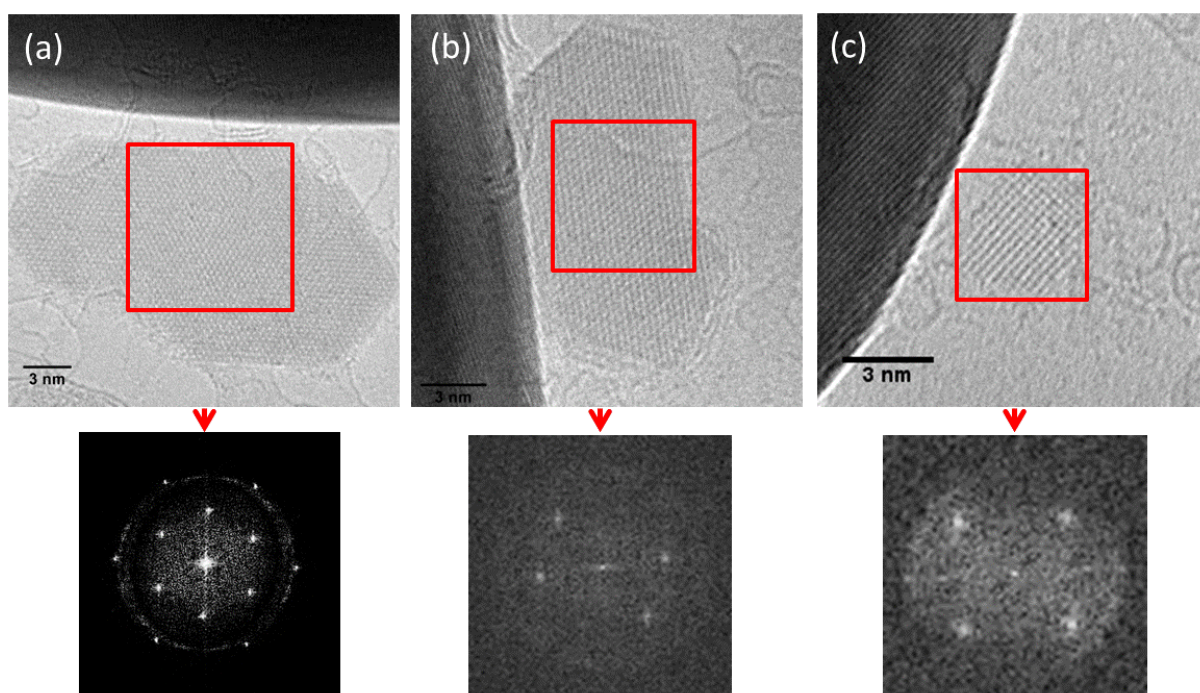


Figure 6.6 : Images MET de différents cristaux de Cu_2S . Les transformées de Fourier au-dessous des images correspondent aux régions indiquées par des carrés.

Dans les images 6.6a et 6.6b, nous observons deux structures d'une largeur latérale de ~ 20 nm ayant un contraste et une épaisseur uniformes. Les transformées de Fourier de ces structures présentent une symétrie hexagonale avec des distances de 3.3 \AA et 1.9 \AA . Cependant sur l'image 6.6c, nous observons un nanocristal ayant une symétrie carrée avec des distances de 2.7 \AA et 1.9 \AA . Ces distances sont en accord avec celles rapportées de la structure de couches minces de $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ par le

groupe de Sigman [40] et celles dans la base de données cristallographique (ICDD⁷) mentionnées dans le tableau 6.1 [123].

Tableau 6.1 : Valeurs des distances correspondantes au $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ d'après la base de données ICDD et ceux trouvées expérimentalement.

(hkl)	d (Å)	d (Å) expérimentales
(100)	3.421	3.3
(102)	2.403	2.7
(110)	1.975	1.9

6.2.4 Diffusion de la structure

Nous avons remarqué que ces structures étaient plutôt stables sous irradiation avec le faisceau d'électrons. Toutefois, nous avons rarement observé des diffusions de ces structures sur la surface de carbone. Un exemple de cette diffusion est illustré dans la figure 6.7.

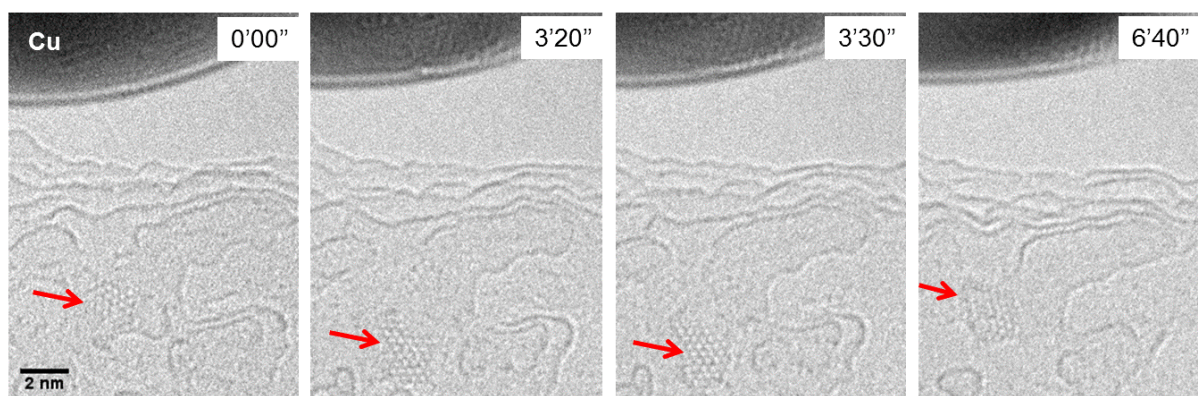


Figure 6.7 : Images de la diffusion d'une petite structure (indiquée par une flèche) lors de sa croissance sur quelques couches de graphène à 470°C. Le temps d'observation est indiqué sur les images.

Cette série d'images montre la même région à des temps différents. Dans la première image nous remarquons l'apparition de la structure sur la membrane de carbone qui vient d'être cristallisée sous l'effet d'irradiation. Après plus de 3 minutes nous observons un premier saut de la structure. La structure continue à croître et subit ensuite un deuxième saut pour revenir à la position initiale. Nous pouvons déduire de cette observation la faible liaison entre la structure et le substrat.

⁷ ICDD : The International Centre for Diffraction Data

6.2.5 Identification des constituants de la structure par EELS

Afin d'identifier les éléments chimiques constituant cette structure ainsi que sa stœchiométrie, nous avons eu recours à la spectroscopie de perte d'énergie (EELS) en mode balayage. Sachant que la structure croît sur un substrat de carbone, il est évident qu'en plaçant la sonde sur cette dernière et en relevant un spectre nous obtenons des signaux provenant de la superposition de la structure et du substrat. Pour contourner ceci, nous avons dû éliminer une partie de la membrane du carbone sur laquelle la structure est suspendue, en y créant un trou à l'aide d'un faisceau intense. Comme montré dans l'image insérée sur le spectre de la figure 6.8, on voit que la structure présente une partie qui est suspendue dans le vide.

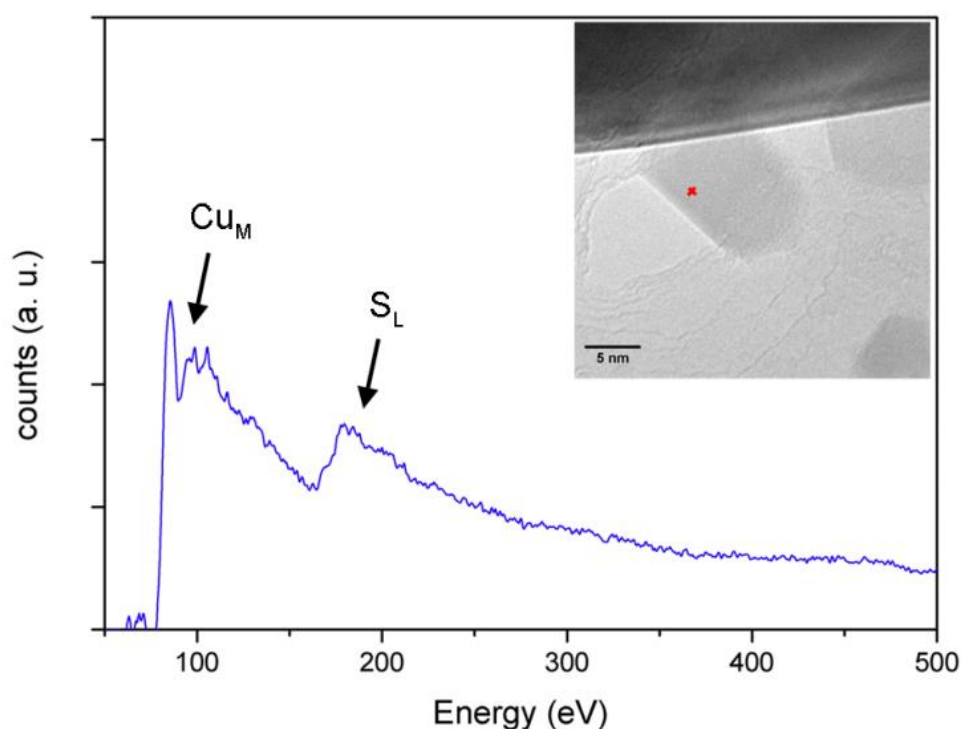


Figure 6.8 : Spectre EELS en mode STEM correspondant à la région indiquée par une croix dans l'image MET.

Le spectre EELS ne montre que deux éléments: le Cu et le S. La quantification de ce spectre et de ceux relevés pour différentes structures, a montré des pourcentages approximatifs de 64% de Cu et 36% de S, confirmant ainsi la stœchiométrie de Cu_2S .

Il faut noter que la présence d'autres métaux dans l'échantillon n'affecte en aucun cas la croissance de ces structures. En effet, la présence de nanoparticules de Co dans l'échantillon n'a pas modifié le processus de croissance de ces cristaux qui ne se forment que sur le bord des nanoparticules de Cu. De ce fait nous pouvons exclure toute influence de catalyse.

6.2.6 Estimation de l'épaisseur de la structure par imagerie HAADF:

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 2, les images STEM-HAADF sont des images incohérentes dont l'intensité dépend du nombre atomique Z de l'élément chimique correspondant comme suit : $I \sim Z^{1.7}$. Ceci nous permet de pouvoir estimer l'épaisseur des cristaux de Cu_2S .

La figure 6.9 montre une image HAADF en mode STEM de la structure de Cu_2S proche du bord de la nanoparticule de cuivre. Nous avons tracé un profil d'intensité passant d'une tâche blanche dans l'image jusqu'à la structure. Nous avons supposé que cette tâche blanche représente un atome de Cu isolé. L'intensité relative à cet atome sur le carbone présente une référence dans notre profil d'intensité. En effet, par simple comparaison de ces intensités nous pouvons estimer l'épaisseur de la structure.

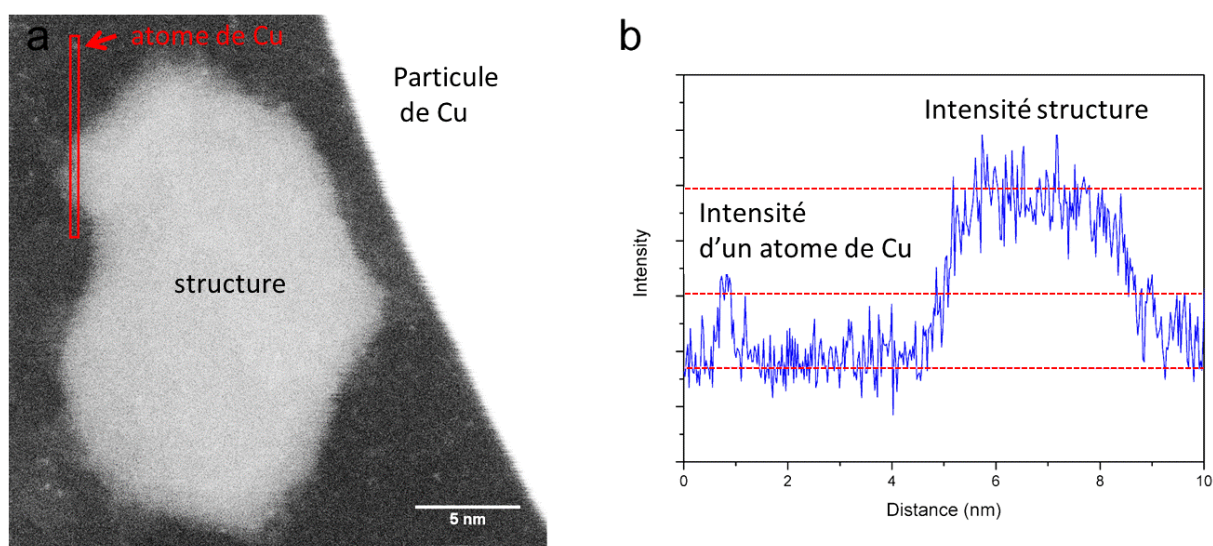


Figure 6.9 : (a) Image STEM en champ sombre de la structure de Cu_2S . (b) Profil d'intensité correspondant à la région indiquée dans (a). Le pic à gauche en (b) correspondant à un atome de Cu indiquée par une flèche en (a).

Comme indiqué sur le spectre, l'intensité de la structure Cu_2S est environ deux fois supérieure à celle d'un atome de cuivre. Ce résultat étant confirmé par d'autres profils d'intensité correspondants à différentes structures, nous pouvons ainsi conclure que la structure Cu_2S présente une épaisseur supérieure à deux couches d'atomes de cuivre.

6.2.7 Modèle théorique de la structure

Afin d'étudier la structure des couches minces de Cu_2S et leurs stabilités, nos collaborateurs à Nancy (L. Debbichi et S. Lebègue) ont réalisé des calculs ab initio.

Tout d'abord un modèle de structure compatible avec nos résultats expérimentaux a été déterminé.

Une monocouche hexagonale de S était considérée en y plaçant aléatoirement les atomes de Cu. La configuration ayant la moindre énergie totale était ensuite retenue. Celle-ci est un plan d'atome de S

dans un réseau hexagonal avec des atomes de Cu placés des deux côtés du plan et positionnés en face des trous du motif hexagonal.

Ayant la structure la plus stable pour une monocouche, la structure de bicouche a été ensuite déterminée en empilant, selon diverses façons, deux monocouches. La géométrie considérée et présentant la plus faible énergie totale est celle schématisée dans la figure 6.10.

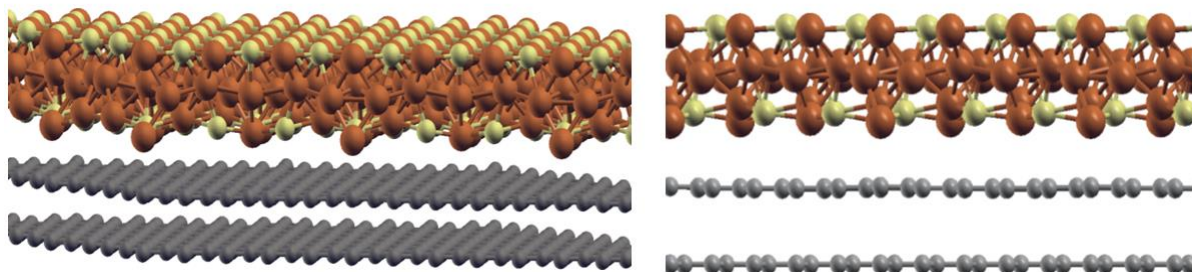


Figure 6.10 : Schéma de la structure d'une bicouche de Cu_2S sur une surface graphitique. (S en jaune, Cu en marron)

Cette bicouche était considérée comme étant la plus fine structure stable de Cu_2S . En effet, ces deux couches sont fortement liées par des liaisons covalentes et présentent une valeur d'énergie de l'ordre de 0.93 eV par unité de Cu_2S . Au contraire, la monocouche est énergétiquement défavorable.

Afin d'adopter un modèle compatible à nos résultats, cette bicouche de Cu_2S a été ensuite posée sur une surface graphitique, comme illustré dans la figure 6.10. Ces calculs vont nous permettre d'identifier le type d'interaction qui existe entre la structure et le substrat. Le substrat de graphite utilisé pour ces calculs est constitué d'un empilement de quatre couches de graphène. Les deux couches inférieures sont contraintes à la géométrie de graphite massif, tandis que les deux couches supérieures ainsi que la structure de bicouche de Cu_2S peuvent relaxées librement. La distance d'équilibre entre la structure et le substrat est de l'ordre de 2.89 Å et l'énergie de liaison à l'interface est de 78 meV par atome de carbone. En utilisant la même méthode de calcul, cette dernière est comparable à la valeur de l'énergie de liaison calculée entre les couches dans le graphite massif, qui est de 82 meV par atome de carbone. Ceci nous confirme que la structure de Cu_2S est faiblement liée au substrat graphitique et que la nature de l'interaction est principalement de type van der Waals.

6.2.8 Discussion

Le mécanisme de croissance de cette structure peut être expliqué par la réaction des atomes de soufre et de cuivre à la surface du substrat. Les atomes de S sont présents partout sur la surface du carbone amorphe et sont suffisamment mobiles à la température de l'expérience, tandis que les atomes de Cu sont mobilisés par l'effet d'irradiation à l'aide du faisceau d'électrons. En effet, en irradiant le bord des nanoparticules de Cu des atomes vont ainsi diffuser au voisinage de la région irradiée et interagissent avec les atomes de S initialement présents pour former cette structure.

Comme nous l'avons évoqué dans la première partie de ce chapitre, le Cu_2S massif à la température de l'expérience devrait être dans la phase α . Cependant, la température de transition de la phase α à β du massif étant à 425°C , celle-ci est proche de la température de l'expérience qui est de l'ordre de 470°C . Cette température de transition peut aussi être influencée par l'échelle nanométrique de ces structures.

Les calculs de la structure, montrent un accord avec nos résultats expérimentaux. En effet, la structure la plus stable qui a été considérée est une bicouche d'atomes de S contenant des atomes de Cu dans les couches et entre eux. Ceci confirme l'estimation d'épaisseur évoquée précédemment (figure 6.9).

Cette structure est stabilisée par ses fortes liaisons covalentes entre ses deux couches. Cependant, elle présente une faible liaison avec le substrat graphitique. Ceci explique l'observation de sa grande stabilité même sous irradiation avec un faisceau d'électrons intense d'une part et de sa grande mobilité sur le substrat d'autre part (figure 6.7). La stabilité des couches, ayant une grande extension latérale (~ 15 nm), peut être expliquée : soit par sa fixation sur des marches du substrat graphitique, soit par la formation de liaisons covalentes avec le réseau graphitique présentant des défauts à la surface.

6.3 Conclusion

Dans cette étude nous avons pu mettre en évidence le mécanisme de la croissance *in-situ* d'une structure bidimensionnelle du $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$. Cette croissance est due à l'agrégation des atomes de Cu et du S diffusant à la surface du substrat graphitique, celle-ci présente une nouvelle méthode de synthèse des plus fines structures de Cu_2S . Les calculs *ab-initio* montrent que le type de liaison entre la structure de bicouche de Cu_2S , la plus favorable énergétiquement, et le substrat graphitique est de type van der Waals. Ce processus de formation présentait ici au niveau microscopique, pourrait aussi être appliqué sur une plus grande échelle afin de synthétiser des couches bidimensionnelles avec une plus grande extension latérale. Les conditions préalables de cette croissance sont la présence et la diffusion des atomes de Cu et de S sur la surface graphitique. Comme la réaction a lieu en surface, la technique de dépôt en phase vapeur pourrait conduire à un résultat similaire sur une plus grande échelle. L'évaporation ou la pulvérisation des atomes de Cu et de S sur une surface graphitique suivie d'un recuit à haute température pourrait entraîner également une synthèse similaire avec une plus grande extension latérale. Une exfoliation peut permettre l'isolation de cette structure du substrat graphitique. Cependant, cette exfoliation ne permet généralement pas d'obtenir des résultats reproductibles. Il serait donc intéressant de faire croître cette structure directement sur un substrat isolant, comme le BN par exemple. Ce système peut être facilement adapté à des applications telles que la nanoélectronique et les capteurs

Conclusions et perspectives

Dans ce manuscrit des études par microscopie électronique *in-situ* concernant la croissance de différentes structures bidimensionnelles (2D) ont été présentées, notamment la silice (SiO_2), des petites cages de carbones, le chalcocite (Cu_2S).

Dans une première partie nous avons pu mettre en évidence la croissance d'une monocouche de silice (2D) sur la surface de différents substrats métalliques. Sur des surfaces métalliques ayant une symétrie hexagonale, la structure présente une relation épitaxiale lors de sa croissance. Cependant, sur d'autres surfaces avec une symétrie non-hexagonale, des défauts sont observés lors de la croissance.

Cette structure ayant une épaisseur bien définie est prometteuse pour remplacer les couches isolantes de SiO_2 amorphe utilisées jusqu'à présent. Dans les mêmes conditions de croissance de la silice (2D), la croissance d'une structure linéaire a été également observée. Cette structure linéaire obéit généralement à la symétrie de la surface de la nanoparticule. Nous en déduisons que ces structures croissent sur des marches atomiques à la surface. Ces études sont appuyées par une étude théorique qui a montré des modèles de structures compatibles avec nos résultats expérimentaux. Par ailleurs, elles mettent en évidence que la structure de silice (1D) est plus favorable énergétiquement que la silice (2D). D'autres études par STM ou AFM permettront l'imagerie des marches atomiques avant la croissance des structures linéaires. Des hétérostructures aux propriétés intéressantes pourraient être obtenues en connectant ces structures linéaires avec un autre matériau.

Dans une deuxième partie nous avons pu mettre en évidence la croissance et la caractérisation de petites cellules de carbone ayant un diamètre de l'ordre de 0.36 nm en présence d'un catalyseur métallique. Nous avons interprété cette croissance comme une agrégation des atomes de C à la surface des nanoparticules après leur saturation à haute température. Cette croissance est reproductible mais limitée à une échelle de quelques angströms entraînant une difficulté de l'identification de sa structure atomique. Les premiers calculs *ab initio* montrent un modèle compatible avec nos résultats expérimentaux. Celui-ci est un polymère constitué de molécules C_{20} . Les images simulées correspondant à ce modèle montrent une ressemblance avec les images expérimentales. Cependant il faut noter que l'énergie correspondant à ce modèle est assez élevée et que d'autres structures doivent être étudiées. Dans des études futures nous envisageons d'améliorer la reproductibilité de cette croissance, d'optimiser les analyses EELS et d'essayer de réaliser la croissance sur une échelle macroscopique.

Dans une dernière partie nous avons pu montrer le mécanisme de la croissance *in-situ* de la structure bidimensionnelle du $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ sur la surface de quelques couches de graphène. Cette croissance, qui représente une nouvelle méthode de synthèse des plus fines structures de Cu_2S , est interprétée comme étant le résultat de l'agrégation des atomes de Cu et du S diffusant à la surface du substrat. Cette étude est appuyée par une étude théorique qui a permis de déterminer un modèle de

structure compatible avec nos résultats expérimentaux. Ces calculs ont également montré que cette structure présente des liaisons faibles avec le substrat graphitique (de type van der Waals). Le processus de formation détaillé dans cette étude se restreint à une échelle microscopique. Afin de synthétiser des couches bidimensionnelles avec une plus grande extension latérale, le processus pourrait être également reproduit sur une plus grande échelle. Comme la réaction se fait à la surface, la technique de dépôt en phase vapeur pourrait probablement conduire à un résultat similaire sur une plus grande échelle. L'évaporation ou la pulvérisation des atomes de Cu et de S sur la surface graphitique suivie d'un recuit à haute température pourrait entraîner également une synthèse similaire. Une exfoliation permettra l'isolation de cette structure du substrat graphitique. Cependant, l'exfoliation ne permet généralement pas d'obtenir des résultats reproductibles. Il serait donc intéressant de faire croître cette structure directement sur un substrat isolant, comme le BN par exemple. Ce système peut être facilement adapté à des applications telles que la nanoélectronique et les capteurs.

Bibliographie

- [1] R. Peierls, « Quelques propriétés typiques des corps solides », *Ann. Inst. Henri Poincaré*, vol. 5, n° 3, p. 177-222, 1935.
- [2] L. Landau, « Zur Theorie der phasenumwandlungen II », *Phys Z Sowjetunion*, vol. 11, p. 26-35, 1937.
- [3] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, et M. Hanbucken, « Nucleation and growth of thin films », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 47, n° 4, p. 399, avr. 1984.
- [4] J. W. Evans, P. A. Thiel, et M. C. Bartelt, « Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 61, n° 1-2, p. 1-128, avr. 2006.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov, « Electric field effect in atomically thin carbon films », *science*, vol. 306, n° 5696, p. 666–669, 2004.
- [6] A. K. Geim et K. S. Novoselov, « The rise of graphene », *Nat. Mater.*, vol. 6, n° 3, p. 183-191, mars 2007.
- [7] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, et J. Hone, « Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene », *Science*, vol. 321, n° 5887, p. 385-388, juill. 2008.
- [8] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, et A. K. Geim, « Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene », *Science*, vol. 320, n° 5881, p. 1308-1308, juin 2008.
- [9] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et C. N. Lau, « Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 3, p. 902-907, mars 2008.
- [10] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, et W. A. de Heer, « Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 52, p. 19912-19916, déc. 2004.
- [11] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, et B. H. Hong, « Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes », *Nature*, vol. 457, n° 7230, p. 706-710, févr. 2009.
- [12] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, et S. Iijima, « Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, n° 8, p. 574-578, août 2010.
- [13] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, et A. K. Geim, « Two-dimensional atomic crystals », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, n° 30, p. 10451–10453, 2005.
- [14] L. Reimer et H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [15] D. B. Williams et C. B. Carter, « The Transmission Electron Microscope », in *Transmission Electron Microscopy*, Springer US, 1996, p. 3-17.
- [16] C. Kisielowski, B. Freitag, M. Bischoff, H. van Lin, S. Lazar, G. Knippels, P. Tiemeijer, M. van der Stam, S. von Harrach, M. Stekelenburg, M. Haider, S. Uhlemann, H. Müller, P. Hartel, B. Kabius,

- D. Miller, I. Petrov, E. a. Olson, T. Donchev, E. a. Kenik, A. r. Lupini, J. Bentley, S. j. Pennycook, I. m. Anderson, A. m. Minor, A. k. Schmid, T. Duden, V. Radmilovic, Q. m. Ramasse, M. Watanabe, R. Erni, E. a. Stach, P. Denes, et U. Dahmen, « Detection of Single Atoms and Buried Defects in Three Dimensions by Aberration-Corrected Electron Microscope with 0.5-Å Information Limit », *Microsc. Microanal.*, vol. 14, n° 05, p. 469–477, oct. 2008.
- [17] F. Ben Romdhane, T. Björkman, J. A. Rodríguez-Manzo, O. Cretu, A. V. Krasheninnikov, et F. Banhart, « In Situ Growth of Cellular Two-Dimensional Silicon Oxide on Metal Substrates », *ACS Nano*, vol. 7, n° 6, p. 5175-5180, juin 2013.
- [18] F. Ben Romdhane, T. Björkman, A. V. Krasheninnikov, et F. Banhart, « Solid-State Growth of One- and Two-Dimensional Silica Structures on Metal Surfaces », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 36, p. 21001-21005, sept. 2014.
- [19] F. B. Romdhane, O. Cretu, L. Debbichi, O. Eriksson, S. Lebègue, et F. Banhart, « Quasi-2D Cu₂S Crystals on Graphene: In-situ Growth and ab-initio Calculations », *Small*, p. n/a-n/a, nov. 2014.
- [20] W. H. Zachariasen, « The atomic arrangement in glass », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 10, p. 3841–3851, 1932.
- [21] J. Weissenrieder, S. Kaya, J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, M. Sierka, T. K. Todorova, et J. Sauer, « Atomic structure of a thin silica film on a Mo (112) substrate: A two-dimensional network of SiO₄ tetrahedra », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 7, p. 076103, 2005.
- [22] D. Löffler, J. J. Uhlrich, M. Baron, B. Yang, X. Yu, L. Lichtenstein, L. Heinke, C. Büchner, M. Heyde, S. Shaikhutdinov, et others, « Growth and structure of crystalline silica sheet on Ru (0001) », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, n° 14, p. 146104, 2010.
- [23] M. Kundu et Y. Murata, « Growth of single-crystal SiO₂ film on Ni (111) surface », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 11, p. 1921–1923, 2002.
- [24] Z. Zhang, Z. Jiang, Y. Yao, D. Tan, Q. Fu, et X. Bao, « Preparation and characterization of atomically flat and ordered silica films on a Pd (100) surface », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 12, p. 3741–3746, 2008.
- [25] X. Yu, B. Yang, J. A. Boscoboinik, S. Shaikhutdinov, et H.-J. Freund, « Support effects on the atomic structure of ultrathin silica films on metals », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 15, p. 151608, avr. 2012.
- [26] P. Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, R. Hovden, Q. Mao, J. C. Meyer, J. Smet, et others, « Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 2, p. 1081–1086, 2012.
- [27] L. Lichtenstein, C. Büchner, B. Yang, S. Shaikhutdinov, M. Heyde, M. Sierka, R. Włodarczyk, J. Sauer, et H.-J. Freund, « The Atomic Structure of a Metal-Supported Vitreous Thin Silica Film », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, n° 2, p. 404–407, 2012.
- [28] R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, D. Löffler, J. J. Uhlrich, X. Yu, B. Yang, I. M. N. Groot, S. Shaikhutdinov, et H.-J. Freund, « Tuning the electronic structure of ultrathin crystalline silica films on Ru(0001) », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 8, p. 085403, févr. 2012.
- [29] S. Shaikhutdinov et H.-J. Freund, « Ultrathin silica films on metals: the long and winding road to understanding the atomic structure », *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla*, vol. 25, n° 1, p. 49-67, janv. 2013.
- [30] F. Banhart, J. Kotakoski, et A. V. Krasheninnikov, « Structural defects in graphene », *ACS Nano*, vol. 5, n° 1, p. 26–41, 2010.
- [31] Z. Iqbal, Y. Zhang, H. Grebel, S. Vijayalakshmi, A. Lahamer, G. Benedek, M. Bernasconi, J. Cariboni, I. Spagnolatti, R. Sharma, et others, « Evidence for a solid phase of dodecahedral C₂₀ », *Eur. Phys. J. B-Condens. Matter Complex Syst.*, vol. 31, n° 4, p. 509–515, 2003.
- [32] Z. Wang, X. Ke, Z. Zhu, F. Zhu, M. Ruan, H. Chen, R. Huang, et L. Zheng, « A new carbon solid made of the world's smallest caged fullerene C₂₀ », *Phys. Lett. A*, vol. 280, n° 5-6, p. 351-356, mars 2001.
- [33] X. Rui, H. Tan, et Q. Yan, « Nanostructured metal sulfides for energy storage », *Nanoscale*, vol. 6, n° 17, p. 9889-9924, août 2014.

- [34] G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein, et W. Jaegermann, « Interface properties and band alignment of Cu₂S/CdS thin film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 431, p. 477–482, 2003.
- [35] Z. P. Qiao, Y. Xie, J. G. Xu, Y. J. Zhu, et Y. T. Qian, « γ -Radiation Synthesis of the Nanocrystalline Semiconductors PbS and CuS », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 214, n° 2, p. 459-461, juin 1999.
- [36] C. Wang, K. Tang, Q. Yang, H. Bin, G. Shen, et Y. Qian, « Synthesis of CuS Millimeter-Scale Tubular Crystals », *Chem. Lett.*, vol. 30, n° 6, p. 494-495, 2001.
- [37] H. Wang, J.-R. Zhang, X.-N. Zhao, S. Xu, et J.-J. Zhu, « Preparation of copper monosulfide and nickel monosulfide nanoparticles by sonochemical method », *Mater. Lett.*, vol. 55, n° 4, p. 253-258, août 2002.
- [38] J. Lu, Y. Zhao, N. Chen, et Y. Xie, « A Novel in situ Template-controlled Route to CuS Nanorods via Transition Metal Liquid Crystals », *Chem. Lett.*, vol. 32, n° 1, p. 30-31, 2003.
- [39] C. Tan, Y. Zhu, R. Lu, P. Xue, C. Bao, X. Liu, Z. Fei, et Y. Zhao, « Synthesis of copper sulfide nanotube in the hydrogel system », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 91, n° 1, p. 44-47, mai 2005.
- [40] M. B. Sigman, A. Ghezelbash, T. Hanrath, A. E. Saunders, F. Lee, et B. A. Korgel, « Solventless synthesis of monodisperse Cu₂S nanorods, nanodisks, and nanoplatelets », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 51, p. 16050–16057, 2003.
- [41] T. H. Larsen, M. Sigman, A. Ghezelbash, R. C. Doty, et B. A. Korgel, « Solventless Synthesis of Copper Sulfide Nanorods by Thermolysis of a Single Source Thiolate-Derived Precursor », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 19, p. 5638-5639, mai 2003.
- [42] J. Weissenrieder, S. Kaya, J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, M. Sierka, T. K. Todorova, et J. Sauer, « Atomic Structure of a Thin Silica Film on a Mo(112) Substrate: A Two-Dimensional Network of SiO₄ Tetrahedra », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 7, p. 076103, août 2005.
- [43] S. Wendt, E. Ozensoy, T. Wei, M. Frerichs, Y. Cai, M. S. Chen, et D. W. Goodman, « Electronic and vibrational properties of ultrathin SiO₂ films grown on Mo(112) », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 11, p. 115409, sept. 2005.
- [44] S. Kaya, M. Baron, D. Stacchiola, J. Weissenrieder, S. Shaikhutdinov, T. K. Todorova, M. Sierka, J. Sauer, et H.-J. Freund, « On the geometrical and electronic structure of an ultra-thin crystalline silica film grown on Mo(112) », *Surf. Sci.*, vol. 601, n° 21, p. 4849-4861, nov. 2007.
- [45] T. K. Todorova, M. Sierka, J. Sauer, S. Kaya, J. Weissenrieder, J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, et H.-J. Freund, « Atomic structure of a thin silica film on a Mo(112) substrate: A combined experimental and theoretical study », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 16, p. 165414, avr. 2006.
- [46] J. F. Jerratsch, N. Nilius, H.-J. Freund, U. Martinez, L. Giordano, et G. Pacchioni, « Lithium incorporation into a silica thin film: Scanning tunneling microscopy and density functional theory », *Phys. Rev. B*, vol. 80, n° 24, p. 245423, déc. 2009.
- [47] U. Martinez, J.-F. Jerratsch, N. Nilius, L. Giordano, G. Pacchioni, et H.-J. Freund, « Tailoring the Interaction Strength between Gold Particles and Silica Thin Films via Work Function Control », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, n° 5, p. 056801, juill. 2009.
- [48] S. Ulrich, N. Nilius, H.-J. Freund, U. Martinez, L. Giordano, et G. Pacchioni, « Modifying the Adsorption Characteristic of Inert Silica Films by Inserting Anchoring Sites », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 1, p. 016102, janv. 2009.
- [49] L. Lichtenstein, C. Büchner, S. Stuckenholz, M. Heyde, et H.-J. Freund, « Enhanced atomic corrugation in dynamic force microscopy—The role of repulsive forces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 12, p. 123105, mars 2012.
- [50] L. Lichtenstein, M. Heyde, et H.-J. Freund, « Atomic Arrangement in Two-Dimensional Silica: From Crystalline to Vitreous Structures », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 38, p. 20426-20432, sept. 2012.
- [51] L. Lichtenstein, M. Heyde, S. Ulrich, N. Nilius, et H.-J. Freund, « Probing the properties of metal-oxide interfaces: silica films on Mo and Ru supports », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, n° 35, p. 354010, 2012.
- [52] L. Lichtenstein, M. Heyde, et H.-J. Freund, « Crystalline-vitreous interface in two dimensional silica », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, n° 10, p. 106101, 2012.

- [53] B. Yang, W. E. Kaden, X. Yu, J. A. Boscoboinik, Y. Martynova, L. Lichtenstein, M. Heyde, M. Sterrer, R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, S. Shaikhutdinov, et H.-J. Freund, « Thin silica films on Ru(0001): monolayer, bilayer and three-dimensional networks of [SiO₄] tetrahedra », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 32, p. 11344-11351, juill. 2012.
- [54] P. Y. Huang, S. Kurasch, J. S. Alden, A. Shekhawat, A. A. Alemi, P. L. McEuen, J. P. Sethna, U. Kaiser, et D. A. Müller, « Imaging atomic rearrangements in two-dimensional silica glass: Watching silica's dance », *science*, vol. 342, n° 6155, p. 224–227, 2013.
- [55] R. B. Heimann, S. E. Evsvukov, et Y. Koga, « Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization », *Carbon*, vol. 35, n° 10, p. 1654–1658, 1997.
- [56] C. Wu, G. Dong, et L. Guan, « Production of graphene sheets by a simple helium arc-discharge », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 42, n° 5, p. 1267-1271, mars 2010.
- [57] K. S. Subrahmanyam, L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, et C. N. R. Rao, « Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 11, p. 4257-4259, mars 2009.
- [58] Z. Wang, N. Li, Z. Shi, et Z. Gu, « Low-cost and large-scale synthesis of graphene nanosheets by arc discharge in air », *Nanotechnology*, vol. 21, n° 17, p. 175602, 2010.
- [59] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, et others, « Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide », *Nat. Mater.*, vol. 8, n° 3, p. 203–207, 2009.
- [60] J. Robinson, X. Weng, K. Trumbull, R. Cavalero, M. Wetherington, E. Frantz, M. LaBella, Z. Hughes, M. Fanton, et D. Snyder, « Nucleation of Epitaxial Graphene on SiC(0001) », *ACS Nano*, vol. 4, n° 1, p. 153-158, janv. 2010.
- [61] W. Norimatsu et M. Kusunoki, « Growth of graphene from SiC{0001} surfaces and its mechanisms », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 29, n° 6, p. 064009, juin 2014.
- [62] 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.
- [63] R. Muñoz et C. Gómez-Aleixandre, « Review of CVD Synthesis of Graphene », *Chem. Vap. Depos.*, vol. 19, n° 10, p. 297-322, déc. 2013.
- [64] Y. Zhang, J. P. Small, W. V. Pontius, et P. Kim, « Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 7, p. 073104–073104, 2005.
- [65] K. Nordlund, J. Keinonen, et T. Mattila, « Formation of ion irradiation induced small-scale defects on graphite surfaces », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 4, p. 699, 1996.
- [66] A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, M. Sirviö, E. Salonen, et J. Keinonen, « Formation of ion-irradiation-induced atomic-scale defects on walls of carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 24, p. 245405, 2001.
- [67] 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, 2004.
- [68] L. Li, S. Reich, et J. Robertson, « Defect energies of graphite: density-functional calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 18, p. 184109, 2005.
- [69] 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, 2009.
- [70] M. H. Gass, U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair, et A. K. Geim, « Free-standing graphene at atomic resolution », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n° 11, p. 676–681, 2008.
- [71] 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, 2008.
- [72] K. Maier, M. Peo, B. Saile, H. E. Schaefer, et A. Seeger, « High-temperature positron annihilation and vacancy formation in refractory metals », *Philos. Mag. A*, vol. 40, n° 5, p. 701–728, 1979.

- [73] 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 », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 418, n° 1, p. 132–136, 2006.
- [74] F. Banhart, « Interactions between metals and carbon nanotubes: at the interface between old and new materials », *Nanoscale*, vol. 1, n° 2, p. 201–213, 2009.
- [75] Y. Gan, L. Sun, et F. Banhart, « One-and Two-Dimensional Diffusion of Metal Atoms in Graphene », *Small*, vol. 4, n° 5, p. 587–591, 2008.
- [76] J. A. Rodríguez-Manzo, O. Cretu, et F. Banhart, « Trapping of metal atoms in vacancies of carbon nanotubes and graphene », *ACS Nano*, vol. 4, n° 6, p. 3422–3428, 2010.
- [77] O. Cretu, A. V. Krasheninnikov, J. A. Rodríguez-Manzo, L. Sun, R. M. Nieminen, et F. Banhart, « Migration and localization of metal atoms on strained graphene », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, n° 19, p. 196102, 2010.
- [78] R. Anton et I. Schneider, « In situ TEM investigations of dendritic growth of Au particles on HOPG », *Phys. Rev. B*, vol. 58, n° 20, p. 13874, 1998.
- [79] K. Kong, Y. Choi, B.-H. Ryu, J.-O. Lee, et H. Chang, « Investigation of metal/carbon-related materials for fuel cell applications by electronic structure calculations », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 26, n° 5-7, p. 1207-1210, juill. 2006.
- [80] D. E. H. Jones, *Ariadne New Scientist*, p. 245, 1966.
- [81] E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)*, p. 854, 1970.
- [82] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, et R. E. Smalley, « C 60: buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, n° 6042, p. 162–163, 1985.
- [83] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, et D. R. Huffman, « Solid C60: a new form of carbon », *Nature*, vol. 347, n° 6291, p. 354-358, sept. 1990.
- [84] « fullerene ». [En ligne]. Disponible sur: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1931>. [Consulté le: 18-nov-2014].
- [85] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, et G. E. Hite, « C60 carbon cages », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 130, n° 3, p. 203-207, oct. 1986.
- [86] A. Van Orden et R. J. Saykally, « Small carbon clusters: spectroscopy, structure, and energetics », *Chem. Rev.*, vol. 98, n° 6, p. 2313–2358, 1998.
- [87] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, et B. v Issendorff, « Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C20 », *Nature*, vol. 407, n° 6800, p. 60-63, sept. 2000.
- [88] J. C. Grossman, L. Mitas, et K. Raghavachari, « Structure and Stability of Molecular Carbon: Importance of Electron Correlation », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, n° 6, p. 1006-1006, févr. 1996.
- [89] « fullerite ». Disponible sur: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1935>.
- [90] D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. De Vries, et C. S. Yannoni, « Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes », *Nature*, vol. 366, n° 6451, p. 123–128, 1993.
- [91] J. Schiessling, L. Kjeldgaard, T. Käämbre, I. Marenne, J. N. O'Shea, J. Schnadt, C. J. Glover, M. Nagasono, D. Nordlund, M. G. Garnier, L. Qian, J.-E. Rubensson, P. Rudolf, N. Mårtensson, J. Nordgren, et P. A. Brühwiler, « Bulk and surface charge states of K3C60 », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 16, p. 165420, avr. 2005.
- [92] M. J. Puska et R. M. Nieminen, « Positron states in fullerenes and other carbon phases », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 4, n° 10, p. L149, mars 1992.
- [93] C. S. Sundar, P. C. Sahu, V. S. Sastry, G. V. N. Rao, V. Sridharan, M. Premila, A. Bharathi, Y. Hariharan, T. S. Radhakrishnan, D. V. S. Muthu, et others, « Pressure-induced polymerization of fullerenes: a comparative study of C 60 and C 70 », *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 53, n° 13, p. 8180–8183, 1996.
- [94] M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Béthoux, et M. Perroux, « Polymerized fullerite structures », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, n° 2, p. 278, 1995.

- [95] A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, et D. S. Cornett, « Photoinduced polymerization of solid C₆₀ films », *Science*, vol. 259, p. 955–957, 1993.
- [96] Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R. C. Haddon, L. J. Rothberg, K. B. Lyons, H. L. Carter, A. F. Hebard, et others, « New phases of C₆₀ synthesized at high pressure », *Science*, vol. 264, n° 5165, p. 1570–1572, 1994.
- [97] A. San-Miguel, « Nanomaterials under high-pressure », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, n° 10, p. 876–889, 2006.
- [98] Y. Miyamoto et M. Saito, « Condensed phases of all-pentagon C₂₀ cages as possible superconductors », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 16, p. 161401, 2001.
- [99] S. Okada, Y. Miyamoto, et M. Saito, « Three-dimensional crystalline carbon: Stable polymers of C₂₀ fullerene », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 24, p. 245405, 2001.
- [100] T. T. Vehviläinen, M. G. Ganchenkova, et R. M. Nieminen, « C₂₀ Based Polymers: Electronic and Elastic Properties and Stability Studies », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, n° 7, p. 4360–4366, 2009.
- [101] R. F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, vol. 233. Springer, 1996.
- [102] « ray path ». Disponible sur: <http://www.microscopy.ethz.ch/TEMED.htm>.
- [103] F. Banhart, *In-situ electron microscopy at high resolution*. World Scientific, 2008.
- [104] E. Kaxiras et K. C. Pandey, « Energetics of defects and diffusion mechanisms in graphite », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, n° 23, p. 2693, 1988.
- [105] 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, 2003.
- [106] J. A. Rodríguez-Manzo, I. Janowska, C. Pham-Huu, A. Tolvanen, A. V. Krashennnikov, K. Nordlund, et F. Banhart, « Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Sharp Metal Tips », *Small*, vol. 5, n° 23, p. 2710-2715, déc. 2009.
- [107] J. A. Rodríguez-Manzo, C. Pham-Huu, et F. Banhart, « Graphene growth by a metal-catalyzed solid-state transformation of amorphous carbon », *ACS Nano*, vol. 5, n° 2, p. 1529–1534, 2011.
- [108] G. A. Bassett, « A new technique for decoration of cleavage and slip steps on ionic crystal surfaces », *Philos. Mag.*, vol. 3, n° 33, p. 1042–1045, 1958.
- [109] A. Chuvilin, U. Kaiser, E. Bichoutskaia, N. A. Besley, et A. N. Khlobystov, « Direct transformation of graphene to fullerene », *Nat. Chem.*, vol. 2, n° 6, p. 450–453, 2010.
- [110] T. Füller et F. Banhart, « In situ observation of the formation and stability of single fullerene molecules under electron irradiation », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 254, n° 5, p. 372–378, 1996.
- [111] J. A. Rodríguez-Manzo, M. Terrones, H. Terrones, H. W. Kroto, L. Sun, et F. Banhart, « In situ nucleation of carbon nanotubes by the injection of carbon atoms into metal particles », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, n° 5, p. 307–311, 2007.
- [112] C. Mattevi, H. Kim, et M. Chhowalla, « A review of chemical vapour deposition of graphene on copper », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 10, p. 3324–3334, 2011.
- [113] F. Banhart, P. Redlich, et P. M. Ajayan, « The migration of metal atoms through carbon onions », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 292, n° 4, p. 554–560, 1998.
- [114] L. Sun, J. A. Rodríguez-Manzo, et F. Banhart, « Elastic deformation of nanometer-sized metal crystals in graphitic shells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 26, p. 263104, 2006.
- [115] F. Banhart, J.-C. Charlier, et P. M. Ajayan, « Dynamic behavior of nickel atoms in graphitic networks », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 4, p. 686, 2000.
- [116] J. A. Bragagnolo, A. M. Barnett, J. E. Phillips, R. B. Hall, A. Rothwarf, et J. D. Meakin, « The design and fabrication of thin-film CdS/Cu₂S cells of 9.15-percent conversion efficiency », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 27, n° 4, p. 645-651, avr. 1980.
- [117] Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J. Zhu, et C. Burda, « Plasmonic Cu₂-xS Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 12, p. 4253–4261, avr. 2009.

- [118] Y. Wu, C. Wadia, W. Ma, B. Sadtler, et A. P. Alivisatos, « Synthesis and Photovoltaic Application of Copper(I) Sulfide Nanocrystals », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 8, p. 2551- 2555, août 2008.
- [119] M. J. Buerger et B. J. Wuensch, « Distribution of Atoms in High Chalcocite, Cu₂S », *Science*, vol. 141, n° 3577, p. 276- 277, juill. 1963.
- [120] L.-W. Wang, « High Chalcocite Cu₂S: A Solid-Liquid Hybrid Phase », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 8, p. 085703, févr. 2012.
- [121] H. Zheng, J. B. Rivest, T. A. Miller, B. Sadtler, A. Lindenberg, M. F. Toney, L.-W. Wang, C. Kisielowski, et A. P. Alivisatos, « Observation of Transient Structural-Transformation Dynamics in a Cu₂S Nanorod », *Science*, vol. 333, n° 6039, p. 206- 209, août 2011.
- [122] Z. Zhang et D. Su, « Behaviour of TEM metal grids during in-situ heating experiments », *Ultramicroscopy*, vol. 109, n° 6, p. 766–774, 2009.
- [123] « The International Centre for Diffraction Data - ICDD - a non-profit scientific organization dedicated to collecting, editing, publishing, and distributing powder diffraction data ».

Liste de Publications

[F. Ben Romdhane](#), T. Björkman, J. A. Rodríguez-Manzo , O. Cretu , A. V. Krasheninnikov , et F. Banhart, « In Situ Growth of Cellular Two-Dimensional Silicon Oxide on Metal Substrates», *ACS Nano*, vol. 7, n°6, p. 5175, **2013**

[F. Ben Romdhane](#) , T. Björkman , A. V. Krasheninnikov , et F. Banhart, « Solid-State Growth of One- and Two-Dimensional Silica Structures on Metal Surfaces», *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n°36, p.21001, **2014**

A. La Torre, [F. Ben Romdhane](#), W. Baaziz, I. Janowska, C. Pham-Huu, S. Begin-Colin, G. Pourroy et F. Banhart, «Formation and characterization of carbon–metal nano-contacts», *Carbon*, vol. 77, p.906, **2014**

[F. Ben Romdhane](#), O. Cretu, L. Debbichi, O. Eriksson, S. Lebègue et F. Banhart, «Quasi-2D Cu₂S Crystals on Graphene: In-situ Growth and ab-initio Calculations», *Small*, DOI: 10.1002/sml.201400444

[F. Ben Romdhane](#), J. A. Rodríguez-Manzo, A. Andrieux-Ledier, F. Fossard, A. Hallal, L. Magaud, A. Loiseau, F. Banhart, « The nucleation of the smallest possible spherical carbon cages on metal surfaces», en préparation

Ferdaous BEN ROMDHANE

Synthèse et caractérisation de nouvelles phases bidimensionnelles par microscopie électronique in-situ

Résumé

Cette thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de nouvelles phases bidimensionnelles par microscopie électronique in-situ, notamment la silice (SiO_2), des cages nanométriques de carbone similaire à des molécules C_{20} et le chalcocite ($\beta\text{-Cu}_2\text{S}$). Ces études ont permis de mettre en évidence les conditions préalables de croissance afin que celle-ci soit reproductible. La caractérisation de ces structures a été réalisée par imagerie haute résolution (HRTEM) ainsi que par spectroscopie de perte d'énergie (EELS). La première partie de la thèse est consacrée à l'étude de la nucléation et la croissance in-situ d'une phase cristalline 2D ordonnée et désordonnée sur différents métaux de transition (Co, Ru, Fe) ainsi qu'une phase 1D qui croît le long des marches atomiques sur la surface métallique. La seconde partie est consacrée à la croissance in-situ de cages de carbone d'un diamètre de l'ordre de 0.36 nm en présence d'un catalyseur métallique, tel que Co, Fe et Ru. La dernière partie est consacrée à l'étude de la croissance de la plus fine structure cristalline du $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ sur la surface du graphène. Toutes ces études ont été appuyées par des simulations d'images de microscopie.

Résumé en anglais

The aim of this thesis is the synthesis and characterization of new two-dimensional phases in an in-situ transmission electron microscopy experiment. These studies concerned the nucleation and growth of three different materials: quasi-two-dimensional silica (SiO_2), the smallest possible carbon cages with the size of C_{20} , and two-dimensional chalcocite ($\beta\text{-Cu}_2\text{S}$). The characterization of these structures has been performed using high resolution imaging (HRTEM) and electron energy-loss spectroscopy (EELS). The first part of this thesis is devoted to the study of the nucleation and growth of an ordered or disordered 2D crystalline phase of silica on different substrates (Co, Ru, Fe) and a 1D silica phase grown at atomic steps of a metal surface. The second part illustrates the in-situ growth of the smallest possible carbon cages with a diameter of about 0.36 nm on catalytically active metal surfaces such as Co, Fe, or Ru. The last part is devoted to the growth of the thinnest stable layer of $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ on a graphene surface. All these studies were accompanied by image simulations.