



Nucléation et croissance d'oignons de carbone synthétisés par implantation ionique de carbone dans l'argent à haute température

Elsa Thune

► To cite this version:

Elsa Thune. Nucléation et croissance d'oignons de carbone synthétisés par implantation ionique de carbone dans l'argent à haute température. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Poitiers, 2001. Français. NNT: . tel-00005815

HAL Id: tel-00005815

<https://theses.hal.science/tel-00005815>

Submitted on 2 May 2004

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

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

THESE

Pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées
Diplôme national – Arrêté du 30 mars 1992

ECOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGENIEUR
SECTEUR DE RECHERCHE : Milieux denses et Matériaux

Présentée par
Elsa THUNE

**Nucléation et croissance d'oignons de carbone synthétisés par
implantation ionique de carbone dans l'argent à haute température**

Directeurs de thèse :
T. CABIOC'H et M. JAOUEN

Soutenue le 12 juillet 2001

JURY

F. BODART	Professeur, FUNDP, Namur, Belgique	<i>Rapporteur</i>
O. CHAUVET	Professeur, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes	<i>Rapporteur</i>
J. GRILHE	Professeur, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
J.-P. RIVIERE	Professeur, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
R.J. GABORIAUD	Professeur, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
M. JAOUEN	Professeur, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
T. CABIOC'H	Maître de Conférences, Université de Poitiers	<i>Invité</i>

Remerciements

Une thèse est le résultat d'un travail de longue haleine. C'est le fruit de multiples discussions au cours de diverses collaborations. Je tiens à saluer ici les personnes qui de près ou de loin ont contribué à sa concrétisation.

*Je tiens à remercier, tout d'abord, les membres du Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université de Poitiers et en particulier le directeur, Monsieur **J. Mimault** de m'avoir accueilli et permis de réaliser ce travail dans un cadre matériel et intellectuel favorable.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs **M. Jaouen** et **T. Cabioc'h** de m'avoir proposé ce sujet passionnant et de m'avoir encadré tout au long de ces années d'études. Je tiens à les remercier d'avoir suivi ce travail avec une grande disponibilité, de m'avoir fait bénéficier de leur expérience et de m'avoir accordé une large liberté d'action pour mener ce travail dans d'excellentes conditions. J'adresse des remerciements tout particulièrement à **Thierry Cabioc'h** pour m'avoir guidée, encouragée et nourrie de sa grande compétence pendant ces trois années. Cette thèse n'aurait pu aboutir sans les nombreuses discussions toujours enthousiastes que nous avons eues ensemble.*

*Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur **F. Bodart** et Monsieur **O. Chauvet** d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie vivement Messieurs **J.-P. Rivière** et **R.J. Gaboriaud** d'avoir accepté d'être membres du jury en tant qu'examineurs. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **J. Grilhé** qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.*

*Je souhaite adresser mes sincères remerciements à Monsieur **Ph. Guérin** pour l'élaboration des nombreux échantillons par implantation ionique ainsi qu'à Mademoiselle **M.-F. Denanot** pour m'avoir enseigné l'art de la microscopie électronique en transmission.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs **F. Bodart** et **Y. Morciaux** (LARN) pour leur accueil et leurs conseils avisés. Ils ont très largement contribué au bon déroulement des analyses par Réaction Nucléaire Résonante menées au Laboratoire d'Analyses par Réactions Nucléaires de Namur (Belgique). J'adresse également mes sincères remerciements à tous les membres du LARN pour leur chaleureux accueil. Le séjour a été trop bref à mon goût, mais riche d'enseignements, aussi bien sur le plan théorique que pratique.*

Introduction générale	5
 CHAPITRE I : Le carbone en « pleine forme »	 9
I. LES FORMES CLASSIQUES DU CARBONE	10
I. 1. Le diamant	10
I. 2. Le graphite	10
I. 3. Le carbone amorphe	12
II. LES NOUVELLES FORMES DE CARBONE	14
II. 1. Les fullerènes	14
II. 2. Les nanotubes	15
II. 3. Les oignons de carbone	17
II. 3. a. Découverte des oignons de carbone	17
II. 3. b. Structure des oignons de carbone	19
II. 3. c. Les différentes méthodes de synthèse des oignons de carbone	21
i. Bombardement électronique	21
ii. Traitement thermique de suies de carbone	25
iii. Traitement thermique de micro diamants	25
iv. Dépôt par voie chimique	27
v. Implantation ionique	27
III. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	31
 CHAPITRE II : Techniques expérimentales -	
Préparation et caractérisation des échantillons	35
I. SYNTHÈSE DES OIGNONS DE CARBONE PAR IMPLANTATION IONIQUE	36
I. 1. Montage expérimental	36
I. 2. Paramètres expérimentaux	39
I. 2. a. Température du substrat	39
I. 2. b. Énergie des ions incidents	39
I. 2. c. Fluence (Nombre d'ions pénétrant le substrat par unité de surface)	40
I. 2. d. Flux (Nombre d'ions pénétrant le substrat par unité de surface et de temps)	40

I. 2. e. Substrats d'argent	41
II. CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	43
II. 1. Caractéristiques des microscopes	43
II. 2. Formation des images	44
II. 2. a. Imagerie conventionnelle.....	45
II. 2. b. Imagerie en réseau, à haute résolution	45
II. 3. Préparation des échantillons	47
II. 3. a. Les coupes planes	47
II. 3. b. Les coupes perpendiculaires.....	48
III. CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	50
III. 1. Principe.....	50
III. 2. Instrumentation.....	50
III. 3. Artefacts et traitements d'images	52
IV. ANALYSE PAR REACTION NUCLEAIRE RESONANTE (RNRA). 54	
IV. 1. Principe de la mesure	54
IV. 2. Production du faisceau de protons.....	55
IV. 3. Détection des photons γ et acquisition des données	57
IV. 4. Exploitation des données expérimentales.....	58
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	62

CHAPITRE III : Résultats expérimentaux 63

I. GENERALITES SUR LES NANOSTRUCTURES SYNTHETISEES PAR IMPLANTATION IONIQUE DANS DES SUBSTRATS D'ARGENT	64
II. INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES D'IMPLANTATION.....	70
II. 1. Influence de la fluence.....	70
II. 1. a. Observations par MET, METHR et AFM.....	70
i. Observations en coupe plane.....	70
ii. Observations en coupe transverse	75
II. 1. b. Caractérisations par RNRA	80
II. 2. Influence de la température	87
II. 2. a. Observations par MET, METHR et AFM.....	87

i. Observations en coupe plane.....	87
ii. Observations en coupe transverse.....	92
II. 2. b. Caractérisations par RNRA.....	98
II. 3. Influence de l'énergie.....	103
II. 4. Influence du flux d'ions.....	105
III. CONCLUSIONS.....	106
IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	106
 <i>CHAPITRE IV : Discussion générale</i>	 107
I. FORMATION DES DIFFERENTES PHASES DE CARBONE.....	108
I. 1. Formation de la couche de carbone amorphe.....	108
I. 2. Nucléation des oignons de carbone.....	113
I. 2. a. Formation de nuclei amorphes.....	113
I. 2. b. Transformation des nucléi amorphes en oignons de carbone.....	115
i. Effet de l'irradiation.....	117
ii. Effet catalytique de l'argent sur la graphitisation du carbone.....	118
I. 3. Formation des nanocapsules.....	122
I. 4. Conclusions sur la formation des différentes phases de carbone.....	125
II. CROISSANCE DES OIGNONS DE CARBONE.....	126
II. 1. Disparition de la couche de carbone amorphe.....	126
II. 2. Mécanismes de croissance des oignons de carbone.....	129
III. ETUDE DE LA STRUCTURE INTERNE DES OIGNONS DE CARBONE.....	138
IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	143
 <i>Conclusion générale</i>	 145
 <i>Annexe I : Principes de l'implantation ionique</i>	 149
I. LES PHENOMENES BALISTIQUES.....	150

I. 1. Ralentissement des ions	150
I. 2. Création de défauts ponctuels	155
I. 3. Pulvérisation.....	156
I. 4. Mélange balistique	157
I. 5. Radiolyse des phases.....	158
I. 6. Amorphisation.....	158
II. LES PHENOMENES NON BALISTIQUES.....	159
II. 1. Diffusion thermique.....	159
II. 2. Diffusion sous irradiation	160
II. 3. Concentration de défauts ponctuels générés par l'implantation.....	160
II. 4. Ségrégation liée aux défauts.....	161
II. 5. Précipitation de phases	161
III. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	163

Annexe II : Modélisation des profils de concentration 165

I. IMPLANTATION	166
II. RELOCALISATION ET RELAXATION	167
III. DIFFUSION	171

Annexe III : Traitements d'images 173

Introduction générale

Introduction générale

Depuis 1985 et la découverte du fullerène C_{60} , cage constituée de 60 atomes de carbone, les études sur les nouvelles formes de carbone, en particulier sur les nanotubes, ont pris un essor considérable. Les oignons de carbone, nanoparticules décrites comme un arrangement de fullerènes concentriques, constituent la dernière forme de carbone recensée à ce jour. Bien que la découverte de ce type de structure ait maintenant presque dix ans, les oignons de carbone n'ont fait l'objet que de très peu d'études. Pendant des années, les recherches se sont heurtées à la difficulté de synthétiser cette nouvelle nanostructure de façon macroscopique. Mais en 1994, au cours de son travail de thèse réalisé au LMP, T. Cabioc'h proposa que l'implantation ionique de carbone dans des substrats de cuivre portés à haute température ($> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) pouvait être considérée comme une méthode originale permettant la synthèse reproductible des oignons de carbone. Peu après, il fut mis en évidence que le même type d'expérience, mais dans des substrats d'argent, permettait de synthétiser des oignons de carbone en plus grandes quantités qu'avec les autres techniques. Le potentiel de la technique de l'implantation ionique fut rapidement exploité pour synthétiser des oignons de carbone et en étudier quelques propriétés. Cependant, les mécanismes de nucléation et de croissance des oignons de carbone synthétisés par implantation ionique restaient mal compris.

Le principal objectif de ce travail est donc de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de nucléation et de croissance des oignons de carbone synthétisés par implantation ionique dans des substrats d'argent à haute température.

Avant ce travail, divers mécanismes avaient été proposés pour expliquer la formation des oignons de carbone. Cependant, ces propositions ne se basaient que sur des observations effectuées sur des oignons de carbone de grande dimension et après des longs temps d'implantation. Une étude sérieuse de ces mécanismes nécessitait donc que l'on caractérise davantage les premiers stades de ces expériences. Nous nous

attacherons donc principalement dans ce mémoire à étudier les différentes phases de carbone, obtenues à l'issue d'implantations de faibles fluences (faible nombre d'ions implantés par unité de surface). Cette étude est réalisée essentiellement à l'aide de la microscopie électronique en transmission (MET) moyenne et haute résolution (METHR) et de l'analyse par réaction nucléaire résonante (RNRA). L'utilisation du MET permet de suivre les modifications microstructurales intervenant au cours du processus d'implantation tandis que l'évolution des profils de concentration en carbone est déduite des caractérisations par RNRA. A partir des informations principalement obtenues à l'aide de ces deux techniques, nous tenterons donc de décrire les mécanismes qui régissent la nucléation puis la croissance des microstructures observées.

Ce mémoire s'articule autour de ces objectifs et se divise en quatre parties :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les oignons de carbone. Nous décrirons d'abord les différentes structures de carbone actuellement connues. Puis, nous nous attacherons à décrire les différentes techniques utilisées pour la synthèse des oignons de carbone ainsi que les microstructures obtenues. Enfin, nous donnerons les avantages de l'implantation ionique pour la synthèse des oignons de carbone par rapport aux autres techniques.

Le deuxième chapitre est dévolu aux techniques expérimentales utilisées lors de ce travail et aux rappels nécessaires à la compréhension de ces différentes techniques. Tout d'abord, nous décrirons la méthode de synthèse des oignons de carbone : l'implantation ionique. Nous ne présenterons ici que l'aspect technique, tout ce qui se rapporte à la théorie des phénomènes liés à l'implantation ionique est reporté en annexe I. Puis, nous présenterons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos échantillons : la microscopie électronique en transmission (MET et METHR) et la microscopie à force atomique (AFM). Enfin, nous détaillerons l'analyse par réaction nucléaire résonante (RNRA), technique qui nous a permis d'obtenir les profils de concentration en carbone.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux. Une étude systématique sera effectuée en fonction des différents paramètres utilisés lors des implantations réalisées : concentration en carbone, température du substrat, énergie et vitesse d'implantation. Nous montrerons qu'à l'issue de nos nombreuses implantations, nous avons formé différentes phases de carbone : des oignons de carbone mais également des nanocapsules et une couche de carbone amorphe. Selon les conditions expérimentales, les oignons de carbone peuvent être parfaitement sphériques en ne présentant que peu de défauts.

Enfin, le quatrième chapitre constitue une discussion générale. Nous y proposerons des mécanismes qui permettent d'expliquer la formation des différentes microstructures observées. Nous discuterons également des mécanismes de croissance des oignons de carbone. Finalement, nous présenterons une étude sur la structure interne des oignons de carbone afin de déterminer si la sphère interne peut s'apparenter à un C_{60} comme le décrivent la plupart des modèles de structure des oignons de carbone développés aujourd'hui.

Une conclusion permettra de résumer l'apport de ce travail et d'envisager les perspectives nécessaires à son aboutissement complet.

CHAPITRE I :
Le carbone en « pleine forme »

Sommaire du Chapitre I :
Le carbone « en pleine forme »

<i>Introduction.....</i>	<i>9</i>
<i>I. Les formes classiques du carbone.....</i>	<i>10</i>
<i>I. 1. Le diamant.....</i>	<i>10</i>
<i>I. 2. Le graphite.....</i>	<i>10</i>
<i>I. 3. Le carbone amorphe.....</i>	<i>12</i>
<i>II. Les nouvelles formes de carbone.....</i>	<i>14</i>
<i>II. 1. Les fullerènes</i>	<i>14</i>
<i>II. 2. Les nanotubes</i>	<i>15</i>
<i>II. 3. Les oignons de carbone.....</i>	<i>17</i>
II. 3. a. Découverte des oignons de carbone	17
II. 3. b. Structure des oignons de carbone	19
II. 3. c. Les différentes méthodes de synthèse des oignons de carbone	21
i. Bombardement électronique	21
ii. Traitement thermique de suies de carbone	25
iii. Traitement thermique de micro diamants.....	25
iv. Dépôt par voie chimique	27
v. Implantation ionique	27
<i>III. Références bibliographiques.....</i>	<i>31</i>

Parmi tous les éléments qui composent notre univers, le carbone, de symbole C, sixième élément de la classification périodique, tient une place tout à fait privilégiée. La raison principale en est que sur notre Terre, toute matière vivante fait appel au carbone. Il est présent à l'état naturel dans toutes les espèces vivantes animales ou végétales. Leur décomposition donne des mélanges riches en carbone tels que le gaz naturel, le pétrole, la tourbe ou certains carbonates métalliques. Il se trouve aussi à l'état élémentaire dans des « minerais » à teneur plus élevée (diamant, graphite, anthracite etc.) et même dans un grand nombre de météorites (sous formes graphite, diamant et même oignons de carbone¹⁻⁷). La deuxième raison est que la matière condensée dans laquelle le carbone est impliqué peut prendre des formes très variées et avoir des propriétés très différentes : de l'amorphe au cristallin, de l'isolant au conducteur, du transparent à l'opaque, du dur au mou etc. La troisième raison est que de nombreux matériaux carbonés prennent une importance de plus en plus grande pour de nombreuses applications actuelles et les perspectives sont considérables.

Cette situation privilégiée explique l'intérêt constant porté à cet élément et à ses composés. Même sous forme d'élément simple, le carbone nous a récemment réservé des surprises et nous en réserve probablement encore pour l'avenir. La découverte en 1985 de molécules de pur carbone, de forme sphérique, a été un événement tout à fait inattendu qui a enthousiasmé la communauté scientifique. Durant ces dernières années, nos connaissances sur la chimie et la physique du carbone ont été considérablement amplifiées par les résultats de la recherche académique et industrielle sur le processus de graphitisation des carbones, sur les composés du graphite et par la découverte, la production et la purification en quantités pondérales de nouvelles formes de carbone élémentaire, les fullerènes. Par ailleurs, plusieurs formes élaborées du carbone avaient déjà ou ont acquis une grande importance industrielle.

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu des différentes formes cristallographiques du carbone qui se trouvent à l'état naturel autant sur la Terre que dans l'espace cosmique. Nous commencerons par les formes classiques du carbone connues depuis longtemps, puis nous présenterons les nouvelles formes de carbone découvertes depuis 1985. Enfin nous développerons la dernière structure : les oignons de carbone, qui fait l'objet de cette étude.

I. Les formes classiques du carbone

I. 1. Le diamant

Le diamant est une phase métastable du carbone dans les conditions normales de température et de pression. Dans son état naturel, nous pouvons le décrire comme un arrangement cubique à faces centrées avec un paramètre de maille $a = 0,3567$ nm et 8 atomes par maille conventionnelle. Les atomes sont associés par des liaisons covalentes, donc fortes et directionnelles, où chaque atome est lié de façon tétraédrique à ses 4 voisins les plus proches (*hybridation sp^3* du carbone, (Cf. Figure I-1)). En raison de ses propriétés physico-chimiques exceptionnelles, le diamant cubique est reconnu comme un matériau de choix pour de nombreuses applications scientifiques et industrielles (Cf. Tableau I-1).

I. 2. Le graphite

Le graphite est la forme la plus stable du carbone dans les conditions normales de température et de pression. Il cristallise dans le système hexagonal simple avec 4 atomes par maille et a pour paramètres cristallins $a = b = 0,2461$ nm et $c = 0,6708$ nm. Il est constitué par un empilement de feuillets d'atomes de carbone, fortement liés par des liaisons covalentes, en *hybridation sp^2* , chaque distance C-C étant de 0,1421 nm. Ces feuillets sont appelés **plans de graphène**. La distance entre 2 plans est de 0,3354 nm tandis que les liaisons entre plans sont faibles de type Van der Waals (Cf. Figure I-2). L'empilement de la structure est du type ABAB... où le plan B est translaté de $a/\sqrt{3}$ par rapport au plan A. Il existe une autre forme de graphite qui constitue cependant une fraction minoritaire. Elle est désignée par graphite rhomboédrique et diffère du graphite hexagonal uniquement par l'ordre d'empilement

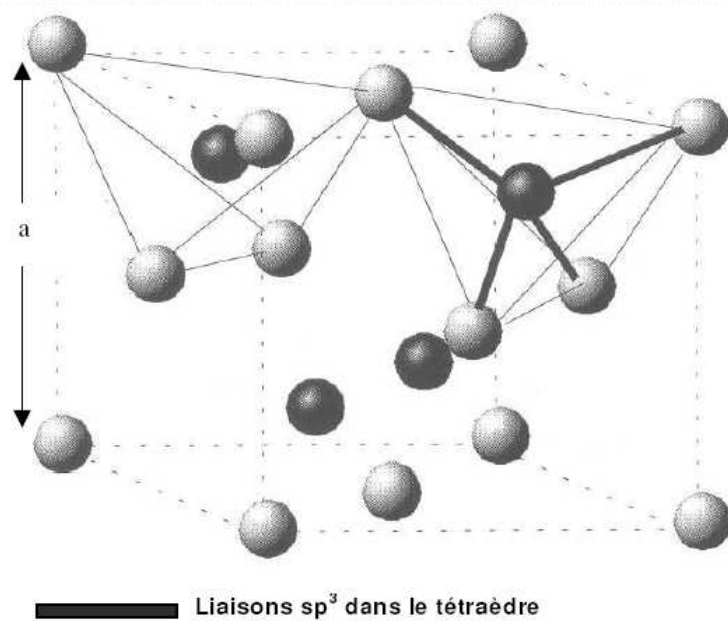


Figure I-1 : Représentation schématique de la structure cristallographique du diamant.

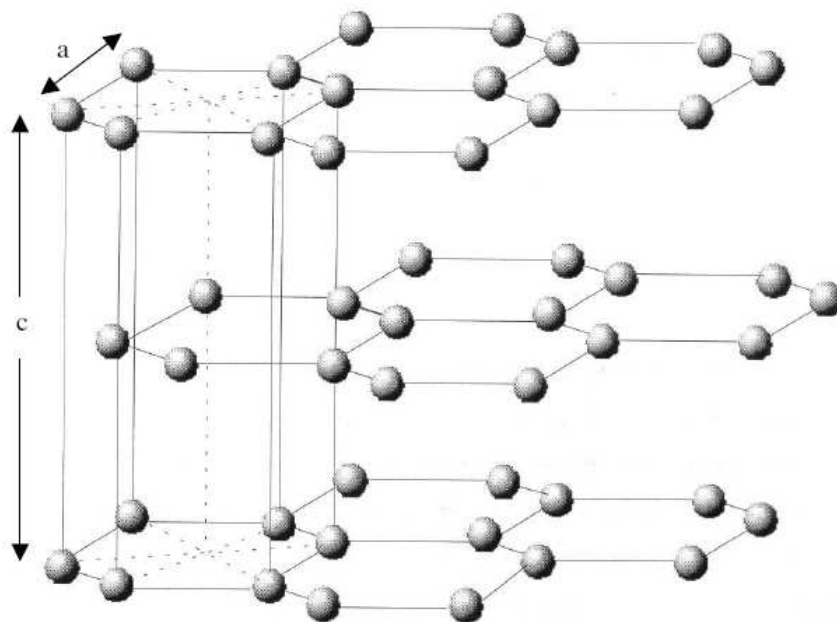


Figure I-2 : Représentation schématique de la structure cristallographique du graphite.

des plans qui est du type ABCABC... où la translation par rapport au plan A est de $a/\sqrt{3}$ pour le plan B et de $2a/\sqrt{3}$ pour le plan C. En outre la présence de défauts aléatoires d'empilement par glissement et rotation provoque des séquences désordonnées créant des graphites dits **turbostratiques** dont l'ordre à grande distance est complètement détruit le long de l'axe c. La distance inter-plans varie en fonction du nombre et du type de défauts présents, devenant environ 0,345 nm. Par traitement thermique, les caractéristiques structurales de ce matériau évoluent vers celle du graphite hexagonal.

L'anisotropie structurale du graphite lui confère des propriétés physiques très différentes de celles du diamant (Cf. Tableau I-1). De plus, cette structure en feuillets implique un clivage très facile qui lui donne des propriétés lubrifiantes et des qualités de frottement très utiles dans bon nombre d'applications.

I. 3. Le carbone amorphe

En plus du graphite (pur sp^2) et du diamant (pur sp^3), le carbone existe sous forme amorphe et hautement désordonnée. En fait, ces formes amorphes du carbone sont un mélange de sites à trois liaisons de type graphite ou à quatre liaisons de type diamant. Le rapport sp^2/sp^3 et par conséquent les propriétés physiques des couches varient considérablement avec les méthodes de synthèse. Ainsi pour les couches de carbone déposées par simple évaporation de graphite sous vide, l'hybridation est presque exclusivement sp^2 (~ 95%) car les liaisons trivalentes sont énergétiquement plus favorables. Il est également possible de synthétiser des films de carbone amorphe hybridés sp^3 présentant une grande dureté à l'aide d'autres techniques de dépôts comme la pulvérisation assistée par faisceau d'ions, l'ablation laser, ou encore le dépôt CVD. Les couches possédant une telle structure prennent l'appellation 'type diamant' ou 'adiamantin' (en anglais DLC : Diamond-Like Carbon). Aussi, les valeurs données

dans le tableau I-1 sont des encadrements. Par exemple, si la densité est de $2,21 \text{ g.cm}^{-3}$ dans le cas de couches élaborées par simple évaporation, on atteint des valeurs avoisinant les 3 g.cm^{-3} pour les couches les plus dures. De même la résistivité augmente fortement lorsque le taux de sp^3 croît.

	<i>Diamant</i>	<i>Graphite</i>	<i>Carbone amorphe</i>
<i>Conductivité ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)</i>	$10^{-16} - 10^{-18}$	$2,5.10^{-4} (\square \text{c})$	$10^{-16} - 1$
<i>Gap (eV)</i>	5,45	0,04	0,5 - 2,5
<i>Densité (g.cm^{-3})</i>	3,515	2,26	2,21 - 3
<i>Dureté (GPa)</i>	100	4,5 ($\square \text{a}$) 1060 ($\square \text{c}$)	12 - 95
<i>Indice de Réfraction</i>	2,4	2,20	1,8 - 2,38
<i>Conductivité Thermique ($\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$)</i>	20-21	0,1 ($\square \text{a}$) 20 ($\square \text{c}$)	-

Tableau I-1 : Propriétés physiques⁸⁻⁹ des 3 formes de carbone à T = 300 K.

II. Les nouvelles formes de carbone

Il semblait que le carbone avait livré tous ses secrets et nous avons tous appris qu'à l'état pur il n'en existe que deux variétés : le graphite et le diamant. Cependant, dès les années 60, diverses spéculations, souvent d'ordre géométrique, avaient relancé l'idée d'une troisième forme, très symétrique, de type moléculaire, le C_{60} . Il aura fallu attendre 1985 pour que soit mise en évidence la possibilité de former des molécules de très haute symétrie, une découverte qui allait ouvrir de nouvelles perspectives et mobiliser l'attention de milliers de chercheurs.

Les nouvelles formes de carbone sont immédiatement apparues d'autant plus intéressantes que leurs dimensions nanométriques permettaient d'envisager leur intégration dans les nanotechnologies dont le développement marque le début de ce nouveau millénaire.

II. 1. Les fullerènes

C'est en 1985 au cours d'expériences destinées à mieux comprendre les mécanismes de formation de longues chaînes de carbone dans l'espace interstellaire que Kroto *et coll.*¹⁰, par ablation laser permettant la vaporisation d'un disque de graphite sous jet d'hélium, ont mis en évidence l'existence d'agrégats particulièrement stables contenant 60 atomes de carbone.

En se basant sur des considérations géométriques de l'architecte Buckminster Fuller¹¹, les auteurs proposent une structure en forme d'icosaèdre tronqué possédant 60 sommets et 32 faces, identique à celle d'un ballon de football avec un diamètre de 0,71 nm (Cf. Figure I-3). La molécule C_{60} , qui a valu le prix Nobel de Chimie en 1996 aux auteurs de la découverte, n'est cependant pas la seule à être révélée par les expériences de Kroto *et coll.* Ainsi le spectre de masse montre également la présence d'agrégats C_{2n} avec $n > 20$ dont l'abondance relative est révélatrice de leur stabilité.

Les études théoriques et expérimentales ultérieures¹²⁻¹⁵ ont montré la stabilité des particules possédant un nombre pair d'atomes supérieur à 70 en plus du C₆₀. Ces molécules C_{2n} prennent la forme de cages fermées constituées de (n-20)/2 hexagones et 12 pentagones nécessaires pour la fermeture géométrique (conditions d'Euler). Le faible nombre de molécules de C₆₀ ou C₇₀ formées par ablation laser ne permettait pas une étude expérimentale détaillée de ces nouvelles structures mais, depuis 1990, on sait fabriquer plusieurs grammes de fullerènes¹⁶. Dès lors, de nouvelles formes de carbone étant disponibles, de nombreuses équipes de recherche s'y sont naturellement intéressées (les spécialistes du carbone, les physiciens du solide, les chimistes, les astrophysiciens...).

La mise en évidence des « Buckminster fullerènes » fut le point de départ d'un grand intérêt de la communauté scientifique internationale pour les nouvelles structures du carbone. Dans le sillage de cette découverte, des structures telles que les nanotubes puis les oignons de carbone furent caractérisées.

II. 2. Les nanotubes

Iijima¹⁷, en 1990, a découvert dans les suies se formant sur la cathode de graphite durant la synthèse de fullerènes par la méthode de l'arc électrique¹⁶, des nanotubes de diamètre 4 à 30 nm constitués par des feuillets de carbone sp² enroulés sur eux-mêmes. (Cf. Figures I-4 et I-5). Ces objets de diamètre nanométrique ont des longueurs atteignant parfois le millimètre. Ils se présentent comme des couches de graphène enroulées sur elles-mêmes donnant des cylindres coaxiaux séparés par 0,34 nm environ. Leur fermeture est assurée par l'intermédiaire de pentagones qui induisent une courbure. En jouant sur les conditions expérimentales, il est possible d'obtenir des tubes à paroi unique (Single Wall Nanotube : SWNT)¹⁸. Les théoriciens ont très rapidement démontré que ces nanotubes possédaient des propriétés exceptionnelles et ont proposé que ces tubes puissent servir, par exemple, à renforcer les propriétés

mécaniques de matériaux composites ou à concevoir des composants électroniques de taille nanométrique. Toutefois, toutes les applications potentielles se heurtent à la difficulté de fabriquer en série et industriellement des nanotubes de grande pureté, même si sur ce plan des progrès significatifs ont été récemment accomplis.

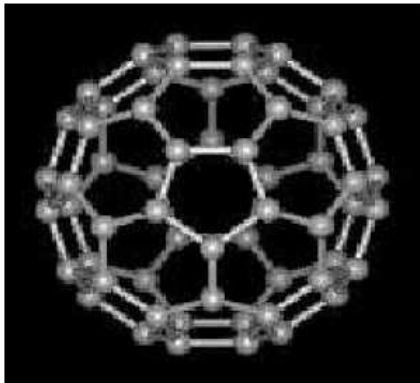


Figure I-3 : Représentation schématique de la molécule C_{60} .

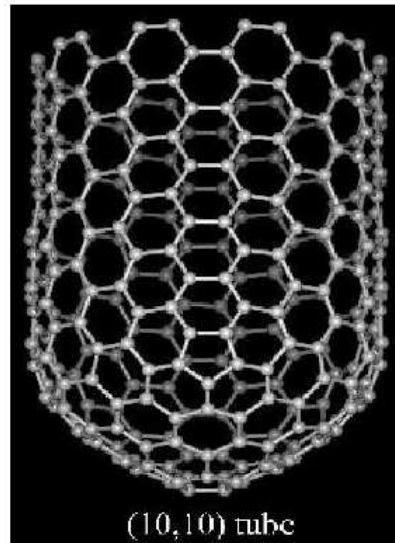


Figure I-4 : Structure cristallographique d'un nanotube monofeuillet.

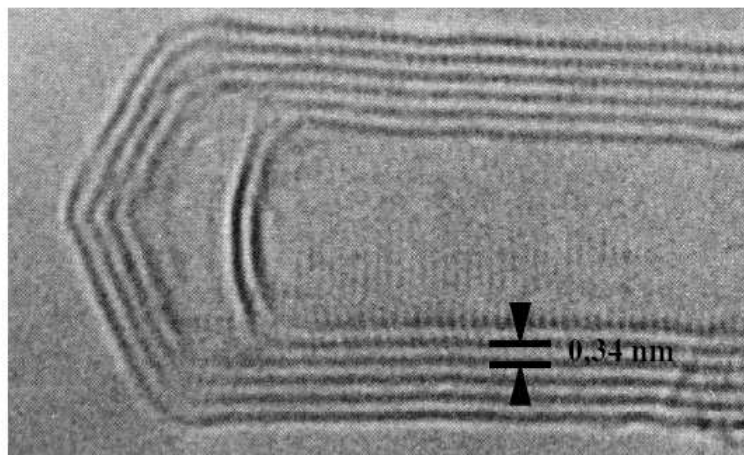


Figure I-5 : Micrographie de METHR caractéristique des extrémités de nanotubes de carbone¹⁹.

II. 3. Les oignons de carbone

II. 3. a. Découverte des oignons de carbone

Les oignons de carbone sont sans aucun doute la structure cristallographique qui a été le moins étudiée jusqu'à aujourd'hui. La raison principale provient plus de l'originalité de sa voie de synthèse que du nombre d'années qui s'est écoulé depuis sa découverte. En effet dès 1980, Iijima²⁰ observait cette structure particulière du carbone alors qu'il s'attachait à caractériser par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR) la structure du carbone amorphe obtenu à l'issue de la formation d'un arc entre deux électrodes de graphite sous vide. Localement, des particules de très petites tailles (< 10 nm de diamètre), formées de couches de carbone sphériques ou polygonales imbriquées, étaient observées (Cf. Figure I-6). La distance entre chaque sphère consécutive était de 0,34 nm comme dans le cas des nanotubes. Iijima décrivait ces particules comme des noirs de carbone graphitisés bien que leurs formes et leurs tailles extrêmement petites soient inhabituelles. Enfin, il expliquait la forte courbure par la présence de liaisons tétraгонаles sp^3 non présentes dans les couches de graphène.

Après la découverte du C_{60} en 1985, Kroto et McKay²¹ avancèrent que la structure observée par Iijima pouvait être directement reliée à celle des fullerènes et envisagèrent la formation de fullerènes multicouches.

Ce n'est qu'en 1992 que Ugarte²²⁻²³ apporta une contribution décisive à l'étude de ces nouvelles structures : il mit au point la première technique reproductible de synthèse des oignons de carbone. Au cours d'une étude par METHR des structures formées à l'aide de la technique proposée par Ebbesen et Ajayan¹⁸ (mélange de nanotubes, de nanoparticules polyédriques et de carbone amorphe), Ugarte observa une évolution très surprenante. En utilisant un faisceau électronique de très forte intensité, une transformation morphologique des nanotubes et des nanoparticules polyédriques intervint progressivement jusqu'à la formation de structures circulaires.

Cette forme étant conservée lors de l'inclinaison des échantillons dans le microscope, le caractère sphérique de ces nanoparticules était démontré²⁴⁻²⁵. Leur structure particulière rappelant celle en couches d'un oignon, la dénomination d'**oignons de carbone** fut attribuée à ces nouvelles formes de carbone (Cf. Figure I-7).

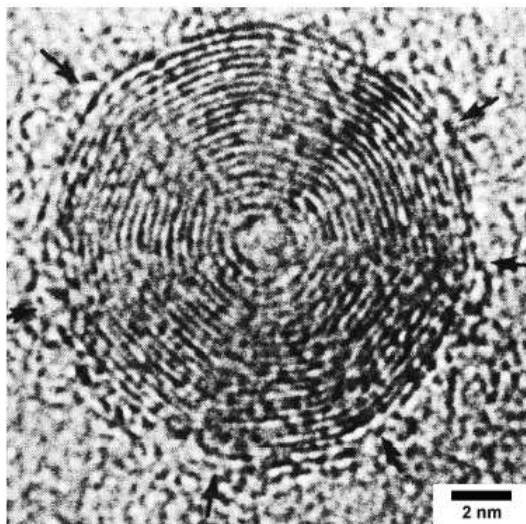
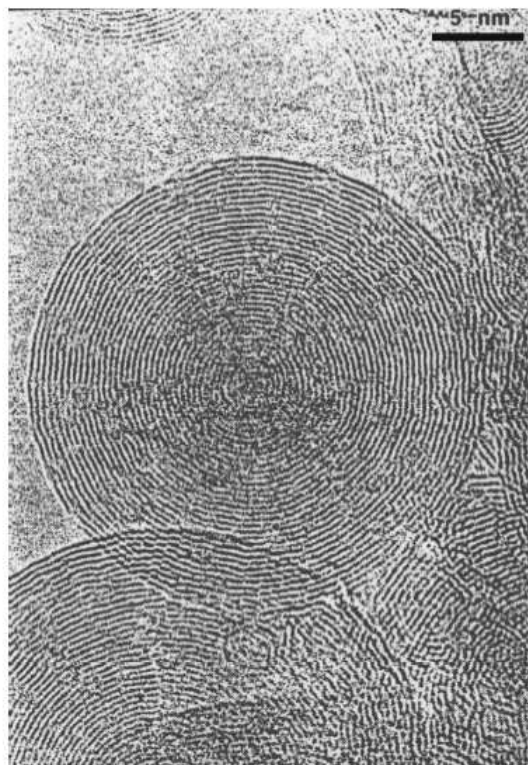


Figure I-6 : Micrographie de METHR d'un oignon de carbone plongé dans une matrice de carbone amorphe²⁰.

Figure I-7 : Micrographie de METHR d'un oignon de carbone obtenu par irradiation de particules graphitiques nanométriques par un faisceau d'électrons dans un microscope électronique en transmission¹⁹.



II. 3. b. Structure des oignons de carbone

Après la découverte des oignons de carbone, plusieurs théories sur leur structure se sont succédé.

Dès 1986, Zhang *et coll.*²⁶ proposèrent un modèle moléculaire des particules observées par Iijima. Ces particules seraient formées de sphères concentriques mais légèrement imparfaites distantes de 0,33 nm. Ils introduisirent des pentagones dans les couches de graphène afin de générer la courbure qui confère à la structure sa forme sphérique. Sous des conditions rapides de croissance, chaque nouvelle couche commencerait à se former avant que la couche précédente soit finie (Cf. Figure I-8). Cette idée sera reprise par Kroto et McKay²¹ en 1988. Ils affineront le modèle de Zhang qui conduira à l'arrangement concentrique de sphères constituées d'hexagones et de pentagones de carbone. Ces sphères de carbone appartiennent à la famille des fullerènes C_n ($n = 60b^2$ avec b entier) qui sont supposés être stables. Une telle structure comme dans le cas des fullerènes est notée $C_{60}@C_{240}@C_{540}\dots$

Une telle modélisation se heurte cependant aux prévisions théoriques selon lesquelles les fullerènes C_n possédant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 60 adoptent une forme polyédrique²⁷⁻²⁸. Les simulations d'images de microscopie électronique en transmission montrent qu'un modèle dans lequel des polyèdres sont arrangés de façon concentrique apparaît sphérique lorsque le faisceau électronique coïncide avec l'axe d'ordre 5 de la structure. En s'écartant de cet axe, on obtient une image polyédrique (Cf. Figure I-9)²⁹⁻³¹. Puisque Ugarte observe des cercles imbriqués pour tous les oignons de carbone quelle que soit leur orientation, cette dernière structure ne pouvait être retenue.

Yoshida *et coll.*²⁷ ont développé un modèle qui prend en compte l'interaction de Van der Waals entre les couches, cette interaction permettant de rendre les couches sphériques. De plus, Tersoff²⁸ en 1992 et d'autres auteurs par la suite³²⁻³⁴, montrèrent que l'introduction de paires heptagones - pentagones permettait d'expliquer la forme sphérique tout en minimisant l'énergie du système. Sur la base de ces résultats, on considère aujourd'hui que la structure la plus probable est celle donnée à la figure I-10.

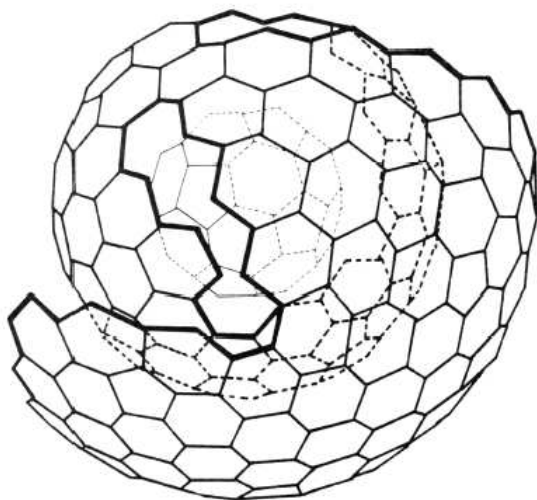


Figure I-8 : Modèle de structure à croissance sphéroïdale²⁶.

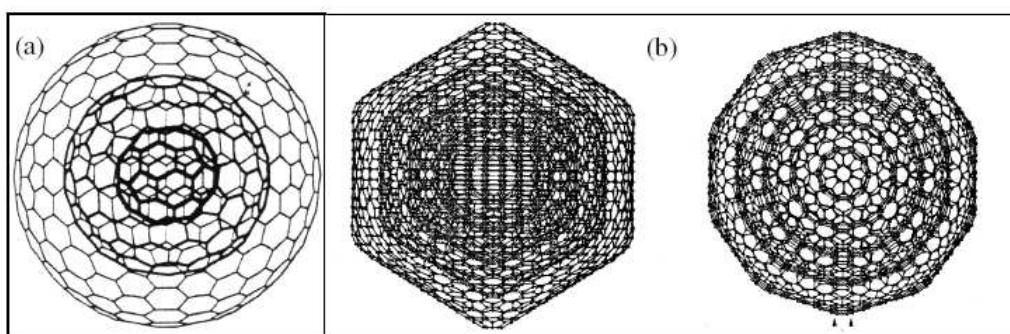


Figure I-9 : Représentations schématiques de la structure des oignons¹⁹: (a) arrangement concentrique de sphères $C_{60}@C_{240}@C_{540}$, (b) arrangements concentriques de polyèdres $C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{940}$ vus sous différents angles³¹.

Figure I-10 : Modèle de structure des oignons de carbone introduisant des heptagones. Arrangement concentrique de sphères $C_{60}@C_{240}@C_{540}$ ³².



Parallèlement, il fut montré qu'il est plus stable de former spontanément des oignons de carbone que des fullerènes simples contenant le même nombre d'atomes de carbone³⁴. Pour certains, il faut un nombre critique d'atomes assez élevé (~ 6000 atomes) au-dessus duquel les oignons sont plus stables³⁵, pour d'autres, les oignons de carbone constituent la forme la plus stable du carbone dès lors que ce nombre est suffisant pour former deux couches concentriques³⁴.

Ce dernier résultat apparaît d'autant plus fondamental que les oignons de carbone constitueraient, dans ces conditions, la forme la plus stable de ces nouvelles nanostructures de carbone.

II. 3. c. Les différentes méthodes de synthèse des oignons de carbone

Les techniques utilisées aujourd'hui pour la synthèse des oignons de carbone sont le bombardement électronique, le chauffage de suie de carbone, le traitement thermique de nanoparticules de diamants, et très récemment le dépôt par voie chimique (CVD) sur des substrats de cuivre ou encore l'implantation ionique.

i. Bombardement électronique

Comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe II.3.a, la première technique de synthèse des oignons de carbone mise au point fut celle du bombardement électronique dans un microscope électronique en transmission (MET) sur des nanotubes, des particules polyédriques et du carbone amorphe. La déformation de ces structures sous faisceau électronique de forte intensité est d'autant plus spectaculaire qu'elle est

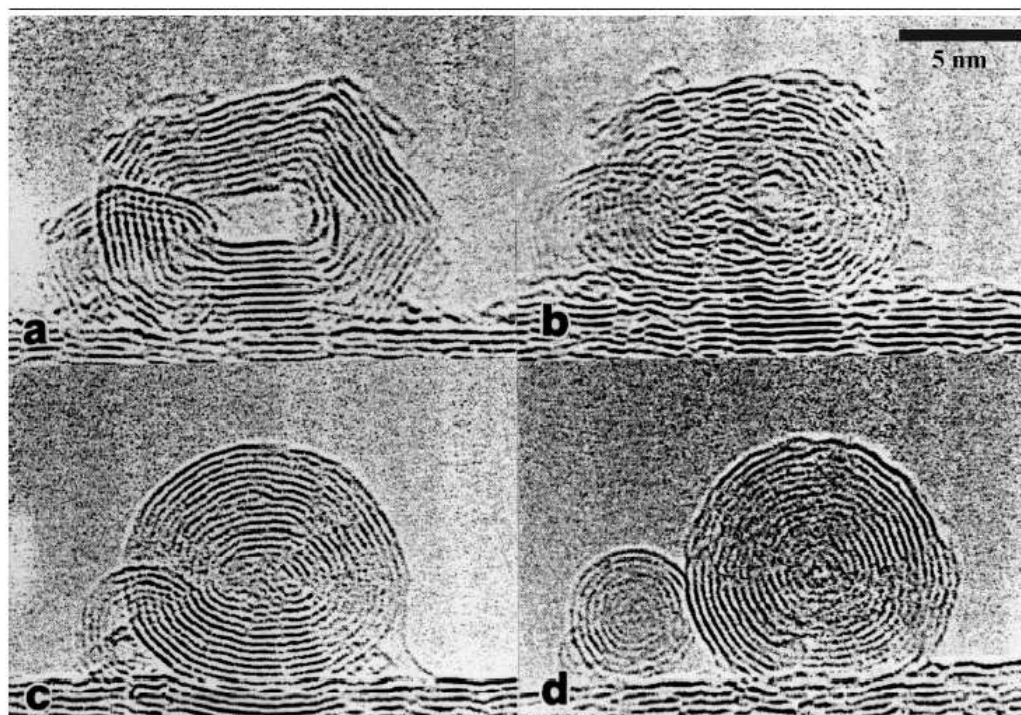


Figure I-11 : Micrographies de METHR montrant la transformation au cours du temps de particules polyédriques¹⁹ : (a) particules polyédriques, (b) après 20 s d'irradiation, (c) $t = 120$ s, (d) $t = 180$ s.

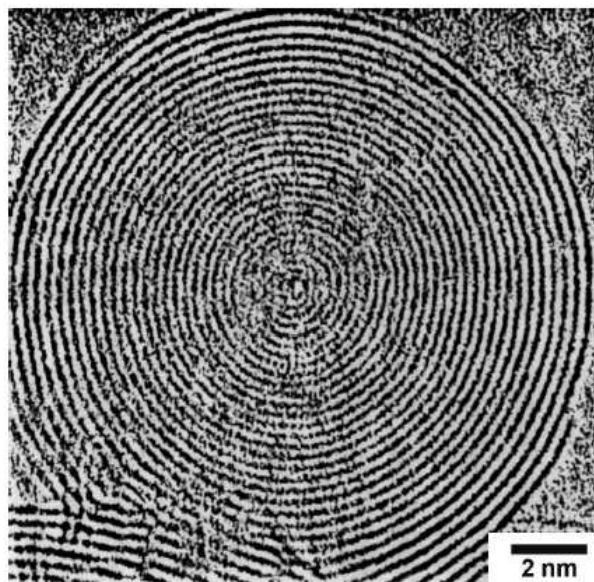


Figure I-12 : Micrographie de METHR d'un oignon de carbone obtenu sous irradiation³⁸ à 700 °C.

imaginée in situ (Cf. Figure I-11)²⁵. La destruction des couches internes intervient tout d'abord, l'espace vide au centre de la particule se comblant. Après disparition des facettes, une forme ovoïdale est obtenue. La reconstruction globale de ces entités commence ensuite par les couches de plus gros diamètres puis se répand vers le centre jusqu'à l'obtention de sphères imbriquées. Remarquons qu'une telle transformation exclut les hypothèses avancées par Kroto et McKay qui supposent une croissance hélicoïdale²¹. Si la transformation de ces polyèdres est surprenante, la destruction totale des nanotubes et leur reconstruction en oignons de carbone l'est plus encore. S'appuyant sur des considérations géométriques, Ugarte déduit la présence de quatre fois plus de pentagones dans un oignon de carbone que dans un nanotube possédant le même nombre d'atomes de carbone. Il conclut ainsi sur la tendance spontanée du graphite à inclure des pentagones parmi le réseau d'hexagones pour permettre la formation de structures courbées¹⁹.

Que ce soit à partir des nanotubes, des nanoparticules polyédriques ou du carbone amorphe, dans tous les cas, il a été observé la formation d'oignons de carbone.

Plus récemment cette technique a été utilisée sur des structures graphitiques dopées au bore où il a été également observé la transformation en oignons de carbone³⁶.

Par ailleurs, toujours dans un microscope électronique en transmission, Banhart *et coll.* qui désiraient étudier cette structure à haute température ont observé une transformation encore plus surprenante. Les oignons de carbone sont, à température ambiante, très sensibles aux effets d'irradiations. Dans un MET, avec des conditions normales d'observations, les oignons de carbone se détruisent progressivement dès lors que l'énergie des électrons est suffisante pour déplacer les atomes de carbone par chocs élastiques. Afin de s'affranchir de ces effets d'irradiation, Banhart *et coll.*³⁷⁻³⁹ ont observé des oignons de carbone dans un METHR à des températures variant de 400 à 700 °C.

Les micrographies obtenues par ces auteurs sont particulièrement remarquables : des oignons de carbone parfaitement sphériques, exempts des défauts qui interrompent la continuité des couches lors des observations à température ambiante, sont alors

observés (Cf. Figure I-12). De plus, en prolongeant la caractérisation à ces températures élevées, ils ont pu mettre en évidence une diminution progressive de la distance entre les sphères puis une nucléation de petits cristaux de diamant au cœur de l'oignon. Ces auteurs ont proposé que des pressions suffisantes pour initier cette transformation étaient obtenues au centre de l'oignon au cours de la contraction des couches (Cf. Figure I-13). Des modèles très convaincants basés sur les stabilités relatives des phases diamant et graphite sous irradiation permettent aujourd'hui de mieux comprendre cette surprenante transformation⁴⁰⁻⁴³.

Notons sur ce sujet particulier que d'autres techniques se sont ensuite répandues. L'irradiation au laser CO_2 ⁴⁴, ainsi que le bombardement d'ions Ne^+ de 3 MeV⁴⁵ permettent également d'observer la nucléation de diamant au cœur des oignons de carbone. Pour toutes ces techniques, la transformation des oignons en diamant n'a été observée que sous irradiation. Tomita *et coll.*⁴⁶ ont mis au point une technique permettant d'effectuer cette transformation sans irradiation par un recuit de 500 °C sous air, mais ces résultats restent encore très mal compris.

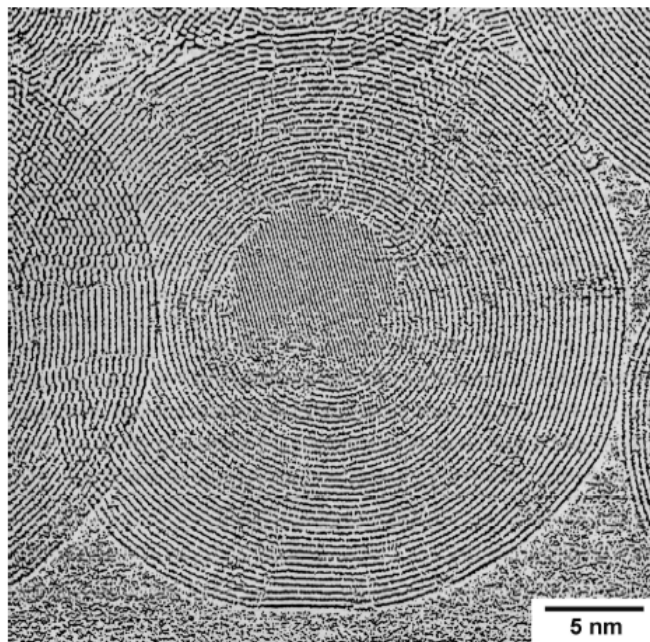


Figure I-13 : Micrographie de METHR montrant la transformation du cœur d'un oignon en diamant³⁹.

ii. Traitement thermique de suies de carbone

De Heer et Ugarte⁴⁷ ont synthétisé des oignons de carbone au cours d'expériences de recuits thermiques sous vide. Le matériau originel est de la suie élaborée par arc électrique sous faible pression d'hélium entre des électrodes de graphite. La suie obtenue est essentiellement composée de particules très désordonnées possédant localement des arrangements de type graphitique « carbon black ». Après un recuit thermique d'une heure à 1700 °C (pour lequel les modifications de la structure originelle sont faibles), un recuit de 30 minutes à 2350 °C permet l'obtention d'un grand nombre d'oignons de carbone de très petite taille (3-10 nm) (Cf. Figure I-14). Notons cependant que les nanostructures obtenues sont polyédriques et fortement liées entre elles ce qui empêche les possibilités d'étude des propriétés individuelles des oignons de carbone.

iii. Traitement thermique de micro diamants

Kuznetsov *et coll.*⁴⁸ ont synthétisé pour la première fois des oignons de carbone en recuisant thermiquement des nanograins de diamant (3-7 nm) synthétisés lors d'expériences de détonation. Ces recuits sont effectués sous vide à des températures comprises entre 1000 et 1500 °C pendant des durées variables afin de suivre l'évolution de ces nanograins au cours du temps. Ces auteurs ont observé une transformation des nanoparticules de diamant en oignons de carbone. Les surfaces des nanograins de diamant se transforment progressivement en couches graphitiques, une croissance interne en épitaxie permet ensuite la formation finale des sphères de carbone imbriquées. Les oignons de carbone élaborés au cours de traitements thermiques sont de faibles tailles et forment également des amas (Cf. Figure I-15). Cette technique est très intéressante pour produire des quantités importantes (quelques milligrammes) d'oignons de carbone mais reste à ce jour peu exploitée. En effet, il s'avère que le matériau ainsi synthétisé comporte en sus des oignons de

carbone de nombreux résidus sous forme de carbone amorphe ou de diamant non transformé⁴⁹. Le mélange intime de ces différentes formes de carbone rend de nouveau difficile l'étude des propriétés intrinsèques des oignons de carbone.

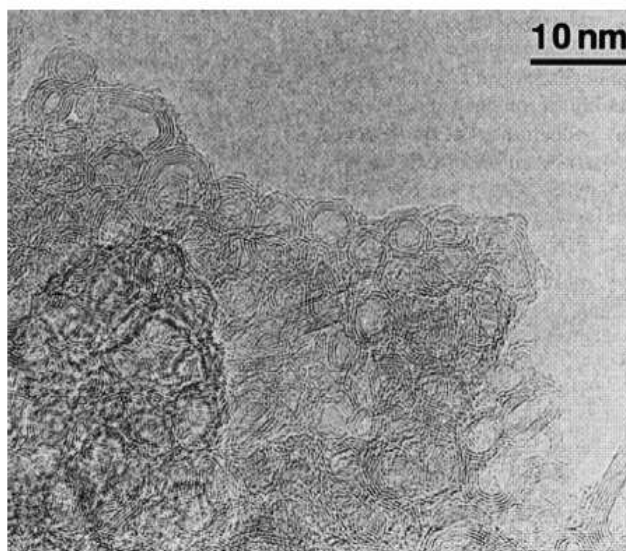


Figure I-14 : Micrographie de METHR montrant des amas d'oignons obtenus après un traitement thermique sous vide de « carbon black »⁴⁷.

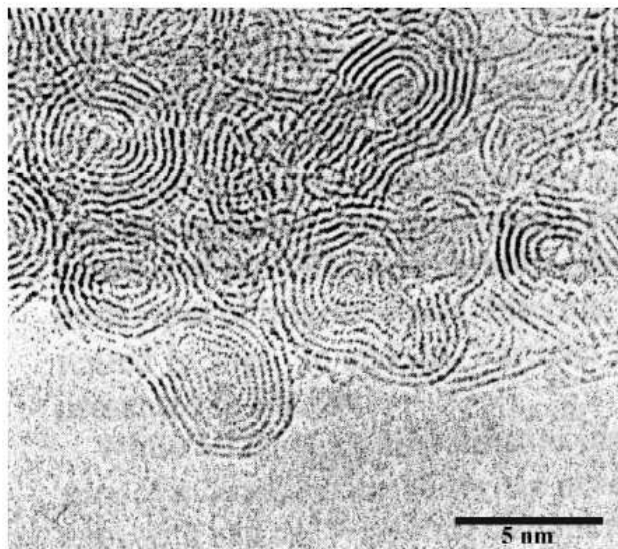


Figure I-15 : Micrographie de METHR montrant des amas d'oignons obtenus après un traitement thermique sous vide de nanoparticules de diamant⁴⁸.

iv. Dépôt par voie chimique

Le Normand *et coll.*⁵⁰, dans le cadre d'études sur la formation de couches minces de diamant, ont mis en évidence la présence d'oignons de carbone de taille considérable (>100 nm) lors de dépôts par HFCVD (Hot Filament Chemical Vapour Deposition) sur des substrats de cuivre portés à 650 °C. La compréhension des mécanismes de nucléation et croissance des oignons de carbone lors de ces expériences est particulièrement difficile puisque les phases graphitiques sont normalement gravées par l'hydrogène atomique, abondamment présent lors de ces expériences de dépôt. Les auteurs expliquent la formation des oignons de carbone par la réactivité des plans de graphite vis-à-vis de l'hydrogène radicalaire.

v. Implantation ionique

En 1994, Cabioch *et coll.*⁵¹⁻⁵⁵ utilisent l'implantation d'ions carbone dans des substrats polycristallins de cuivre afin de synthétiser des couches minces de diamant. A l'issue de ces expériences aucun diamant ne sera synthétisé, mais, contre toute attente, des oignons de carbone sont formés. Ceux-ci sont produits à des températures élevées (700-1000 °C) pour de fortes fluences d'ions carbone $^{12}\text{C}^+$ (3.10^{17} - 5.10^{17} ions.cm⁻²). Une étude détaillée en fonction de la température et du flux a été menée. Dans tous les cas, des oignons de carbone de tailles comprises entre 30 et 300 nm ont pu être caractérisés. Ces oignons présentaient des contrastes radiaux qui proviennent de la diffraction des électrons sur des plans graphitiques⁵⁶ (Cf. Figures I-16 et I-17). Ajoutons que la formation d'une couche mince continue de graphite turbostratique intervient également au cours de ces expériences d'implantation.

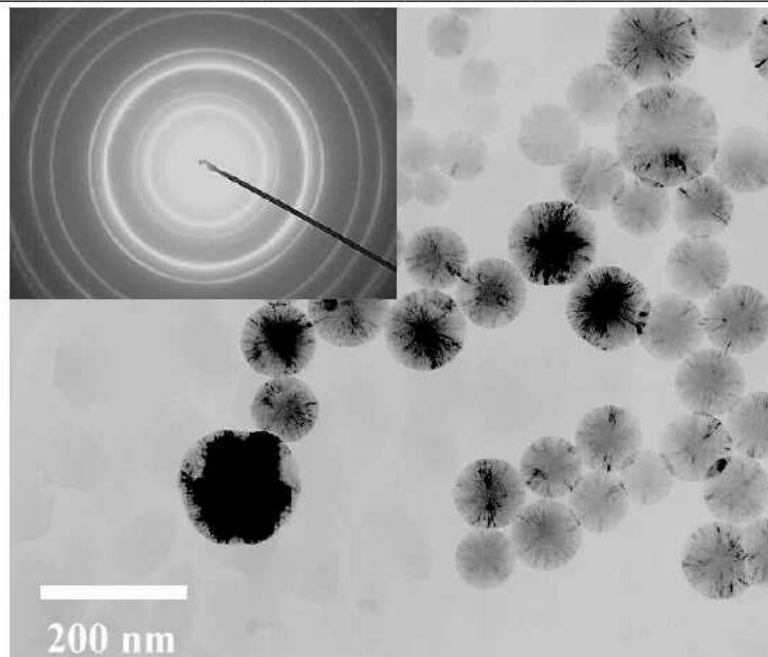


Figure I-16 : Micrographie de MET en fond clair (avec son cliché de diffraction) d'oignons de carbone synthétisés par implantation ionique dans le cuivre.

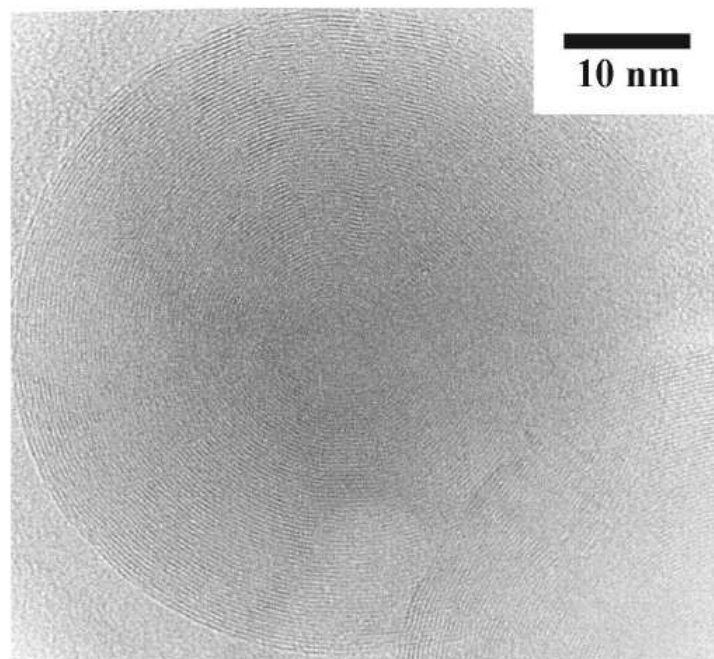


Figure I-17 : Micrographie de METHR d'un oignon de carbone synthétisé par implantation ionique dans un substrat de cuivre.

Au terme de cette étude, plusieurs hypothèses sur la formation de ces nanoparticules et de la couche continue de graphite ont été émises. Celle qui sera retenue explique la formation des oignons de carbone par des décharges électriques dans une couche isolante de carbone de surface. Les agrégats formés se transforment en oignons de carbone sous les effets conjugués de l'irradiation par les ions incidents et de la température. En fait, les mécanismes de nucléation et de croissance restent très obscurs.

Cette étude a conduit à se poser de nombreuses questions et a ouvert la voie à de nombreuses recherches. Des efforts ont notamment été fournis afin de contrôler la taille et la quantité des oignons de carbone dans l'espoir d'en synthétiser des quantités suffisantes pour étudier leurs propriétés physiques, et pour observer leur comportement vis-à-vis des recuits. Bien sûr, comprendre les mécanismes de nucléation et de croissance furent une priorité et les différents travaux menés sur ce sujet sont à l'origine de ce présent travail.

Dès 1995, l'implantation ionique apparaît donc comme une technique puissante pour la synthèse d'oignons de carbone, notamment par le fait que nous observons la formation de ces nanoparticules lors d'une expérience unique, contrairement aux différentes techniques développées dans les paragraphes précédents. Depuis la thèse de T. Cabioch en 1996, d'autres recherches ont été menées dans le domaine de l'implantation ionique pour la synthèse d'oignons de carbone. Pour mieux comprendre l'influence de la nature du substrat sur la formation de cette nouvelle structure, d'autres matériaux ont été envisagés. Ces matériaux devaient présenter la particularité de ne pas former de carbures. Par exemple dans l'argent, l'or et le platine, le carbone présente une très faible solubilité⁵⁷⁻⁵⁹. Des premières expériences ont été réalisées dans l'or et l'argent. La présence d'oignons de carbone a été systématiquement observée. Cependant, les oignons synthétisés notamment dans l'argent⁶⁰⁻⁶², ne présentent pas les mêmes caractéristiques que ceux obtenus par implantation ionique dans le cuivre. Les substrats d'argent présentent l'avantage que les implantations peuvent être réalisées à plus basse température et conduisent à la formation d'oignons de carbone plus petits (5-30 nm dans Ag, 30-300 nm dans Cu) et en densité plus élevée que dans le cuivre. De plus, l'absence de couche continue de graphite turbostratique après implantation

dans l'argent était particulièrement intéressante puisqu'elle permettait d'envisager l'étude des propriétés physiques des oignons de carbone. Notons cependant qu'il existe une fine couche de carbone amorphe, dont l'origine reste inexpliquée, visible autour des oignons lors des observations par MET.

Parallèlement, T. Cabioch⁶³ a développé une méthode permettant de synthétiser une couche mince d'oignons de carbone purs, ce qui permet de s'affranchir de l'influence du substrat. Cette technique permet donc d'étudier exclusivement les propriétés des oignons de carbone⁶⁴. Elle consiste à déposer des couches minces d'argent (d'épaisseur 400 nm), sur un substrat de silice par exemple, et ensuite d'implanter des ions carbone dans cette couche mince. Il suffit d'évaporer l'argent sous vide pour récupérer la poudre d'oignons de carbone. Ceux-ci se situent sur le substrat de silice. Cette méthode est très prometteuse pour la caractérisation et l'étude des propriétés physiques de ces nanoparticules. De plus, nous avons constaté que les oignons de carbone issus de substrats d'argent massif étaient plus gros et présentaient moins de défauts que les oignons issus de l'implantation dans des couches minces d'argent déposées sur silice.

Avant ce travail de thèse⁶⁵, de nombreuses expériences d'implantations ont donc été réalisées, mais aucune d'elles n'a pu expliquer les mécanismes de nucléation des oignons de carbone synthétisés dans l'argent ou dans le cuivre.

III. Références bibliographiques

1. L. Becker, G.D. McDonald et J.L. Bada, *Nature (London)*, 1993, Vol. 361, p. 595
2. W.A. De Heer et D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, Vol. 207, n° 4-5-6, pp. 480-486
3. L. Henrard, A.A. Lucas et Ph. Lambin, *Astrophys. J.*, 1993, n° 406, pp. 92-96
4. A.A. Lucas, L. Henrard et Ph. Lambin, *Phys. Rev. B*, 1994, Vol. 49, n° 4, pp. 2888-2896
5. D. Ugarte, *Astrophys. J.*, 1995, n° 443, pp. L85-L88
6. Y. Zou, Z. Wang et W. Li, *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, Vol. 58, n° 11, pp. 1653-1655
7. S. Wada, *Astron. Astrophys.*, 1999, n° 345, pp. 259-264
8. N. Savvides, *Material Sciences Forum*, 1989, n° 52&53, p. 407
9. *Metals References Book*, Ed. C.J. Smithells, 5th edition, Butterworths, London & Boston 1976
10. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl et R.E. Smalley, *Nature (London)*, 1985, Vol. 318, pp. 162-163
11. R.B. Fuller, dans "Inventions-The Patented Work of Buckminster Fuller" (St Martin's, New York 1983)
12. H.W. Kroto, *Nature (London)*, 1987, Vol. 329, pp. 529-531
13. B.R. Eggen, R.L. Jonston et J.N. Murrel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, Vol. 90, pp. 3029-3037
14. F. Diederich *et coll.*, *Science*, 1991, Vol. 252, pp. 548-551
15. K. Kikuchi *et coll.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, Vol. 188, n° 3-4, pp. 177-180
16. W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos et D.R. Huffman, *Nature (London)*, 1990, Vol. 347, pp. 354-358
17. S. Iijima, *Nature (London)*, 1991, Vol. 354, p. 36
18. T.W. Ebbesen et P.M. Ajayan, *Nature (London)*, 1992, Vol. 358, pp. 220-222
19. D. Ugarte, *Bulletin MRS*, 1994, pp. 39-42
20. S. Iijima, *J. Cryst. Growth*, 1980, n° 50, pp. 675-683

21. H.W. Kroto et K. McKay, *Nature (London)*, 1988, Vol. 331, pp. 328-331
22. D. Ugarte, *Nature (London)*, 1992, Vol. 359, pp. 707-709
23. D. Ugarte, *Int. J. Mod. Phys. B*, 1992, Vol. 6, n° 23-24, pp. 3815-3819
24. D. Ugarte, *Europhys. Lett.*, 1993, Vol. 22, n° 1, pp. 45-50
25. D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, Vol. 207, n° 4-5-6, pp. 473-479
26. M. Zhang, S.C. O'Brien, J.R. Heath, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto et R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, 1986, Vol. 90, n° 4, pp. 525-528
27. M. Yoshida, *Fullerenes Science & Technol.*, 1993, Vol. 1, n° 1, pp. 55-74
28. J. Tersoff, *Phys. Rev. B*, 1992, Vol. 46, n° 23, pp. 15546-15549
29. K.G. McKay, W. Kroto et D.J. Wales, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, Vol. 88, n° 19, pp. 2815-2821
30. M.S. Zwanger et F. Banhart, *Philos. Mag. B*, 1995, Vol. 72, n° 1, pp. 149-157
31. Q. Ru, M. Okamoto, Y. Kondo et K. Takayanagi, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, Vol. 259, pp. 425-431
32. H. Terrones, M. Terrones et K. Hsu, *Chem. Soc. Rev.*, 1995, Vol. 24, n° 5, pp. 341-350
33. K.R. Bates et G.E. Scuseria, *Theor. Chem. Acc.*, 1998, n° 99, pp. 29-33
34. A. Maiti, C.J. Brabec et J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, Vol. 70, n° 20
35. J.P. Lu et W. Yang, *Phys. Rev. B*, 1994, Vol. 49, n° 16, pp. 11421-11424
36. D. Golberg, Y. Beto, K. Kurashima et T. Sasaki, *Carbon*, 1999, Vol. 37, pp. 293-299
37. F. Banhart et P.M. Ajayan, *Nature (London)*, 1996, Vol. 382, pp. 433-435
38. F. Banhart, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, Vol. 269, n° 3-4, pp. 349-355
39. F. Banhart et P.M. Ajayan, *Adv. Mat. Res.*, 1997, Vol. 9, n° 3, p 261
40. F. Banhart, *J. Appl. Phys.*, 1997, Vol. 81, n° 8, pp. 3440-3445
41. F. Banhart, *Carbon*, 1998, Vol. 36, n° 5-6, pp. 561-563
42. F. Banhart, J.-C. Charlier et P.M. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, n° 4, pp. 686-689
43. M. Zaizer, Y. Lyutovich et F. Banhart, *Phys. Rev. B*, 2000, n° 5, pp. 3058-3064
44. B. Wei, J. Zhang, J. Liang et D. Wu, *Carbon*, 1998, n° 36, p. 997

Références bibliographiques

45. P. Wesolowski, Y. Lyutovich et F. Banhart, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, Vol. 71, n° 14, p. 1948
46. S.Tomita, M. Fujii et K. Yamamoto, *Diam. Rel. Mat.*, 2000, n° 9, pp. 856-860
47. D. Ugarte et W.A. De Heer, *Springer Ser. Solid-State Sc.*, 1993, Vol. 117, pp. 78-82
48. V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Y.V. Butenko, I.Y. Mal'kov et V.M. Titov, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, n° 222, pp. 343-348
49. J. P. Salvétat et L. Forro, *Communication personnelle*
50. F. Le Normet, L. Constant, G. Ehret, M. Romeo, A. Charai, W. Saikaly et C. Speisser, *Phil. Mag. A*, 1999, Vol. 79, n° 7, pp. 1739-1756
51. T. Cabioc'h, *Thèse de l'Université de Poitiers*, 1996
52. T. Cabioc'h, J.-P. Rivière et J. Delafond, *J. Mater. Sc.*, 1995, Vol. 30, pp. 4787-4792
53. T. Cabioc'h, J.-P. Rivière, J. Delafond, M. Jaouen et M.-F. Denanot, *Thin Solid Films*, 1995, n° 263, pp. 162-168
54. T. Cabioc'h, J.-P. Rivière et M. Jaouen, *Synth. Met.*, 1996, n° 77, pp. 253-256
55. T. Cabioc'h, J.-C. Girard, M. Jaouen, M.-F. Denanot et G. Hug, *Europhys. Lett.*, 1997, Vol. 38, n° 6, pp. 471-475
56. T. Cabioc'h, E. Thune, M. Jaouen et F. Banhart, Soumis à publication dans *Philos. Mag.*
57. S. Dorfman et D. Fuks, *Mat. Des.*, 1997, Vol. 8, n° 4-6, pp. 333-337
58. D. Fuks et S. Dorfman, *J. Mater. Sc. Lett.*, 1998, n° 117, pp. 837-839
59. S. Dorfman, D. Fuks et M. Suery, *J. Mater. Sc.*, 1999, n° 34, pp. 77-81
60. T. Cabioc'h, M. Jaouen et J.-C. Girard, *Carbon*, 1998, Vol. 36, n° 5-6, pp. 499-502
61. T. Cabioc'h, M. Jaouen, M.-F. Denanot et Ph. Bechet, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, Vol. 73, n° 21, pp. 3096-3098
62. T. Cabioc'h, M. Jaouen, E. Thune, Ph. Guérin et M.-F. Denanot, *Surf. Coat. Technol.*, 2000, n° 128-129, pp. 43-50
63. T. Cabioc'h, E. Thune et M. Jaouen, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, n° 320, pp. 202-205

- 64. T. Cabioch, S. Camelio, L. Henrard et Ph. Lambin, *Eur. Phys. J. B*, 2000, n° 18, pp. 535-540
- 65. Ph. Béchet, *DEA de l'Université de Poitiers*, 1998

CHAPITRE II :
Techniques expérimentales
Préparation et caractérisation des
échantillons

Sommaire du Chapitre II :
Techniques expérimentales-Préparation et caractérisation
des échantillons

<i>Introduction.....</i>	<i>35</i>
<i>I. Synthèse des oignons de carbone par implantation ionique.....</i>	<i>36</i>
<i>I. 1. Montage expérimental.....</i>	<i>36</i>
<i>I. 2. Paramètres expérimentaux.....</i>	<i>39</i>
I. 2. a. Température du substrat.....	39
I. 2. b. Energie des ions incidents.....	39
I. 2. c. Fluence (Nombre d'ions pénétrant le substrat par unité de surface).....	40
I. 2. d. Flux (Nombre d'ions pénétrant le substrat par unité de surface et de temps).....	40
I. 2. e. Substrats d'argent.....	41
<i>II. Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission (MET).....</i>	<i>43</i>
<i>II. 1. Caractéristiques des microscopes.....</i>	<i>43</i>
<i>II. 2. Formation des images.....</i>	<i>44</i>
II. 2. a. Imagerie conventionnelle.....	45
II. 2. b. Imagerie en réseau, à haute résolution.....	45
<i>II. 3. Préparation des échantillons.....</i>	<i>47</i>
II. 3. a. Les coupes planes	47
II. 3. b. Les coupes perpendiculaires.....	48
<i>III. Caractérisation par Microscopie à Force Atomique (AFM).....</i>	<i>50</i>
<i>III. 1. Principe.....</i>	<i>50</i>
<i>III. 2. Instrumentation.....</i>	<i>50</i>
<i>III. 3. Artefacts et traitements d'images.....</i>	<i>52</i>
<i>IV. Analyse par Réaction Nucléaire Résonante (RNRA).....</i>	<i>54</i>
<i>IV. 1. Principe de la mesure</i>	<i>54</i>
<i>IV. 2. Production du faisceau de protons.....</i>	<i>55</i>
<i>IV. 3. Détection des photons γ et acquisition des données.....</i>	<i>57</i>
<i>IV. 4. Exploitation des données expérimentales.....</i>	<i>58</i>
<i>V. Références bibliographiques.....</i>	<i>62</i>

Nous présenterons tout d'abord le dispositif expérimental d'implantation utilisé au laboratoire pour synthétiser les oignons de carbone. Nous décrirons ensuite les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre, à savoir : la microscopie électronique en transmission moyenne et haute résolution qui permet d'observer leur microstructure, la microscopie à force atomique qui donne une information sur la surface ainsi que l'analyse par réaction nucléaire qui permet de déterminer les profils de concentration en carbone dans les substrats d'argent implantés.

I. Synthèse des oignons de carbone par implantation ionique

I. 1. Montage expérimental

L'implanteur utilisé au laboratoire est un implanteur industriel EATON (Cf. Figure II-1). Il permet d'obtenir un faisceau d'ions focalisé d'une grande pureté et de moyenne énergie (10-200 keV). Les ions sont créés dans une chambre d'ionisation (anode), également appelée source, où des électrons sont émis par un filament chauffé (cathode). Les électrons entrent en collision avec les atomes de l'élément à ioniser ce qui permet la création d'un plasma. Du CO₂ est introduit dans la source pour l'implantation d'ions carbone de masse 12 (¹²C⁺) et du CO enrichi en carbone 13 pour l'implantation d'ions carbone de masse 13 (¹³C⁺).

Un champ magnétique augmente l'efficacité du procédé d'ionisation en confinant le plasma ainsi formé. Un champ électrique va extraire des ions de la chambre d'ionisation et les pré-accélérer (10 à 30 keV). Le faisceau d'ions ainsi formé traverse un aimant courbe qui dévie les ions : l'intensité du champ magnétique créé par cet aimant permet de sélectionner une valeur du rapport q/m (q : charge de l'ion, m : masse de l'ion). Seuls les ions possédant le rapport q/m sélectionné sont déviés à 90°, les autres suivent des trajectoires légèrement différentes qui vont les éloigner de l'axe de l'implanteur. Ce faisceau purifié est ensuite accéléré jusqu'à l'énergie désirée qui varie typiquement de 50 à 200 keV avec cet implanteur. De plus, il est focalisé avant d'entrer dans la zone de balayage électrostatique : des champs électriques variables, créés par des plaques chargées, dévient le faisceau afin, d'une part, d'éliminer les particules neutres, et d'autre part, de lui faire balayer uniformément la surface de la cible à traiter. Pendant le trajet des ions, ainsi que dans la chambre d'implantation, il règne un vide secondaire de 10^{-5} Pa qui permet de s'affranchir des problèmes de contamination des composantes en cours d'implantation.

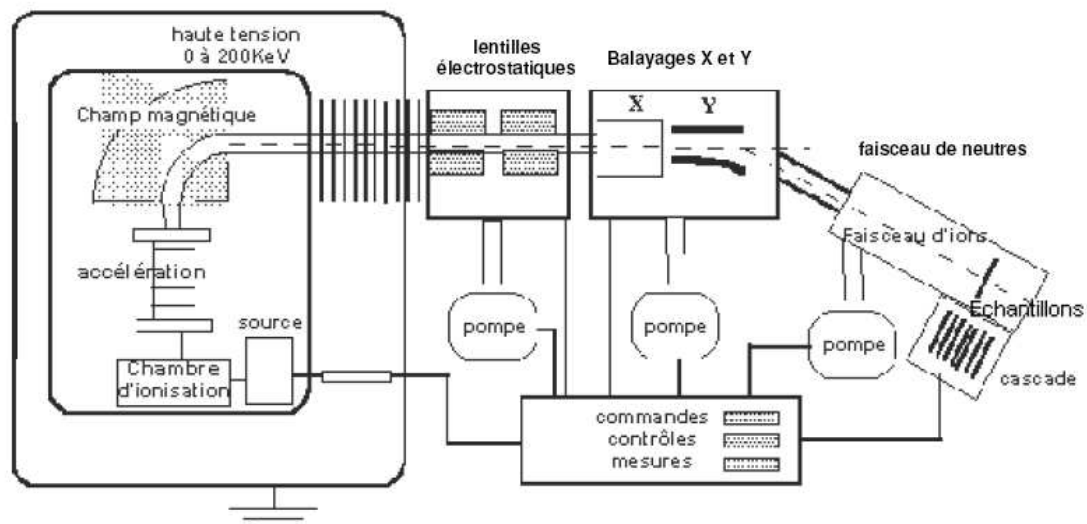


Figure II-1 : Schéma d'un système d'implantation avec analyseur de masse.

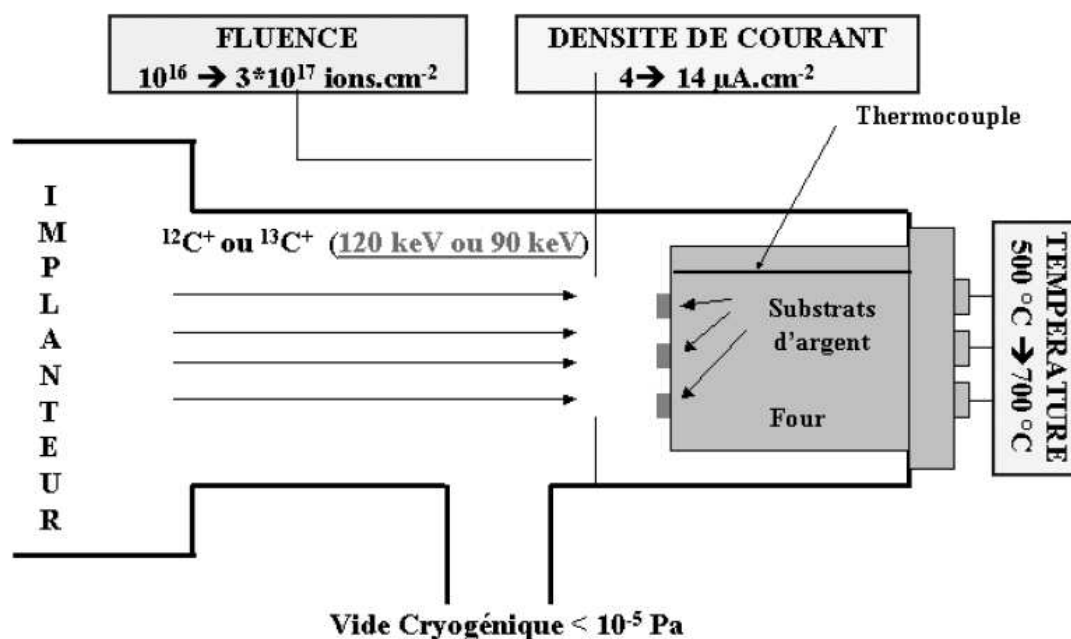


Figure II-2 : Dispositif expérimental.

Le calcul de la fluence (nombre d'ions implantés par unité de surface) se fait par l'intermédiaire de la mesure du courant.

L'implanteur est équipé d'un four en bout de ligne, dans la chambre d'implantation, afin d'obtenir des températures supérieures à 500 °C. Dans ce four, un fil de tungstène enroulé sur un support en alumine est placé au voisinage immédiat de la sole. Le chauffage est assuré par effet Joule lorsqu'un courant de forte intensité traverse le fil de tungstène. Le contrôle de la température s'effectue à l'aide d'un thermocouple en contact avec la face arrière de la sole. Une différence entre la température réelle des échantillons et la température mesurée existe durant l'implantation puisque le faisceau d'ions contribue à créer des phonons dans l'échantillon. Un maintien de la température de la sole à ± 2 °C est assuré pendant les implantations et, malgré les restrictions émises ci-dessus, on considérera par la suite qu'elle correspond à la température de l'échantillon. Le montage d'un pyromètre optique permettrait de mieux connaître la température réelle de la surface de l'échantillon implanté qui est certainement supérieure à celle de la sole. La figure II-2 rappelle la géométrie de la chambre d'implantation ainsi que les valeurs des différents paramètres d'implantation.

Nous reportons en annexe I la description théorique des différents phénomènes pouvant intervenir pendant l'implantation ionique. Y est également reporté l'ensemble des résultats obtenus par les simulations de TRIM dans le cas d'implantation de carbone dans l'argent.

I. 2. Paramètres expérimentaux

I. 2. a. Température du substrat

La température joue un rôle prépondérant sur les vitesses de diffusion et de précipitation. Elle influe donc considérablement lors de la cristallisation du carbone lorsque celui-ci précipite. Notons également que le taux de pulvérisation varie avec la température¹.

Dans cette étude, nous avons travaillé de 500 à 700 °C. La température de 500 °C à été déterminée par une étude préliminaire² qui montrait que la formation des oignons de carbone n'avait lieu que pour une température supérieure à 400 °C. Nous nous sommes limités à une température maximale de 700 °C car sous un vide secondaire de 10^{-5} Pa la température d'évaporation de l'argent³ est de 685 °C.

I. 2. b. Energie des ions incidents

L'énergie des ions détermine le profil d'implantation. Son augmentation induit un déplacement du maximum de concentration vers une plus grande profondeur. La distance moyenne à parcourir pour les ions implantés afin de rejoindre la surface et donc, la vitesse d'arrivée des espèces à cette dernière pour un flux donné dépend par conséquent de l'énergie. Le coefficient de pulvérisation varie également en fonction de l'énergie, mais de manière peu sensible dans la gamme d'énergie que nous avons utilisée.

La formation d'oignons de carbone ayant été observée dans le cas d'implantation d'ions carbone dans des substrats de cuivre pour une énergie des ions incidents de

120 keV, nous avons donc principalement utilisé cette énergie. Nous avons également réalisé des implantations à 90 keV afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la formation des oignons de carbone.

I. 2. c. Fluence (Nombre d'ions pénétrant le substrat par unité de surface)

Une augmentation de la fluence peut avoir des conséquences importantes telles que l'augmentation de l'épaisseur finale de la couche mince de carbone formée, ou encore du nombre total d'atomes pulvérisés.

Comme nous nous attachons dans cette étude à mieux comprendre les mécanismes de germination des oignons de carbone synthétisés par implantation ionique, nous avons principalement réalisé des implantations à faible fluence de 10^{16} à 10^{17} ions.cm⁻². Quelques expériences d'implantations à fortes fluences (2 ou 3.10^{17} ions.cm⁻²) ont été effectuées dans le cadre de l'étude des derniers stades de la croissance des oignons de carbone.

I. 2. d. Flux (Nombre d'ions pénétrant le substrat par unité de surface et de temps)

Pour une énergie donnée, l'augmentation du flux induit l'arrivée de plus d'atomes à une profondeur donnée. Il influe également sur le nombre de défauts créés par unité de temps. Les vitesses de diffusion et de précipitation du carbone peuvent donc dépendre fortement du flux. Prenant en compte les possibilités de l'implanteur, nous avons effectué des implantations entre 5.10^{13} et 2.10^{14} ions.cm⁻².s⁻¹ (soit de 4 à

18 $\mu\text{A.cm}^{-2}$). Les variations de flux ont été assurées par une modification du courant du faisceau.

I. 2. e. Substrats d'argent

Deux types de substrats polycristallins de haute pureté (> 99,99 %) ont été sélectionnés suivant le type d'analyses mis en oeuvre.

Pour faciliter les observations en coupe plane par microscopie électronique en transmission, des pastilles de 3 mm de diamètre sont poinçonnées dans des « billes » d'argent préalablement laminées. Des substrats carrés de 1 cm^2 et de 1 mm d'épaisseur sont également implantés, ces dimensions facilitant la préparation des échantillons pour les observations en coupe transverse, et, de plus, sont adaptées pour une caractérisation par microscopie à force atomique ainsi que pour les analyses par réaction nucléaire.

Les conditions expérimentales des implantations effectuées ainsi que la dénomination des échantillons adoptée sont reportées dans le tableau II-1. Nous avons utilisé la notation suivante : substrat (fluence-température-énergie). Le substrat peut être, soit de l'argent massif (Ag), soit des couches minces d'argent d'épaisseur 400 nm, déposées sur des substrats de carbone (Ag/C) ou de silice (Ag/SiO₂). Par exemple, Ag (10^{17} -500-120) désigne un substrat d'argent massif implanté avec 10^{17} ions. cm^{-2} d'énergie 120 keV à 500 °C. Nous avons ajouté un "m" lorsqu'il s'agit d'une implantation mixte, c'est-à-dire une implantation effectuée à la fois avec du carbone 13 et du carbone 12. Le flux d'ions ainsi que l'ordre d'implantation seront précisés dans le texte.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Fluence Totale (ions.cm ⁻²)	¹² C ⁺ (ions.cm ⁻²)	¹³ C ⁺ (ions.cm ⁻²)	Température (°C)	Energie (keV)	Courant Ionique (μA)	Dénomination de l'échantillon
10 ¹⁶	10 ¹⁶	-	500	120	120	Ag (10 ¹⁶ -500-120)
	-	10 ¹⁶	500		100	Ag (10 ¹⁶ -500-120)
	10 ¹⁶	-	600			Ag (10 ¹⁶ -600-120)
	-	10 ¹⁶	600			Ag (10 ¹⁶ -600-120)
	-	10 ¹⁶	700			Ag (10 ¹⁶ -700-120)
3.10 ¹⁶	3.10 ¹⁶	-	500	120	120	Ag (3.10 ¹⁶ -500-120)
	-	3.10 ¹⁶	500		100	Ag (3.10 ¹⁶ -500-120)
	2.10 ¹⁶	10 ¹⁶	500			Ag (3.10 ¹⁶ m-500-120)
	3.10 ¹⁶	-	600		130	Ag (3.10 ¹⁶ -600-120)
	-	3.10 ¹⁶	600		100	Ag (3.10 ¹⁶ -600-120)
	2.10 ¹⁶	10 ¹⁶	600			Ag (3.10 ¹⁶ m-600-120)
	-	3.10 ¹⁶	700			Ag (3.10 ¹⁶ -700-120)
5.10 ¹⁶	5.10 ¹⁶	-	500	120	100	Ag (5.10 ¹⁶ -500-120)
	-	5.10 ¹⁶	500			Ag (5.10 ¹⁶ -500-120)
	5.10 ¹⁶	-	500			Ag (5.10 ¹⁶ -500-120)
	2.10 ¹⁶	3.10 ¹⁶	500			Ag (5.10 ¹⁶ m-500-120)
	3.10 ¹⁶	2.10 ¹⁶	500			Ag (5.10 ¹⁶ m-500-120)
	5.10 ¹⁶	-	600			Ag (5.10 ¹⁶ -600-120)
	-	5.10 ¹⁶	600			Ag (5.10 ¹⁶ -600-120)
	2.10 ¹⁶	3.10 ¹⁶	600			Ag (5.10 ¹⁶ m-600-120)
	-	5.10 ¹⁶	700			Ag (5.10 ¹⁶ -700-120)
	2.10 ¹⁶	3.10 ¹⁶	500		90	Ag (5.10 ¹⁶ m-500-90)
	2.10 ¹⁶	3.10 ¹⁶	500			Ag (5.10 ¹⁶ m-500-90)
	2.10 ¹⁶	3.10 ¹⁶	600			Ag (5.10 ¹⁶ m-600-90)
	2.10 ¹⁶	3.10 ¹⁶	600			Ag (5.10 ¹⁶ m-600-90)
8.10 ¹⁶	8.10 ¹⁶	-	500	120	100	Ag (8.10 ¹⁶ -500-120)
	8.10 ¹⁶	-	600		140	Ag (8.10 ¹⁶ -600-120)
	8.10 ¹⁶	-	650		180	Ag (8.10 ¹⁶ -650-120)
10 ¹⁷	10 ¹⁷	-	500	120	150	Ag (10 ¹⁷ -500-120)
	-	10 ¹⁷	500		100	Ag (10 ¹⁷ -500-120)
	5.10 ¹⁶	5.10 ¹⁶	500			Ag (10 ¹⁷ m-500-120)
	5.10 ¹⁶	5.10 ¹⁶	500			Ag (10 ¹⁷ m-500-120)
	5.10 ¹⁶	5.10 ¹⁶	500		50	Ag (10 ¹⁷ m-500-120)
	5.10 ¹⁶	5.10 ¹⁶	500		150	Ag (10 ¹⁷ m-500-120)
	5.10 ¹⁶	5.10 ¹⁶	500		200	Ag (10 ¹⁷ m-500-120)
	10 ¹⁷	-	600		150	Ag (10 ¹⁷ -600-120)
	-	10 ¹⁷	600		100	Ag (10 ¹⁷ -600-120)
	5.10 ¹⁶	5.10 ¹⁶	600			Ag (10 ¹⁷ m-500-120)
	-	10 ¹⁷	700			Ag (10 ¹⁷ -700-120)
	5.10 ¹⁶	5.10 ¹⁶	700			Ag (10 ¹⁷ m-700-120)
	5.10 ¹⁶	5.10 ¹⁶	500			Ag (10 ¹⁷ m-500-90)
	5.10 ¹⁶	5.10 ¹⁶	500	90	150	Ag (10 ¹⁷ m-500-90)
	5.10 ¹⁶	5.10 ¹⁶	600		100	Ag (10 ¹⁷ m-600-90)
2.10 ¹⁷	-	2.10 ¹⁷	500	120	100	Ag (2.10 ¹⁷ -500-120)
	10 ¹⁷	10 ¹⁷	500			Ag (2.10 ¹⁷ m-500-120)
	-	2.10 ¹⁷	600			Ag (2.10 ¹⁷ -600-120)
	10 ¹⁷	10 ¹⁷	600			Ag (2.10 ¹⁷ m-600-120)
3.10 ¹⁷	3.10 ¹⁷	-	500	120	100	Ag (3.10 ¹⁷ -500-120)
	-	3.10 ¹⁷	500			Ag (3.10 ¹⁷ -500-120)
	10 ¹⁷	2.10 ¹⁷	500			Ag (3.10 ¹⁷ m-500-120)
	2.10 ¹⁷	10 ¹⁷	500			Ag (3.10 ¹⁷ m-500-120)
	-	3.10 ¹⁷	600			Ag (3.10 ¹⁷ -600-120)
	10 ¹⁷	2.10 ¹⁷	600			Ag (3.10 ¹⁷ m-600-120)
	-	3.10 ¹⁷	700			Ag (3.10 ¹⁷ -700-120)
	10 ¹⁷	2.10 ¹⁷	700			Ag (3.10 ¹⁷ m-700-120)

Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des différents paramètres d'implantation et de la dénomination des échantillons.

II. Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) réalisée conjointement en vue plane et transverse constitue un outil indispensable pour la caractérisation des couches minces d'oignons de carbone synthétisés par implantation ionique. En combinant les différents modes d'imagerie, conventionnel et haute résolution (METHR), la microscopie électronique en transmission permet de sonder la microstructure des échantillons de l'échelle micrométrique à l'échelle atomique.

II. 1. Caractéristiques des microscopes

Les microscopes JEOL-200CX et JEOL-3010 ont été utilisés pour effectuer toutes nos caractérisations. Ils permettent l'observation des échantillons en mode analytique et en mode haute résolution.

Le microscope JEOL-200CX de tension d'accélération 200 kV ($\lambda = 0,37$ nm) est muni d'un filament de tungstène (W). Le système d'illumination du microscope JEOL-3010 comporte un filament d'hexaborure de lanthane (LaB_6), offrant un haut degré de cohérence spatiale ; la divergence d'un faisceau dit parallèle est de 0,6 mrad. L'ensemble des lentilles constituant le condensateur permet en outre d'éclairer l'échantillon en faisceau parallèle pour une utilisation en METHR. Le constituant principal de l'objectif est une pièce polaire haute résolution ARP d'un coefficient d'aberration de sphéricité de 1,1 mm et autorisant une inclinaison de l'échantillon de plus ou moins 30°. Selon les applications, la tension d'accélération des électrons peut être choisie entre 100 et 300 kV. L'emploi des tensions accélératrices élevées, s'il permet d'augmenter la résolution spatiale (0,19 nm à 300 kV) en diminuant la longueur d'onde des électrons, n'est pas sans poser quelques problèmes. En effet, comme nous

l'avons dit dans le précédent chapitre, les oignons de carbone sont susceptibles d'évoluer sous l'influence du faisceau d'électrons. L'activation des défauts, introduits lors de l'implantation ou pendant la préparation des lames minces, peut conduire à des phénomènes d'amorphisation.

Les microscopes possèdent :

- ✓ Un système d'illumination qui est composé de deux condenseurs dont le réglage change le mode d'éclairement de l'échantillon. De plus, le réglage de la lentille objectif assure la mise au point dont la qualité détermine la résolution. Cette lentille objectif permet d'obtenir deux informations : soit une image agrandie de l'échantillon, soit un diagramme de diffraction, formé dans son plan focal image.

- ✓ Un système de projection d'images composé de plusieurs lentilles dont le réglage change le grandissement et qui transfère l'image ou le diagramme de diffraction donné par la lentille objectif sur l'écran.

Tous les éléments des microscopes électroniques admettent un axe de révolution et les axes de chaque élément sont alignés pour former l'axe optique des microscopes. L'échantillon (objet transparent aux électrons de 3 mm de diamètre) est placé près de la face d'entrée de l'objectif. L'image finale est recueillie sur un convertisseur d'images (écran fluorescent, film photographique, caméra). L'ensemble est placé sous vide pour éviter la diffusion des électrons par les atomes de gaz ambiant.

II. 2. Formation des images

En microscopie électronique, l'interaction électron-matière est décrite en considérant l'aspect ondulatoire des électrons (de Broglie 1927). Pour une tension accélératrice de 300 kV compte tenu des effets relativistes, la longueur d'onde qui leur est associée est de $\lambda = 0,00197$ nm. Un faisceau parallèle d'électrons monocinétiques peut donc être décrit par une onde plane de longueur d'onde λ . En pénétrant dans

l'échantillon, les électrons interagissent avec les atomes qui constituent autant de centres diffusants. Dans un solide cristallin (périodique à trois dimensions), étant donné la distance interatomique (quelques dixièmes de nanomètre) et la longueur d'onde λ , des interférences constructives entre des rayons diffusés par les atomes se produisent lorsque la loi de Bragg est vérifiée, donnant ainsi lieu au phénomène de diffraction.

II. 2. a. Imagerie conventionnelle

Le diagramme de diffraction se formant dans le plan focal image de l'objectif, l'obtention de contrastes dits conventionnels consiste à reconstituer une image de l'échantillon, en ne laissant passer les électrons issus que d'un seul et unique spot de ce diagramme. Ceci est réalisé en plaçant un diaphragme de petites dimensions dans le plan focal image de l'objectif. Le contraste résultant traduit alors les variations d'épaisseur et les déformations dans l'échantillon⁴. Ce contraste conduit à la réalisation d'images en **fond clair**, formées en sélectionnant le spot central (faisceau transmis), dans lesquelles les régions qui diffractent apparaissent sombres, et d'images en fond noir (**champ sombre**), formées en sélectionnant un spot diffracté ou une traînée de diffusion, de manière à « éclairer » les régions qui diffractent.

II. 2. b. Imagerie en réseau, à haute résolution

La réalisation d'une image haute résolution consiste à faire interférer, dans le plan image (plan conjugué du plan objet) de l'objectif, plusieurs faisceaux diffractés. Ceci peut être réalisé par exemple en retirant le diaphragme objectif. Le contraste observé est le résultat de la convolution de deux phénomènes : l'interaction des électrons avec la matière formant l'échantillon (qui contient l'information recherchée)

d'une part, et la propagation des électrons dans le microscope d'autre part. L'influence du microscope sur la formation de l'image est décrite par la fonction de transfert de contraste (CTF) de l'appareil. Le terme relatant le déphasage introduit par le microscope s'écrit :

$$\sin(\gamma) = \sin \left[2\pi \left(\frac{F^4}{4} - \frac{\Delta \cdot F^2}{2} \right) \right] \quad (\text{II-1})$$

où $F = \mathcal{f}(C_s, \lambda^3)^{1/4}$ représente la fréquence spatiale généralisée (exprimée en Glaser),

$\Delta = -\frac{\Delta F}{(C_s \cdot \lambda)^{1/2}}$ représente la défocalisation généralisée (exprimée en Scherzer).

Les grandeurs intervenant dans ces expressions sont :

- f : la fréquence spatiale,
- C_s : le coefficient d'aberration de sphéricité,
- ΔF : la défocalisation,
- λ : la longueur d'onde des électrons.

Cette fonction prend en compte les imperfections de la lentille objectif (aberrations de sphéricité), la défocalisation et la cohérence (spatiale et temporelle) du faisceau⁵.

La fonction de transfert de contraste va agir comme un filtre placé dans le plan focal de l'objectif, en modifiant la phase des différents faisceaux utilisés pour former l'image. On dispose ainsi, dans le microscope, d'un filtre modulable qui va nous permettre de mettre en relief différents détails de l'échantillon. C'est cette fonction qui détermine les limites de résolution spatiale (point-point et plan-plan) du microscope.

La résolution plan-plan (point à partir duquel l'enveloppe de cohérence annule la CTF), ne dépend que de la cohérence du faisceau qui est principalement liée à la qualité du canon. La résolution point-point (premier zéro de la CTF), à la défocalisation de Scherzer, est en revanche liée à la qualité de l'objectif par l'intermédiaire du coefficient d'aberration de sphéricité. La résolution point-point optimale (0,19 nm) est obtenue à la défocalisation dite de Scherzer (-57 nm dans notre cas). Pour des échantillons très minces, pouvant être considérés comme des objets de phase, cette limite de résolution correspond à la taille des plus fins détails qui pourront être interprétés.

II. 3. Préparation des échantillons

Du soin apporté à la préparation des échantillons, dépend la qualité des observations. Deux types de préparations complémentaires ont été réalisés :

- ✓ les coupes planes,
- ✓ les coupes perpendiculaires ou coupes transverses.

II. 3. a. Les coupes planes

Ce type de préparation permet de placer la surface perpendiculairement au faisceau d'électrons.

Des pastilles d'argent, de 3 mm de diamètre, préalablement implantées sont amincies par un polissage électrolytique. La cellule de polissage utilisée est celle de la société STRUERS. La figure II-3 montre de manière schématique la configuration utilisée pour polir le substrat d'argent. Les pastilles d'argent sont bloquées au centre de masques plastiques. La face implantée est délicatement recouverte par un film plastique pour ne pas altérer la couche d'oignons de carbone pendant le polissage électrolytique. Le polissage de l'argent est assuré par un bain d'acide nitrique dilué à 1%.

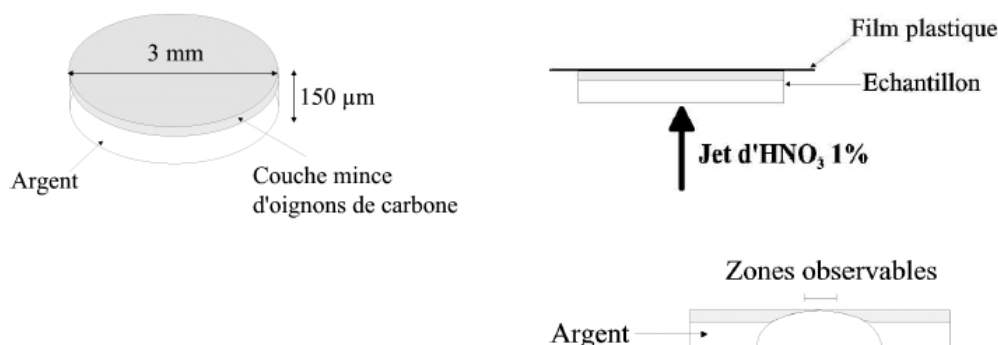


Figure II-3 : Méthode de préparation des coupes planes.

II. 3. b. Les coupes perpendiculaires

Ce type de préparation, beaucoup plus délicat à réaliser que le précédent, permet de caractériser les échantillons parallèlement à la surface et, de ce fait, de caractériser la couche mince d'oignons de carbone en fonction de la profondeur du substrat d'argent.

Les différentes étapes sont résumées à la figure II-4.

- Deux lamelles de $2 \times 5 \text{ mm}^2$ sont découpées dans les substrats d'argent de 1 cm^2 préalablement implantés. Celles-ci sont collées face implantée contre face implantée avec de la colle Mbond 610.
- Après cette étape, ces lamelles sont redécoupées en tranche d'environ $500 \mu\text{m}$, perpendiculairement à la surface.
- Les échantillons obtenus sont polis mécaniquement avec du papier abrasif jusqu'à une épaisseur d'environ $80 \mu\text{m}$.
- Suite à la phase d'amincissement mécanique, l'échantillon est collé sur une grille de microscopie.
- La dernière étape se fait par bombardement ionique. L'appareil utilisé est le PIPS GATAN. Les conditions d'irradiation ont été fixées de manière à minimiser les risques d'endommagement :
 - ✓ Ions argon
 - ✓ Tension d'accélération = $3,5 \text{ keV}$
 - ✓ Incidence : $+10^\circ$, -10° puis $+6^\circ$, -6°

Après cette dernière étape, l'échantillon percé est prêt pour l'observation. Nous obtenons des plages minces situées au niveau de la surface implantée du substrat d'argent dans lequel nous pouvons observer, dans les cas favorables, la couche mince d'oignons de carbone. Le fait d'amincir sur les deux faces permet de minimiser les contraintes introduites lors de cette étape. En effet, ce dernier stade étant réalisé sans avoir recours à un système de refroidissement de l'échantillon, des tensions d'accélération plus élevées conduiraient rapidement à des phénomènes d'amorphisation.

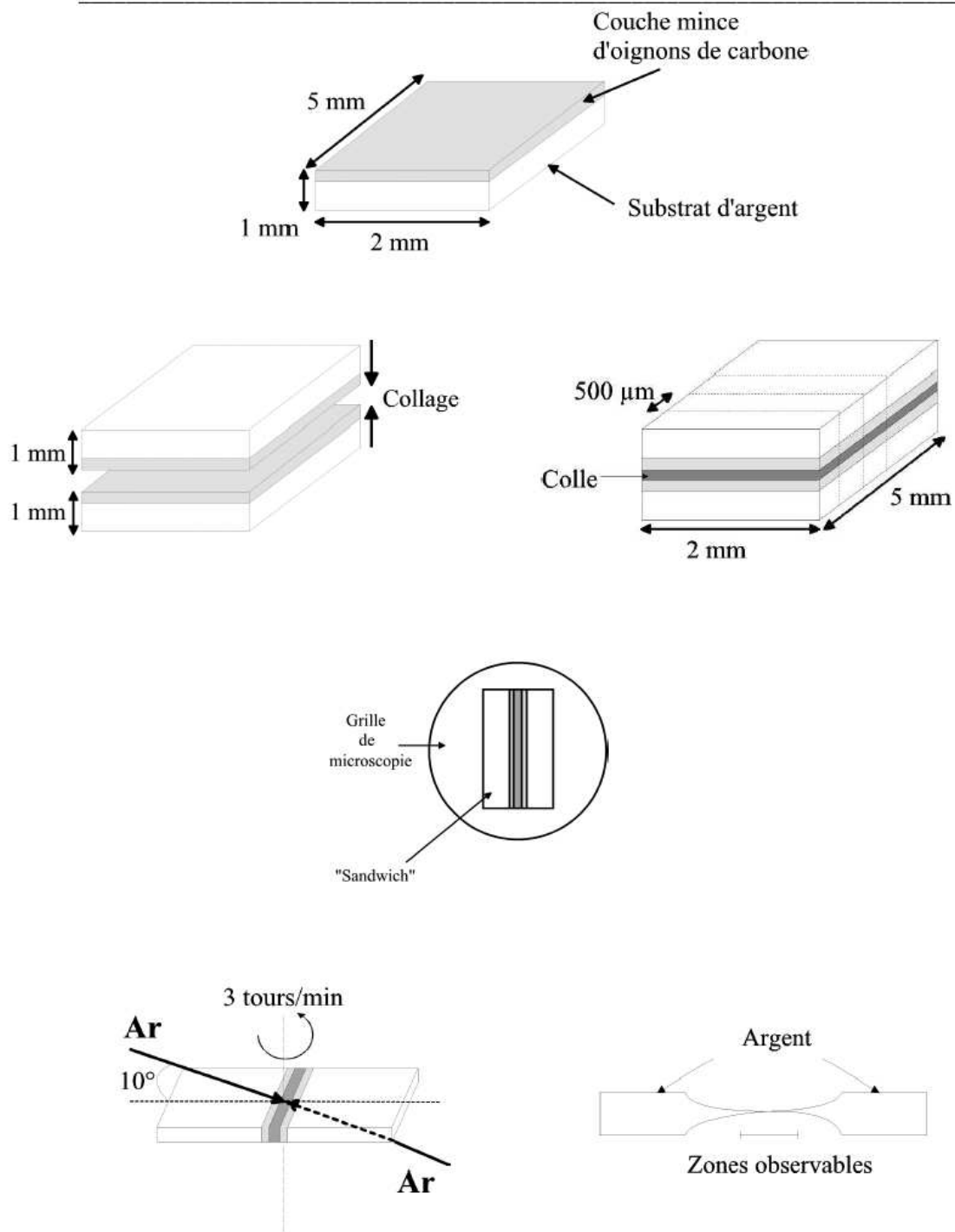


Figure II-4 : Méthode de préparation des coupes transverses.

III. Caractérisation par Microscopie à Force Atomique (AFM)

III. 1. Principe

Alors que le microscope électronique à balayage permet d'étudier, depuis quelques décennies, la nature et la topographie des surfaces, une nouvelle famille de microscopes dits à champ proche est apparue dans les années 1980. Avec ce nouveau type de microscope, la surface à étudier est sondée avec une pointe, au lieu d'être soumise à un rayonnement comme avec un microscope à balayage classique. Dans le cas du microscope à force atomique (un type particulier de microscope à champ proche), une force d'interaction existe entre la pointe et l'échantillon. Cette force est d'abord attractive à longue distance pour devenir ensuite très fortement répulsive lors du contact entre la pointe et la surface⁶⁻⁸. En déplaçant la pointe par rapport à la surface et en maintenant cette force d'interaction à une valeur fixée par l'utilisateur, on peut construire une image topographique de la surface à l'échelle atomique⁹. Le capteur de force est constitué d'une fine pointe placée à l'extrémité d'un levier flexible de raideur k , dont la force F d'interaction donne une mesure de la déflexion δz en tout point de la surface balayée.

III. 2. Instrumentation

Dans le cas du microscope à force atomique, la pointe est fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever). Un tube en céramique piézoélectrique assure à la fois le balayage de la surface x - y et le contrôle de la position de la pointe par rapport à la

surface de l'échantillon. La très grande sensibilité de ces céramiques offre une précision en z meilleure que 10^{-2} nm (Cf. Figure II-5).

Historiquement, le premier mode de fonctionnement développé pour la microscopie à force atomique est le mode contact¹⁰. La pointe fixée au bout du bras de levier balaye la surface, tout en restant en contact permanent avec celle-ci. Dans ce mode de fonctionnement, le principal inconvénient réside dans les importantes forces de friction. Ces forces peuvent conduire à l'endommagement de la pointe ou de l'échantillon observé.

Le mode tapping développé après le mode contact, permet de remédier à ces problèmes de forces de friction. Dans ce mode, la pointe est fixée à l'extrémité d'un bras de levier soumis à un régime d'oscillations forcées à une fréquence proche de la fréquence de résonance (300 kHz) propre de l'assemblage levier-pointe (donc bien supérieure à la fréquence de balayage). L'amplitude des oscillations est ajustée pour réaliser un contact pointe-échantillon intermittent. La mesure et la régulation des caractéristiques de cette oscillation (amplitude, phase) permettent de donner une image de la topographie et des variations locales des forces d'adhésion liées à la composition chimique en surface.

Quel que soit le mode de fonctionnement utilisé, deux images de la surface peuvent être obtenues. En associant des niveaux de gris à l'amplitude du signal recueilli au niveau du bras de levier, on obtient une image en mode dit de signal d'erreur. Ce type d'image ne permet pas de remonter à une information quantitative en z mais restitue un contraste important au niveau des brusques variations de relief. L'image en mode signal d'erreur présente donc avant tout un intérêt visuel et peut être considérée comme la dérivée de la surface réelle. Le second type d'image est obtenu par intégration du signal d'erreur. Le signal ainsi obtenu est en fait le signal de contre réaction qui contrôle le déplacement vertical du tube piézoélectrique, nécessaire pour répondre à la consigne d'asservissement fixée par l'utilisateur (force d'interaction pointe-surface en mode contact et amplitude d'oscillation en mode tapping). Cette dernière image, appelée image de hauteur, traduit l'exacte topographie de la surface et permet d'accéder à une information quantitative en z .

III. 3. Artefacts et traitements d'images

Si la technique d'AFM semble relativement simple à mettre en œuvre, l'analyse et l'interprétation des images obtenues requièrent une attention toute particulière.

Plusieurs types d'artefacts doivent en effet être pris en compte. Ils sont principalement introduits par deux composants du microscope ainsi que par l'échantillon lui-même.

- ✓ Tout d'abord, la non-linéarité du tube piézoélectrique, mal corrigée, peut conduire à des images déformées, allongées dans une direction préférentielle. Cet artefact est d'autant plus important que les objets sphériques que nous observons apparaissent ovoïdaux. Il convient donc de vérifier régulièrement le bon étalonnage de cet élément et de travailler dans un environnement thermiquement stable.
- ✓ Le second type d'artefacts est introduit par la pointe elle-même. En effet, malgré son très faible rayon de courbure (typiquement 20-30 nm), une dilatation de l'objet peut être observée dès lors que ses dimensions sont inférieures à celui-ci. Par ailleurs, la forme et le rayon de courbure varient d'une pointe à l'autre, si bien qu'il est difficile de corriger systématiquement cet effet. Ces aberrations peuvent surtout être fortement accentués en cas de contamination ou d'endommagement de la pointe. Il convient donc de rester attentif à ce type d'artefacts et de changer la pointe dès qu'il devient détectable.
- ✓ Enfin la topographie de l'échantillon elle-même peut dans certains cas, limiter la qualité de l'image, notamment lorsque la pointe ne peut accéder à certaines zones du fait de son angle d'ouverture ou d'une trop grande inclinaison de l'échantillon.

La microscopie à force atomique s'avère donc être une méthode d'observation non destructive très performante pour l'observation des surfaces, d'autant plus que la préparation des échantillons est très rapide. Cependant, dans notre cas, cette méthode ne pourra nous apporter que des renseignements qualitatifs sur l'état de surface des substrats au cours des implantations, mais non quantitatifs étant donné la très faible taille des nanostructures obtenues et des effets de pointe mentionnés plus haut.

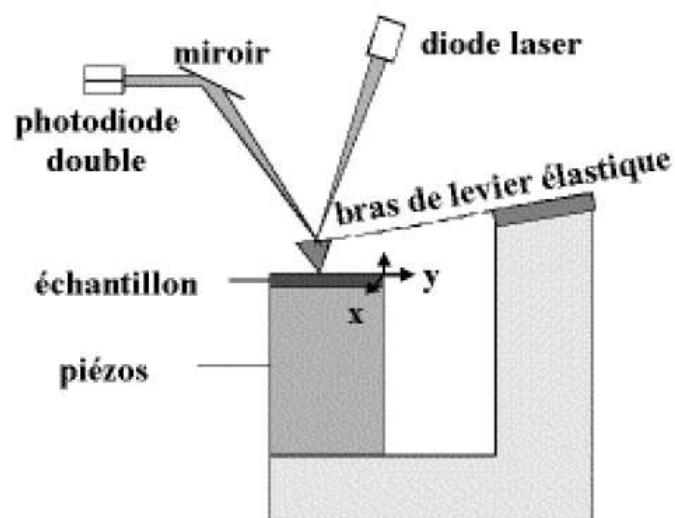


Figure II-5 : Principes d'un microscope à force atomique.

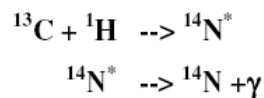
IV. Analyse par Réaction Nucléaire Résonante (RNRA)

Les analyses par réactions nucléaires résonantes ont été réalisées au Laboratoire d'Analyses par Réactions Nucléaires (LARN) de Namur en Belgique. Cette technique permet de mesurer les distributions en profondeur du carbone implanté dans le substrat d'argent. Cette méthode a l'avantage d'être non destructive, ce qui rend possible des mesures de profils intermédiaires lors de traitements successifs.

La mesure des profils des ions implantés a été réalisée à l'aide de la réaction nucléaire résonante sur le carbone de masse 13 : $^{13}\text{C} (p, \gamma)^{14}\text{N}$.

IV. 1. Principe de la mesure

La section efficace de la réaction nucléaire $^{13}\text{C} (p, \gamma)^{14}\text{N}$ présente une résonance isolée à 1748 keV qui correspond à la formation d'un état excité du noyau composé¹¹, $^{14}\text{N}^*$. La désexcitation s'effectue par l'émission d'un photon gamma (γ) de 9,17 MeV suivant le schéma :



Le principe de la mesure du profil en profondeur est représenté à la figure II-6. Lorsque les protons pénètrent dans le matériau, ils perdent de l'énergie jusqu'à leur arrêt.

- ✓ Si le faisceau a une énergie inférieure à 1748 keV, il n'y aura jamais la réaction nucléaire résonante puisqu'aucun proton de 1748 keV ne va entrer en collision avec un noyau de carbone au sein du matériau.

- ✓ Si le faisceau de protons possède une énergie de 1748 keV, l'énergie de résonance est atteinte à l'extrême surface juste avant que le faisceau ne commence à perdre de l'énergie.
- ✓ Si le faisceau de protons possède une énergie supérieure à 1748 keV, alors les protons doivent perdre de l'énergie pour atteindre 1748 keV. A ce moment, la réaction nucléaire résonante avec les noyaux de carbone aura lieu et l'on observera l'émission de photons γ de 9,17 MeV. Si l'on connaît la perte d'énergie des protons dans la matière, il est alors possible de déterminer la profondeur à laquelle la réaction nucléaire a eu lieu. En faisant varier l'énergie incidente des protons et en comptant le nombre de γ émis en fonction de la variation de cette énergie, on obtient une distribution de γ qui pourra être convertie en concentration de carbone en fonction de la profondeur.

IV. 2. Production du faisceau de protons

Celui-ci est produit par l'accélérateur TandetronTM 2 MV dénommé ALTAÏS¹². Cet accélérateur Tandem adopte une forme en T offrant une accélération double des particules (Cf. Figure II-7). En effet, trois parties principales en composent les trois branches : la chaîne haute tension d'une part, et les deux tubes accélérateurs, le Low Energy et le High Energy. La haute tension (+HV) est construite via un accumulateur Cockraft Walton au départ d'une alimentation oscillante Dynamitron. Le potentiel positif est appliqué au centre de l'accélérateur où est installé le canal d'échange pour convertir en ions positifs les ions négatifs issus de la première accélération, afin qu'ils soient accélérés une seconde fois vers la masse. Pour exécuter ce déshabillage des ions négatifs, de l'azote est injecté au terminal. Les ions positifs sont introduits par une source solide (TiH₂ pour les protons). Les particules positives sont repoussées depuis +HV jusqu'à la masse. Les ions positifs de haute énergie sont enfin sélectionnés dans

un aimant d'analyse (HE) avant d'être envoyés sur l'échantillon au moyen de lentilles électrostatiques.

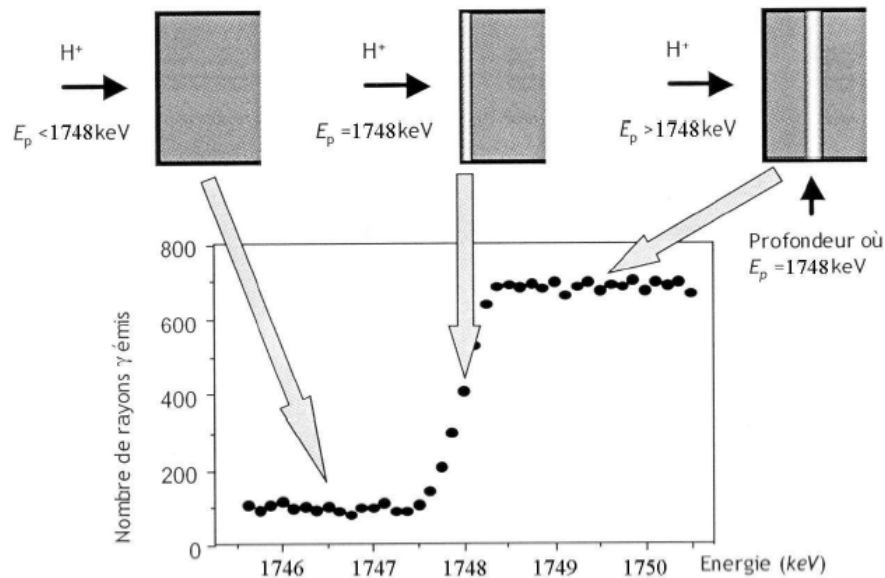


Figure II-6 : Schéma de principe de l'utilisation de la résonance à 1748 keV de la réaction $^{13}\text{C}(p, \gamma)^{14}\text{N}$ lorsqu'une cible est frappée par un faisceau de protons d'énergie E_p .

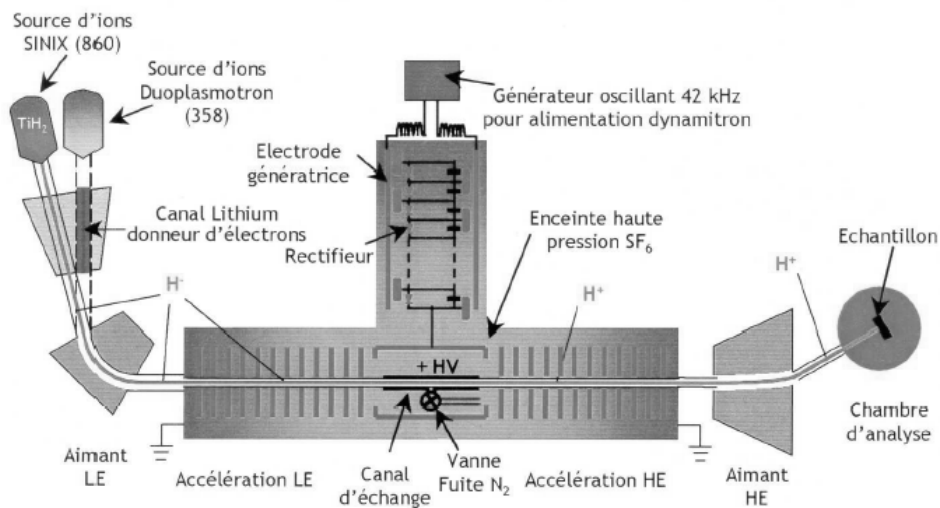


Figure II-7 : Schéma de principe d'un accélérateur Tandatron™ dans le cas d'accélération de protons.

IV. 3. Détection des photons γ et acquisition des données

La détection des photons γ émis lors de la réaction nucléaire se fait dans un détecteur puits à Iodure de Sodium (NaI). Ce type de détecteur permet d'avoir un angle solide proche de 4π . Il possède une efficacité de détection d'environ 50% et une résolution en énergie de 9 à 10%. Les autres photons γ étant émis à 6,43 et 2,74 MeV, seuls les photons γ émis avec une énergie de 9 MeV seront comptés à l'aide d'un scintillateur.

Le comptage des photons γ s'effectue à l'aide d'une chaîne de détection classique (détecteur, pré-amplificateur, amplificateur, convertisseur analogique-digital et analyseur multicanaux). Les spectres typiques obtenus en dehors et dans la résonance sont présentés à la figure II-8.

La séquence de mesure est la suivante : pour chaque énergie incidente E_p des protons, on intègre le pic photoélectrique et les deux pics d'échappement. Le nombre de γ est noté à chaque changement d'énergie. On obtient ainsi un spectre représentant le nombre de γ en fonction de l'énergie des protons E_p .

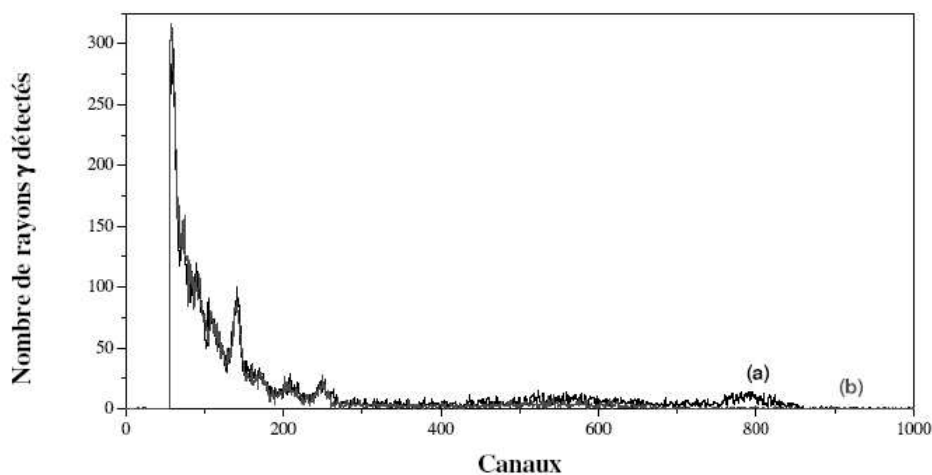


Figure II-8 : Spectres en énergie de γ obtenus dans la résonance : (a) : $E_p = 1748$ keV et en dessous de la résonance, (b) : $E_p = 1730$ keV.

IV. 4. Exploitation des données expérimentales

Une fois le spectre nombre de $\gamma = f(E_p)$ enregistré, un traitement de déconvolution et de normalisation est nécessaire pour obtenir un profil de concentration en fonction de la profondeur. La déconvolution est nécessaire car :

- ✓ Les protons du faisceau incident ne sont pas monocinétiques mais ont une énergie distribuée selon une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est d'environ 200 eV.
- ✓ La section efficace de résonance est une lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est de 75 eV.
- ✓ La perte d'énergie des protons dans la cible se fait de manière statistique, distribuée autour d'une valeur moyenne dE_m . Ce dernier phénomène est appelé le « straggling ». Pour de grandes profondeurs, l'expression de la perte d'énergie est gaussienne, alors qu'en surface, elle peut être décrite par les fonctions de Vavilov¹¹. Celles-ci possèdent une largeur à mi-hauteur donnée par la relation suivante :

$$\Gamma_V = 930 \cdot z_1 \cdot \sqrt{\frac{z_2}{M_2} \rho \cdot x} \text{ (keV)} \quad (\text{II-2})$$

avec z_1 : nombre atomique du projectile,
 z_2 : nombre atomique de l'échantillon,
 M_2 : masse atomique de l'échantillon,
 ρ : masse volumique de l'échantillon,
 x : profondeur.

La conjonction de ces différents phénomènes conduit à une « largeur apparente » Γ_{tot} de la fonction d'excitation et limite la résolution en profondeur :

$$(\Gamma_{\text{tot}})^2 = (\Gamma_F)^2 + (\Gamma_R)^2 + (\Gamma_V)^2 \quad (\text{II-3})$$

Cette largeur apparente correspond à la largeur qu'aurait la fonction d'excitation (ou courbe de résonance de la réaction nucléaire) correspondant à la mesure d'un échantillon contenant une distribution en carbone de type δ -Dirac à la profondeur x . A titre d'exemple, la résolution en profondeur est donnée à la figure II-9 pour des profils dans un échantillon d'argent pur et dans un échantillon possédant 12% de carbone supposés répartis de manière homogène dans la matrice. A la surface, seule la largeur de la distribution en énergie des particules incidentes et la largeur naturelle de la résonance sont responsables de l'élargissement. Il est intéressant de remarquer que la présence du carbone affecte peu la résolution et que cette dernière est très bonne près de la surface (10-20 nm). En volume, s'ajoute la contribution due à l'étalement de la perte d'énergie (le straggling).

L'ensemble des phénomènes décrits ci-dessus fait donc que le profil expérimental obtenu est un produit de convolution entre le profil réel et une fonction réponse, cette dernière étant elle-même la convolution de la distribution en énergie des particules incidentes, de la section efficace de la réaction nucléaire résonante et de la distribution de Vavilov aux profondeurs considérées. Il est donc nécessaire de faire appel à un programme de déconvolution. Celui utilisé dans ce travail est basé sur une méthode développée par Deconninck *et coll.*¹²⁻¹³. Il permet de calculer la vraie distribution de carbone à partir de la fonction d'excitation (nombre de photons γ en fonction de l'énergie). Celui-ci tient compte de la distribution en énergie du faisceau incident (gaussienne), de la largeur de la section efficace de la réaction nucléaire résonante (lorentzienne) et des fonctions de Vavilov.

La figure II-10 montre le résultat de déconvolution d'un spectre expérimental obtenu sur un échantillon d'argent implanté à 500 °C pour une dose totale de 5.10^{16} ions.cm⁻².

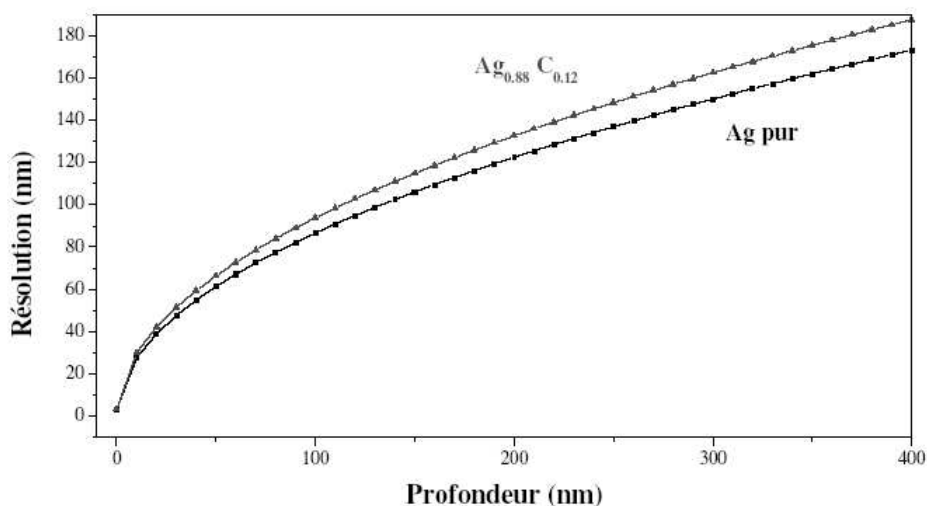


Figure II-9 : Résolution en profondeur de la réaction nucléaire résonante $^{13}\text{C} (p, \gamma) ^{14}\text{N}$ dans un échantillon d'argent pur et dans un échantillon d'argent implanté possédant 12% de carbone.

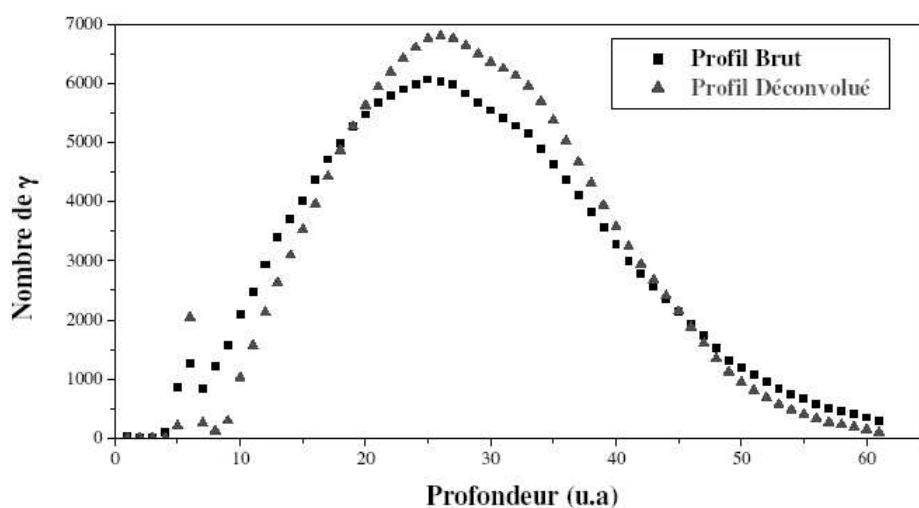


Figure II-10 : Déconvolution d'un profil expérimental obtenu par la réaction nucléaire résonante $^{13}\text{C} (p, \gamma) ^{14}\text{N}$ sur un échantillon implanté à une température de 500 °C avec une fluence de $5 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$ d'énergie 120 keV.

Le passage de la distribution des γ émis au profil de concentration de carbone s'effectue à l'aide de la relation :

$$\frac{N_{ech}}{N_{st}} = \frac{Q_{ech}}{Q_{st}} \cdot \frac{C_{ech}}{C_{st}} \cdot \frac{S_{st}}{S_{ech}} \quad (\text{II-4})$$

où **ech** se rapporte à l'échantillon,

st se rapporte au standard,

N est le nombre de γ enregistrés en bombardant l'échantillon de concentration **C** à l'aide d'une charge totale **Q**,

S représente le pouvoir d'arrêt à la profondeur analysée (en $\text{eV}/10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$),

C, la fraction atomique.

Les outils expérimentaux, tant d'élaboration que de caractérisation, que nous venons de décrire, sont ceux que nous avons mis en œuvre tout au long de ce travail pour obtenir les résultats qui font l'objet des prochains chapitres.

V. Références bibliographiques

1. J. Roth, J. Bodhansky, W. Poschenrieder et M.K. Sinha, *J. Nucl. Mater.*, 1976, Vol. 63, p. 222
2. Ph. Béchet, *DEA de l'Université de Poitiers*, 1998
3. J. Wiley & Sons, *The Characterization of High Temperature Vapors*, Ed. J. Margrave, New York, 1967
4. P. Hirsh, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pschley, M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Huntington, New York, 1997
5. D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, 1996
6. F.O. Goodman, N. Garcia, *Phys. Rev. B*, 1991, Vol. 43, n° 6
7. N.A. Burnham, R.J. Colton, H.M. Pollock, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1991, Vol. 9, n° 4
8. A.L. Weisenhorn, P. Mailvald, H.J. Butt, P.K. Hansma, *Phys. Rev. B*, 1992, Vol. 45
9. F. Ohnesorge, G. Binning, *Science*, 1993, Vol. 260, p. 1451
10. G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, Vol. 56, p. 930
11. Hirvonen *et coll.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1990, Vol. 157, p. 203
12. Tandetron : Technical notes, High Voltage Engineering Europa, Amersfoort (Netherlands), 1995
13. P.V. Vavilov, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1957, n° 5, p. 749
14. G. Deconninck, *Introduction to Radioanalytical Physics*, 1978
15. Deconninck *et coll.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, 1983, Vol. 218, pp. 165-170

CHAPITRE III :
Résultats expérimentaux

Sommaire du Chapitre III :
Résultats expérimentaux

<i>Introduction.....</i>	<i>63</i>
<i>I. Généralités sur les nanostructures synthétisées par implantation ionique dans des substrats d'argent.....</i>	<i>64</i>
<i>II. Influence des différents paramètres d'implantation.....</i>	<i>70</i>
II. 1. Influence de la fluence	70
II. 1. a. Observations par MET, METHR et AFM	70
<i>i. Observations en coupe plane</i>	<i>70</i>
<i>ii. Observations en coupe transverse</i>	<i>75</i>
II. 1. b. Caractérisations par RNRA	80
II. 2. Influence de la température	87
II. 2. a. Observations par MET, METHR et AFM	87
<i>i. Observations en coupe plane</i>	<i>87</i>
<i>ii. Observations en coupe transverse</i>	<i>92</i>
II. 2. b. Caractérisations par RNRA	98
II. 3. Influence de l'énergie.....	103
II. 4. Influence du flux d'ions.....	105
<i>III. Conclusions</i>	<i>106</i>
<i>IV. Références bibliographiques</i>	<i>106</i>

Suite à la thèse de T. Cabioch qui démontrait la possibilité de synthétiser des nanostructures de carbone par implantation ionique dans des substrats de cuivre, de nombreuses questions restaient sans réponse. C'est pourquoi, afin de mieux cerner les différents mécanismes physico-chimiques qui gouvernent la germination puis la croissance de ces nanoparticules, une étude détaillée a été envisagée. Dans ce cadre, nous avons réalisé une étude systématique de l'influence des différents paramètres d'implantation, à savoir la fluence, la température, l'énergie et le flux d'ions, sur les microstructures formées. Nous présenterons dans ce chapitre les observations effectuées par microscopie électronique en transmission, par microscopie à force atomique ainsi que les analyses par réaction nucléaire résonante. Les résultats obtenus à l'issue de ces différentes expériences serviront de base pour le chapitre suivant où les mécanismes de nucléation et croissance seront discutés plus en détail.

Ce présent chapitre s'articule autour de deux parties. Tout d'abord, nous décrirons de façon générale les nanostructures synthétisées par implantation ionique dans les substrats d'argent. Nous détaillerons ensuite l'influence des différents paramètres d'implantation sur la microstructure et les profils de concentration en carbone.

Comme nous l'avons vu au chapitre II, un grand nombre d'expériences d'implantation a été réalisé au cours de ce travail. Aussi nous rappelons ici la notation utilisée pour décrire les échantillons : Substrat (fluence-température-énergie).

I. Généralités sur les nanostructures synthétisées par implantation ionique dans des substrats d'argent

La figure III-1 présente un exemple caractéristique d'une micrographie de MET en fond clair où l'on peut voir une grande densité d'oignons de carbone. Notons que les oignons de carbone ne sont pas les seules structures observées au cours des observations par MET. En effet, on observe également une fine couche de carbone amorphe ainsi que des structures sphériques creuses (nanocapsules). La présence respective de chacune de ces structures sera discutée en fonction des différents paramètres d'implantation.

La figure III-2 présente une micrographie de MET en fond noir obtenue à partir du premier anneau (0002) du cliché de diffraction électronique correspondant à la distance entre deux couches de graphène successives. L'éclairement de segments de disques symétriques par rapport au centre est le contraste caractéristique des oignons de carbone en fond noir. Ceux-ci correspondent aux couches graphitiques perpendiculaires ou plus ou moins perpendiculaires au vecteur réciproque choisi, compte tenu de la taille limitée de l'ouverture du diaphragme. Ce phénomène déjà observé dans le cas d'implantation dans le cuivre, permet de conclure que l'on a bien une structure en oignon sans qu'une étude par METHR soit nécessaire.

Par ailleurs, le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (voir encart dans figure III-2) est typique des structures graphitiques. On notera également qu'aucune ponctuation n'est visible sur les anneaux et que les quelques taches de diffraction qui existent sont imputables à la présence de résidus d'argent. Ces clichés de diffraction indiquent également qu'il n'existe pas d'ordre à longue distance entre les couches de carbone qui forment les oignons.

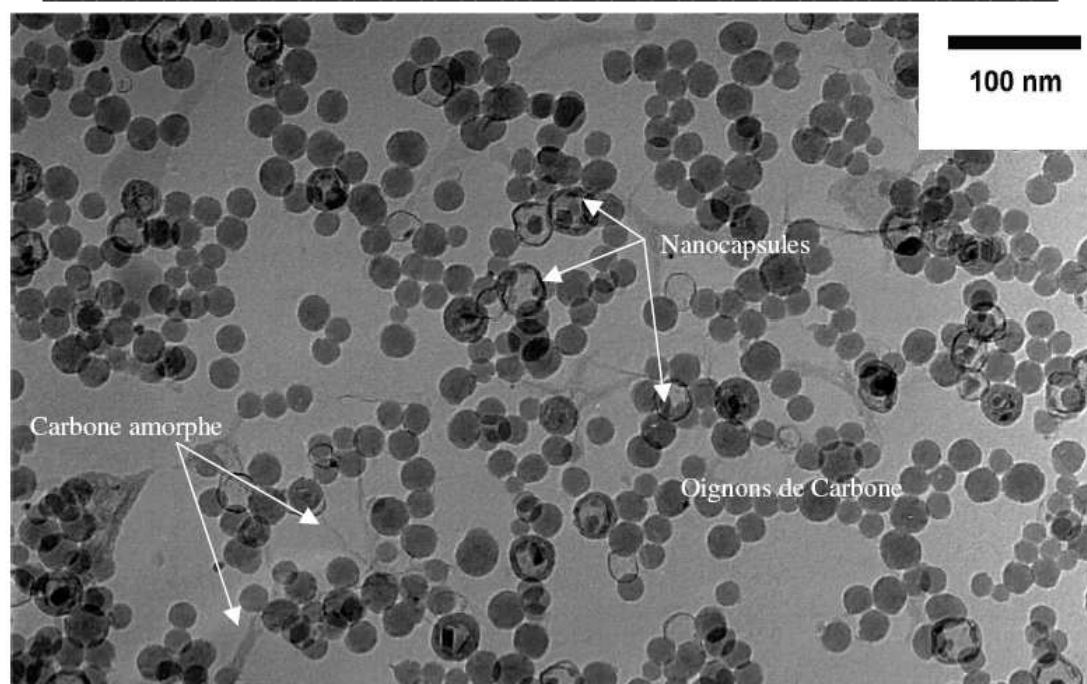


Figure III-1 : Micrographie de MET en fond clair de l'échantillon Ag (10^{17} -600-120) en coupe plane.

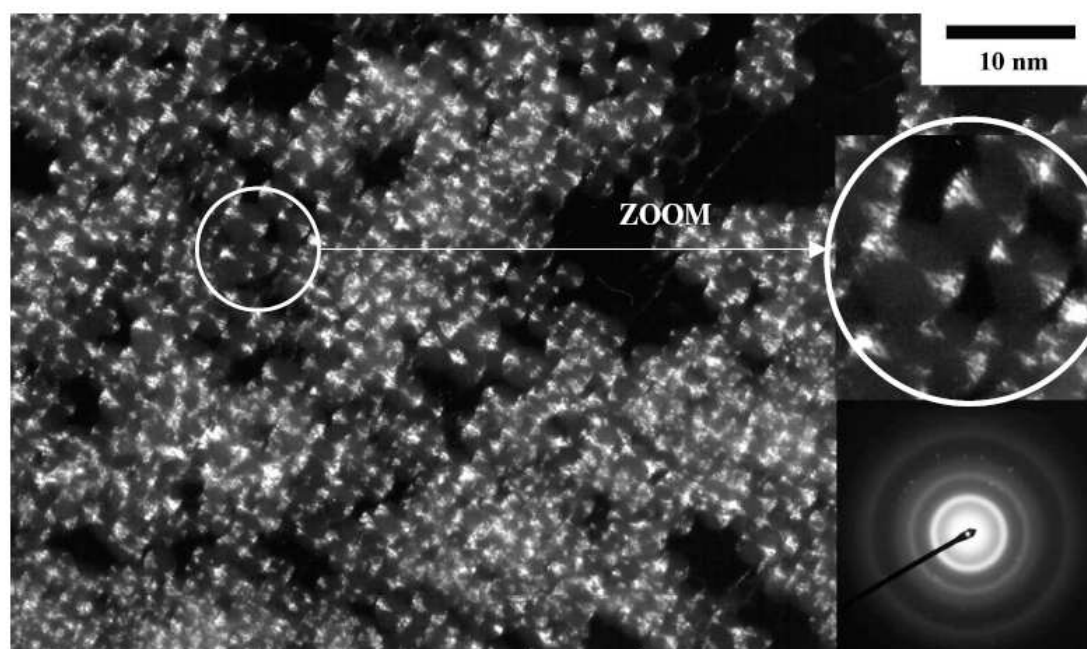


Figure III-2 : Micrographie de MET en fond noir et cliché de diffraction électronique correspondant de l'échantillon Ag ($5 \cdot 10^{16}$ -500-120) en coupe plane.

La microstructure des oignons, en mode haute résolution, ainsi que celle des nanocapsules, sont présentées sur les figures III-3 et III-4. Les oignons de carbone sont constitués de couches concentriques de graphène distantes de 0,34 nm, distance caractéristique de ces nanoparticules et identique à celle observable pour le graphite turbostratique. Le cœur est plus ou moins bien défini selon le nombre de couches de graphène qui composent l'oignon. Les nanocapsules quant à elles sont constituées de quelques couches de graphène plus ou moins sphériques laissant l'intérieur libre. Cependant des cristaux d'argent combient parfois complètement (Cf. Figure III-5) ou en partie (Cf. Figures III-1 et III-4) l'intérieur de ces nanocapsules.

Les observations par MET et METHR en coupe plane nous donnent des informations essentielles sur la microstructure, mais les observations en coupe transverse sont indispensables pour essayer de comprendre les mécanismes de nucléation et obtenir des informations sur l'évolution des microstructures formées en fonction de la profondeur. Cependant, le faible contraste du carbone par rapport à celui de l'argent rend difficile cette étude. En effet, le contraste dépend fortement du numéro atomique Z de l'élément et de l'épaisseur de l'échantillon. Le carbone de numéro atomique $Z = 6$ apparaîtra clair alors que l'argent de numéro atomique $Z = 47$ apparaîtra très sombre. De plus, si l'échantillon n'est pas suffisamment mince l'intensité du faisceau transmis sera très faible et le contraste d'autant moins fort. Après plusieurs tentatives infructueuses, nous avons pu observer (Cf. Figure III-6) les premiers oignons de carbone dans la matrice d'argent pour l'échantillon Ag (3.10^{16} -600-120), implanté aux ions $^{12}\text{C}^+$ et avec un courant ionique de 130 μA . A l'intérieur de l'argent dont nous observons aisément les plans (111), deux oignons de carbone ainsi qu'une nanocapsule sont identifiables. L'inclinaison de l'échantillon dans le microscope permet de confirmer que ces deux oignons se trouvent bien dans le volume. Ce résultat est très important car il apporte une première preuve de la formation des oignons dans le volume de l'argent.

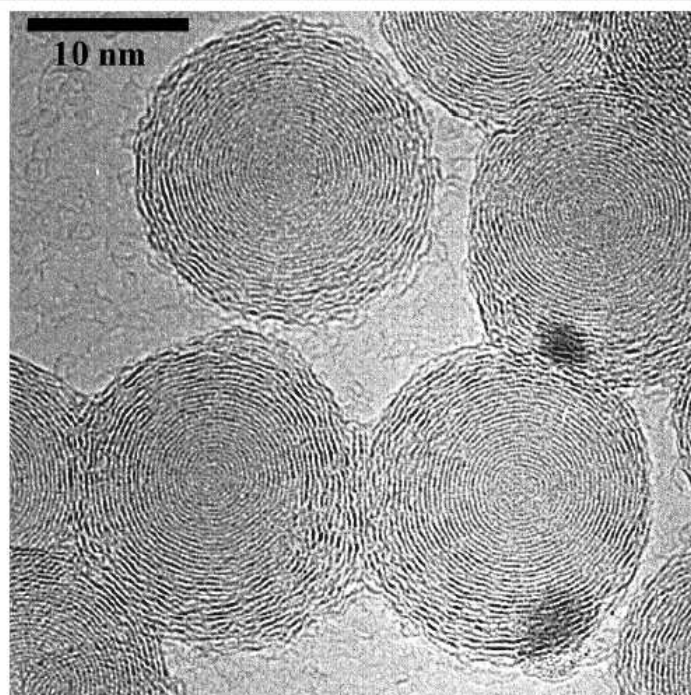


Figure III-3 : Micrographie de METHHR de l'échantillon Ag (10^{17} -600-120) en coupe plane montrant plusieurs oignons de carbone.

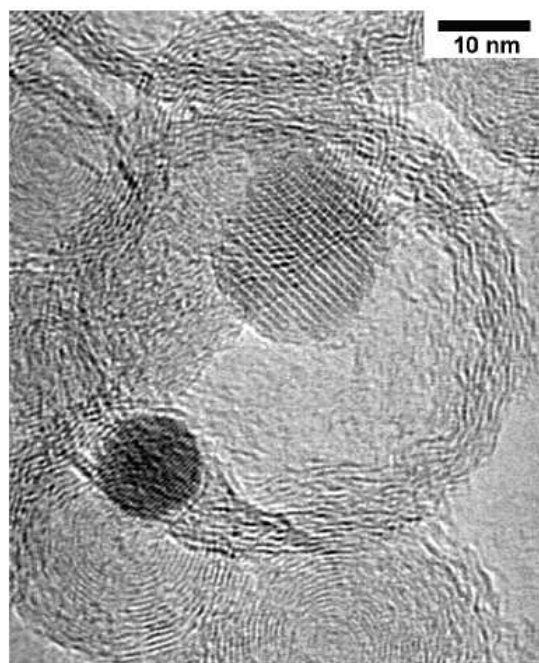


Figure III-4 : Micrographie de METHHR d'une nanocapsule issue de l'échantillon Ag (5.10^{16} -500-120).

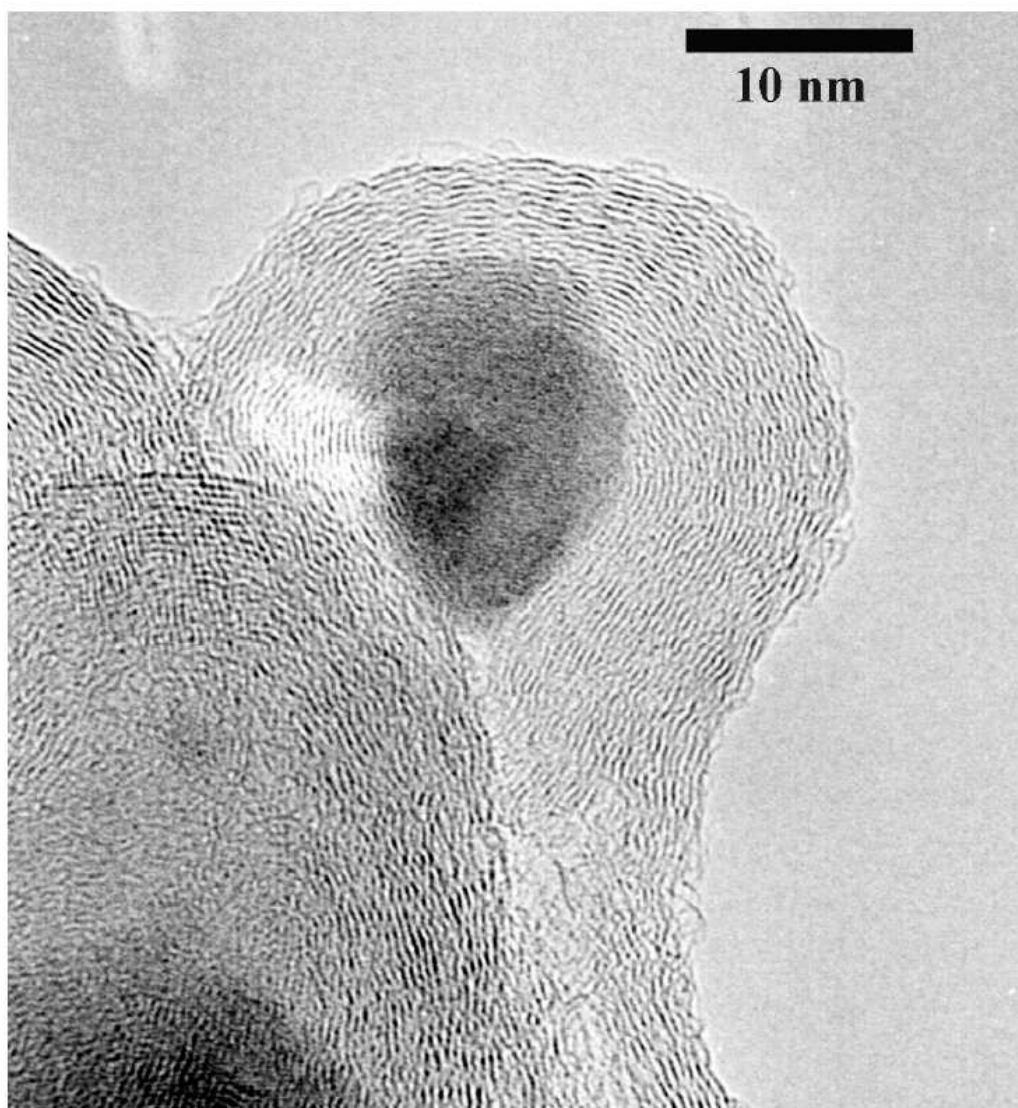


Figure III-5 : Micrographie de METHR montrant une nanocapsule remplie par un cristallite d'argent.

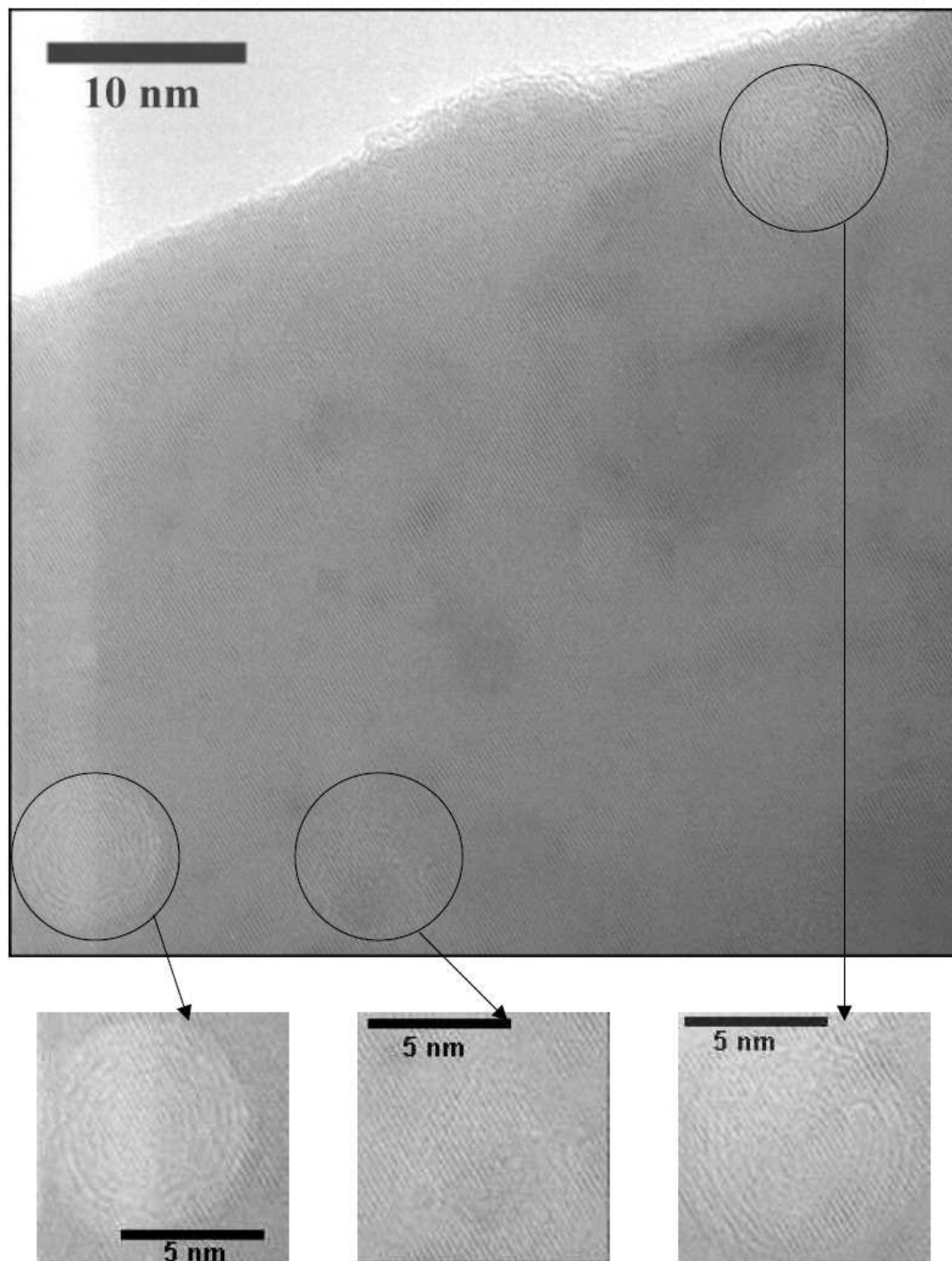


Figure III-6 : Micrographies de METHR de l'échantillon Ag ($3 \cdot 10^{16}$ -600-120) en coupe transverse.

II. Influence des différents paramètres d'implantation

II. 1. Influence de la fluence

Nous avons réalisé des implantations de 10^{16} jusqu'à 3.10^{17} ions.cm⁻², 10^{16} ions.cm⁻² étant la fluence la plus petite pour laquelle des oignons de carbone sont observables.

II. 1. a. Observations par MET, METHR et AFM

i. Observations en coupe plane

Les micrographies de MET en fond clair présentées à la figure III-7, correspondent à 3 échantillons implantés respectivement avec 10^{16} , 5.10^{16} et 10^{17} ions.cm⁻² à 500 °C avec une énergie de 120 keV, l'intensité du faisceau d'ions étant égale à 120 µA dans les trois cas. Quelle que soit la fluence, les observations en MET permettent de voir de grandes plages minces d'oignons de carbone. A partir d'une fluence de 5.10^{16} ions.cm⁻², nous pouvons remarquer que la densité d'oignons devient très importante. A partir de ces caractérisations, nous avons établi les distributions en taille des oignons en fonction de la fluence. Comme pour toute étude statistique, nous avons veillé à considérer une population suffisamment représentative et les courbes tracées ont été obtenues à partir de plusieurs zones observables. Suivant les micrographies, nous avons pu dénombrer jusqu'à quelques centaines d'oignons de carbone (à partir de 5.10^{16} ions.cm⁻²), ce qui constitue a priori un bon ordre de grandeur. Nous constatons que les distributions en taille établies pour des implantations réalisées à 500 °C et à 120 keV (Cf. Figure III-8) sont relativement étroites pour les faibles fluences puis s'élargissent pour les fortes fluences. A partir de ces courbes, nous pouvons en déduire le diamètre moyen de ces nanoparticules en

fonction de la fluence (Cf. Figure III-9). L'évolution du diamètre moyen en fonction de la fluence peut être simulée par une loi en puissance. Cette étude de l'influence de la fluence montre donc que nous pouvons ajuster la taille moyenne des oignons en fonction de la dose implantée.

Les micrographies de METHR présentées à la figure III-10 illustrent cette augmentation de la taille moyenne des oignons avec la fluence mais montrent également que la structure des oignons évolue. A faible fluence (10^{16} ions.cm⁻², Cf. Figure III-10 (a)), les oignons sont très peu nombreux, très mal formés et de très petite taille (2-3 nm), on peut davantage parler ici de nanoparticules de carbone. De plus, une forte composante de carbone amorphe apparaît comme prédominante. Il existe également des nanocapsules dont la taille est largement supérieure à celle des oignons (~10 nm). Lorsque la fluence augmente, nous constatons une croissance de la taille des nanoparticules qui ont dès lors réellement adoptées une structure en oignon. Pour une fluence de 3.10^{16} ions.cm⁻² (Cf. Figure III-10 (b)), elles sont constituées de 7 ou 8 couches de graphène et possèdent un diamètre moyen de 5 à 6 nm. La présence d'une composante amorphe entre les oignons ainsi que les nanocapsules sont toujours visibles. A une fluence de 5.10^{16} ions.cm⁻² (Cf. Figure III-10 (c)), les oignons sont quasi sphériques mais les couches externes restent mal définies. Notons que si la composante de carbone amorphe subsiste, sa proportion semble diminuée. Mais la technique MET est peu adaptée pour conclure sur ce point. Pour une fluence de 10^{17} ions.cm⁻² (Cf. Figure III-10 (d)), les oignons sont parfaitement sphériques et présentent peu de défauts, leur diamètre pouvant atteindre 25 nm. La composante amorphe devient difficilement observable et le nombre de nanocapsules a fortement diminué.

Parallèlement aux caractérisations par MET, nous avons effectué des observations par AFM. Les figures III-11 (a, b et c) présentent ainsi l'évolution de la surface en fonction de la fluence. Ces observations révèlent la présence d'oignons de carbone à la surface du substrat implanté à partir d'une fluence de 5.10^{16} ions.cm⁻² (Cf. Figure III-11 (b)). Pour une fluence de 10^{17} ions.cm⁻² (Cf. Figure III-11 (c)), nous pouvons voir une grande densité d'oignons de carbone à la surface du substrat d'argent

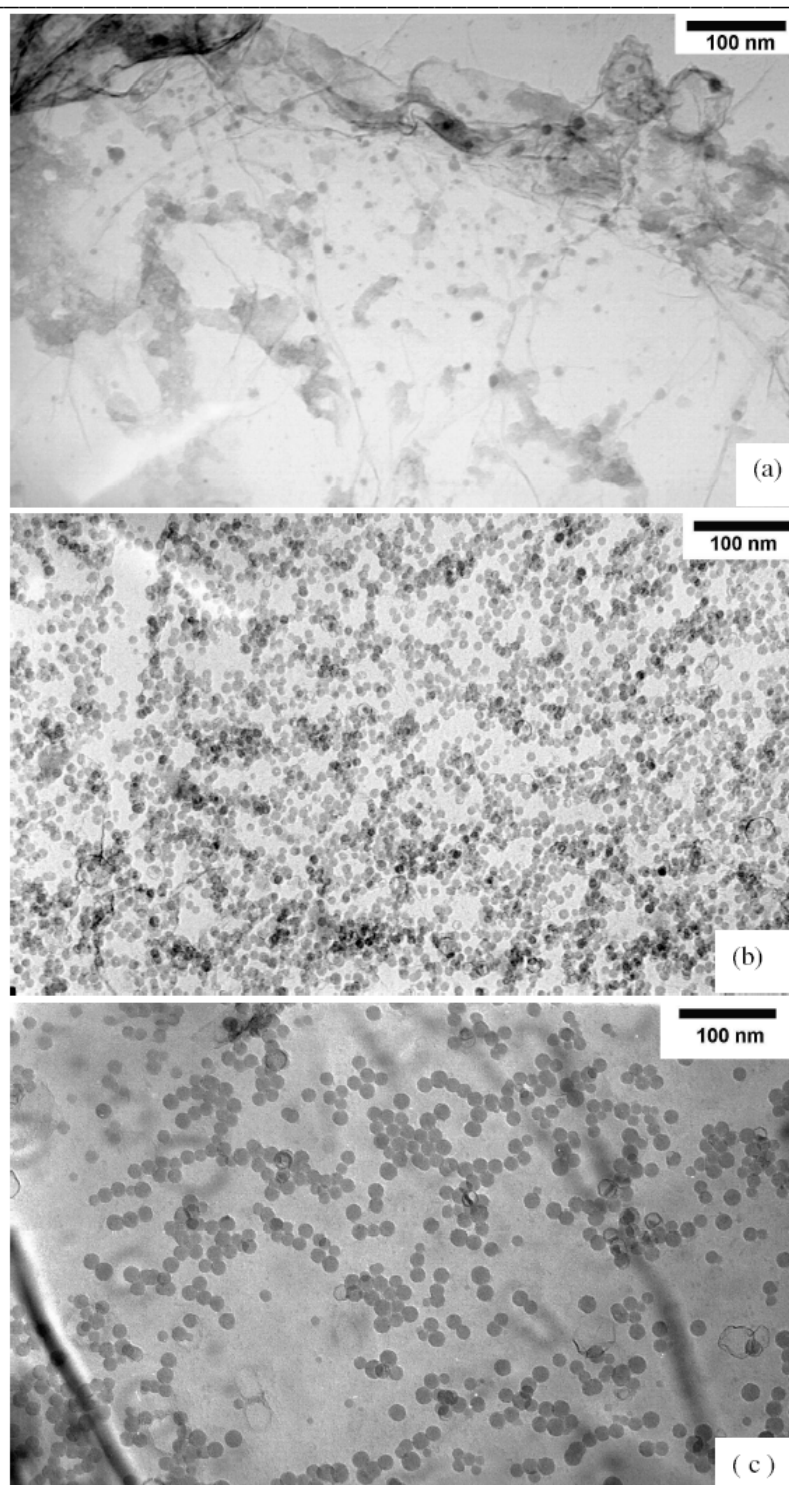


Figure III-7 : Micrographies de MET des échantillons (a) Ag (10^{16} -500-120), (b) Ag ($5 \cdot 10^{16}$ -500-120 et (c) Ag (10^{17} -500-120).

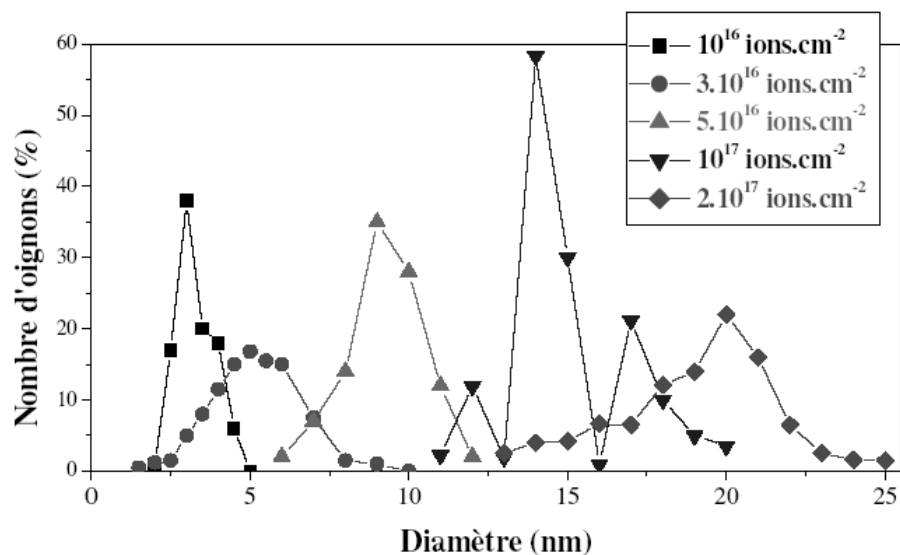


Figure III-8 : Distribution de la taille des oignons en fonction de la fluence (T = 500 °C, E = 120 keV).

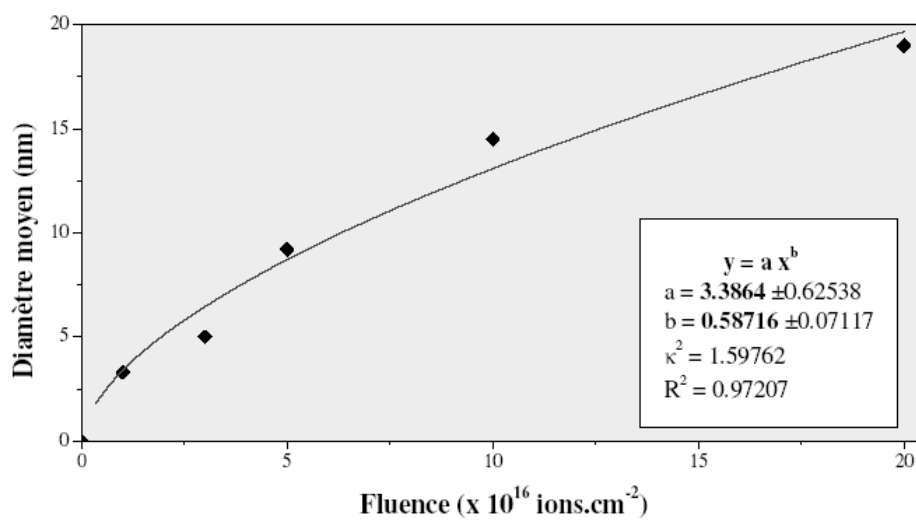


Figure III-9 : Evolution du diamètre moyen des oignons en fonction de la fluence (T = 500 °C, E = 120 keV).

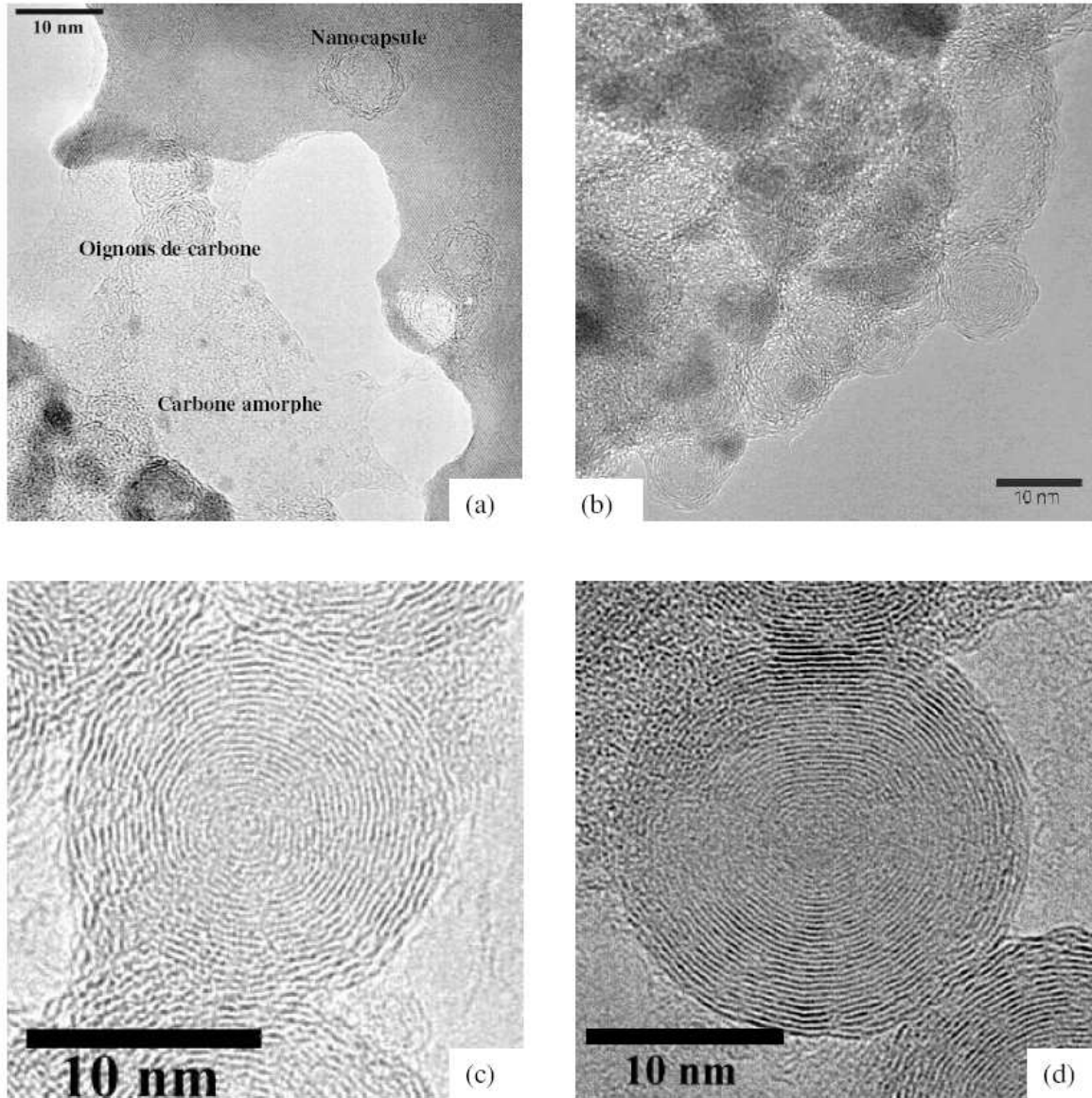


Figure III-10 : Micrographies de METHR montrant l'évolution de la microstructure des oignons en fonction de la fluence, implantations réalisées à 600 °C et pour une énergie de 120 keV (a) 10^{16} ions.cm⁻², (b) 3.10^{16} ions.cm⁻², (c) 5.10^{16} ions.cm⁻², (d) 10^{17} ions.cm⁻².

ce qui est en accord avec les observations obtenues par MET. De plus, l'augmentation de la fluence permet d'améliorer l'état de surface grâce à la pulvérisation préférentielle de l'argent.

Nous avons pu visualiser un joint de grains pour l'échantillon Ag (8.10^{16} -500-120) (Cf. Figures III-12 et III-13). Notons que nous présentons une image de signal d'erreur à la figure III-13 qui ne donne pas une information directe sur la hauteur des structures présentes à la surface mais plutôt une image de la dérivée de la hauteur qui renforce le contraste dû aux faibles variations de hauteur. Les oignons sont présents à l'intérieur des grains d'argent mais semblent également apparaître au niveau des joints de grains. Par ailleurs, il apparaît que le nombre d'oignons de carbone observables sur la surface est identique de chaque côté des joints de grains que nous avons pu observer, ce qui indiquerait que l'orientation cristallographique des grains d'argent joue un faible rôle dans le processus de nucléation-croissance des oignons de carbone.

ii. Observations en coupe transverse

Les observations en coupe transverse sont particulièrement difficiles à mettre en œuvre et seul un nombre limité d'échantillons a pu être préparé avec succès. De plus, le faible contraste du carbone par rapport à celui de l'argent ne permet pas d'étudier les faibles fluences. Par contre, les observations réalisées sur des échantillons implantés à fortes fluences permettent d'observer, dans les cas les plus favorables, de grandes plages minces montrant une grande densité d'oignons de carbone dans le volume du substrat. La figure III-14 montre un montage de deux micrographies de METHR de l'échantillon Ag (10^{17} m-500-90) en coupe transverse. Nous pouvons observer une grande densité d'oignons loin de la surface d'argent, jusqu'à environ 300 nm ce qui correspond d'après les simulations TRIM à la profondeur maximale d'implantation du carbone. A partir des clichés de MET, nous avons établi les distributions en taille en

Figure III-11 (a) : Image de hauteur de la surface de l'échantillon Ag (10^{16} -500-120).

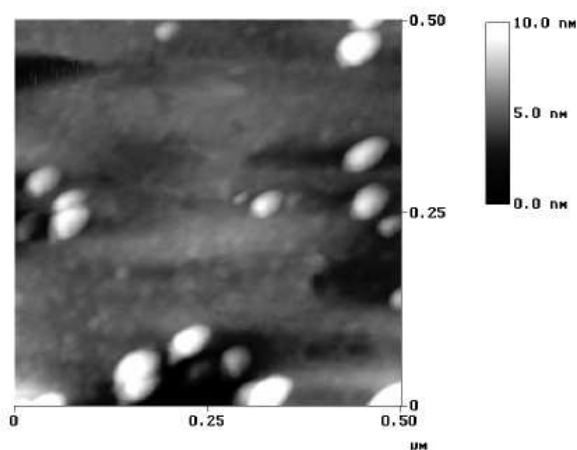
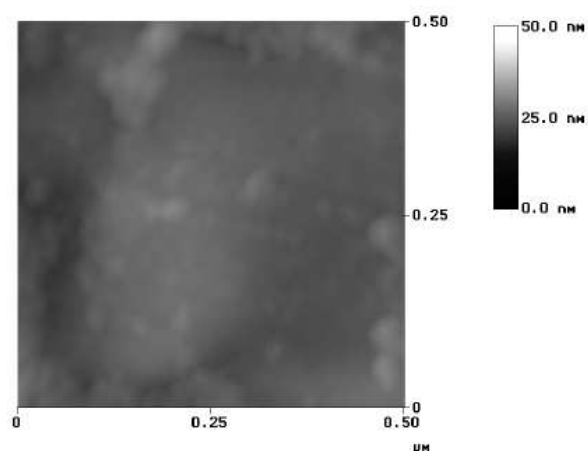
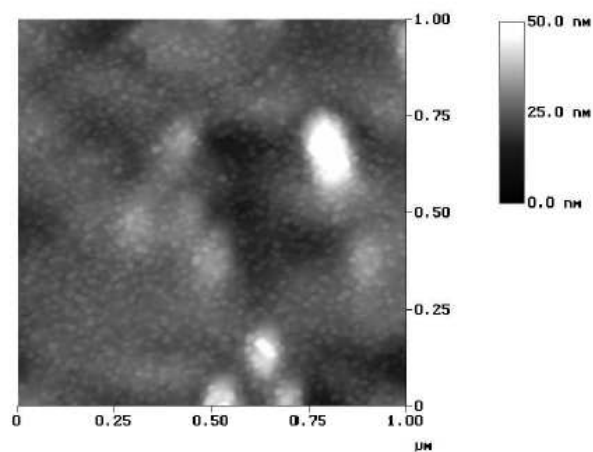


Figure III-11 (b) : Image de hauteur de la surface de l'échantillon Ag ($5 \cdot 10^{16}$ -500-120).

Figure III-11 (c) : Image de hauteur de la surface de l'échantillon Ag (10^{17} -500-120).



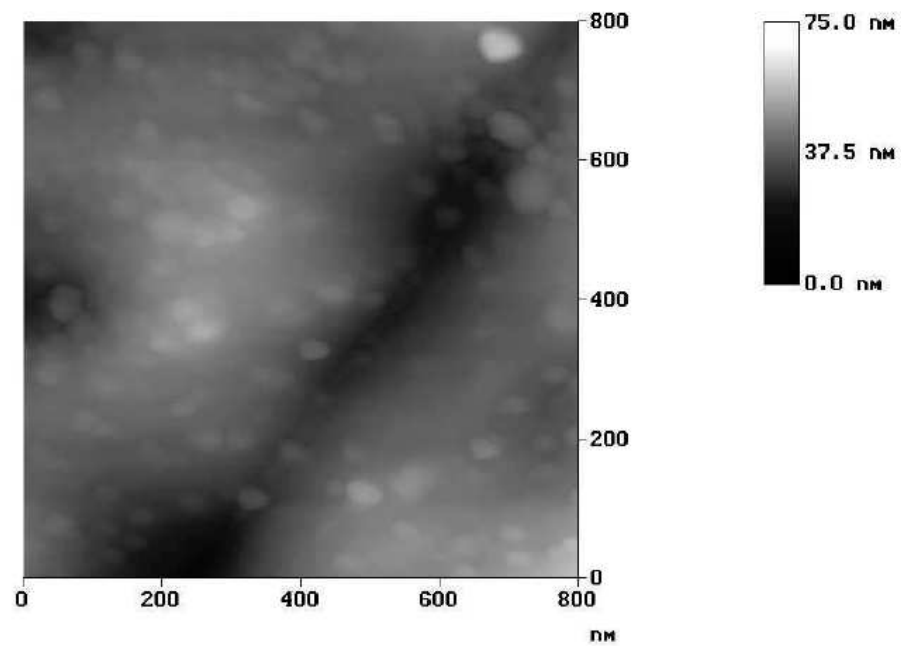


Figure III-12 : Image de hauteur de la surface de l'échantillon Ag (8.10^{16} -500-120) présentant un joint de grains.

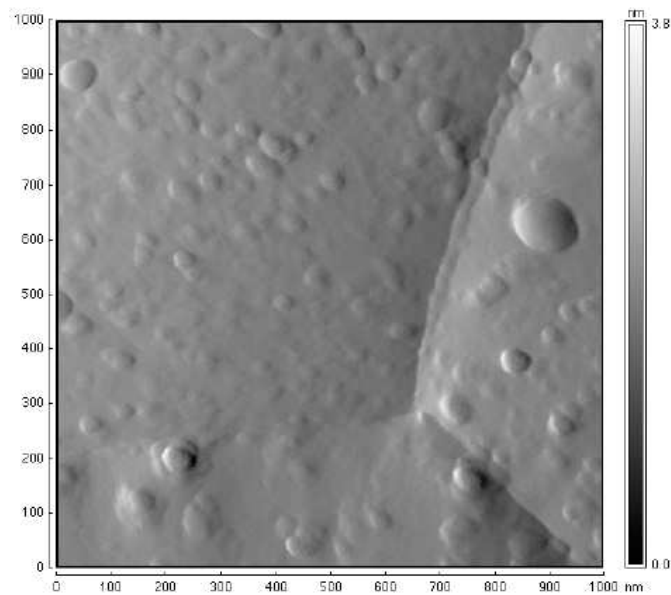


Figure III-13 : Image dérivée de la surface de l'échantillon Ag (8.10^{16} -500-120) présentant un point triple.

fonction de la profondeur pour différentes fluences. La figure III-15 donne l'évolution du diamètre moyen en fonction de la profondeur pour 5.10^{16} et 10^{17} ions.cm⁻². Ces courbes sont comparées au profil de concentration donné par TRIM. L'évolution du diamètre moyen en fonction de la profondeur suit assez bien le profil de concentration. En effet, le diamètre évolue progressivement jusqu'au maximum de concentration, les plus grands diamètres étant observés à une profondeur proche du R_p .

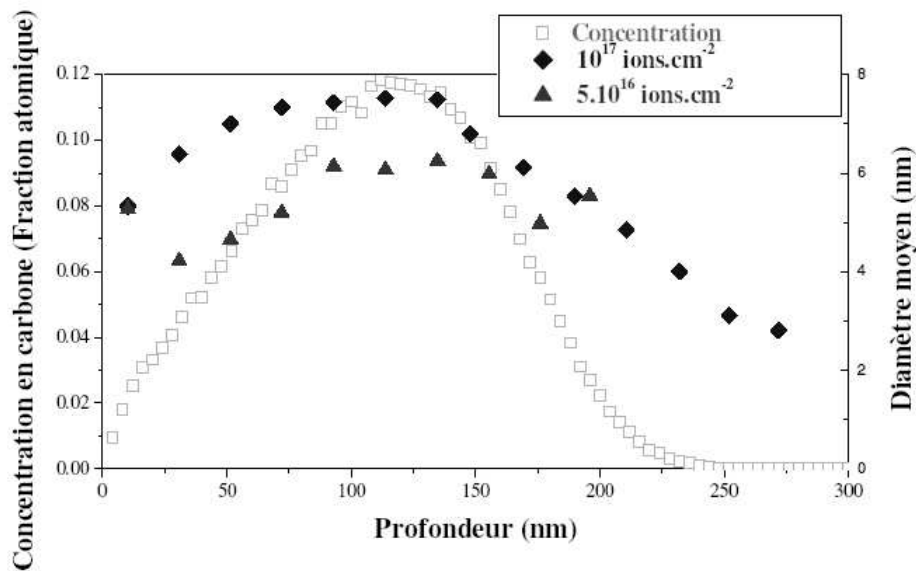


Figure III-15 : Evolution du diamètre moyen en fonction de la profondeur et de la fluence ($T = 500$ °C et $E = 90$ keV) et profil en carbone donné par TRIM pour une fluence de 10^{17} ions.cm⁻² à 90 keV.

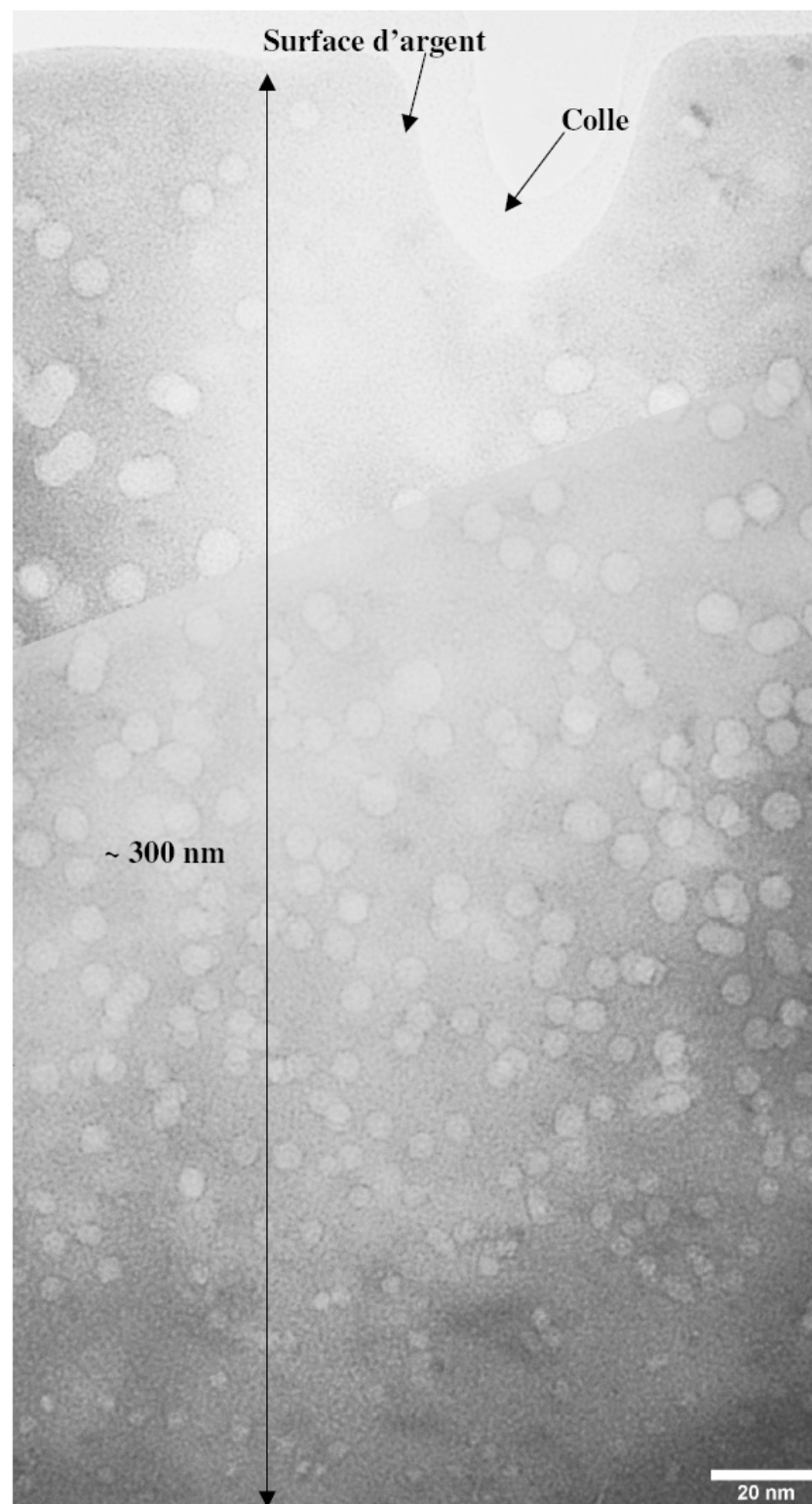


Figure III-14 : Micrographies de METHR de l'échantillon Ag (10^{17} m-500-90).

II. 1. b. Caractérisations par RNRA

Les analyses par réaction nucléaire ont permis d'établir les courbes de concentration de carbone en fonction de la profondeur. La figure III-16 montre les distributions en carbone obtenues par la réaction nucléaire résonante décrite dans le chapitre II pour les fluences allant de 10^{16} à 3.10^{17} ions.cm⁻². Celles-ci ont une allure quasi gaussienne. La position du maximum ainsi que la largeur de ces gaussiennes sont en accord avec les simulations de TRIM (Cf. Figure III-17). La principale différence réside dans l'existence d'un pic de concentration en surface dans les spectres expérimentaux. Afin de mieux voir la contribution de surface, la figure III-18 montre les profils expérimentaux de la figure III-16 jusqu'à une concentration en carbone de 5%. A faible fluence et jusqu'à 10^{17} ions.cm⁻², nous constatons la présence d'un pic de surface qui peut atteindre 2% en concentration pour une fluence de 10^{17} ions.cm⁻² tandis que le maximum de concentration est de 10%. Les résultats présentés ici ne permettent pas de dire qu'une couche de carbone de surface s'est formée mais indiquent clairement un enrichissement en carbone dans une zone proche de la surface, jusqu'à une profondeur d'environ 20 nm, pour les fluences inférieures ou égales à 10^{17} ions.cm⁻². De plus, l'intensité du pic augmente lorsque la fluence augmente, pour disparaître à fortes fluences (à 2 et 3.10^{17} ions.cm⁻²). Pour ces fortes fluences, les profils ont une forme plus trapézoïdale.

Lorsque nous avons pu établir une évolution de la taille en fonction de la profondeur à partir des micrographies de METHR en coupe transverse, une confrontation de ces courbes avec le véritable profil de concentration a été réalisée (Cf. Figure III-19). Nous constatons qu'il y a une bonne corrélation entre ces 2 courbes comme nous l'avions déjà remarqué pour l'échantillon Ag (10^{17} m-500-120) : le pic de concentration coïncide avec le diamètre maximal des oignons de carbone. Pour les plus faibles fluences, il existe un plateau jusqu'au maximum de concentration.

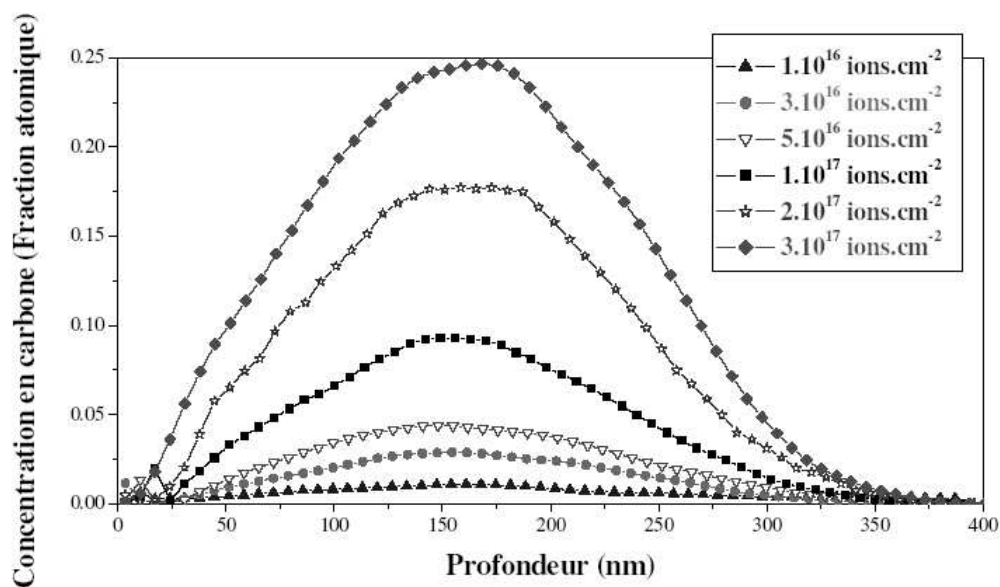


Figure III-16 : Profils de carbone pour différentes fluences ($T = 500$ °C et $E = 120$ keV).

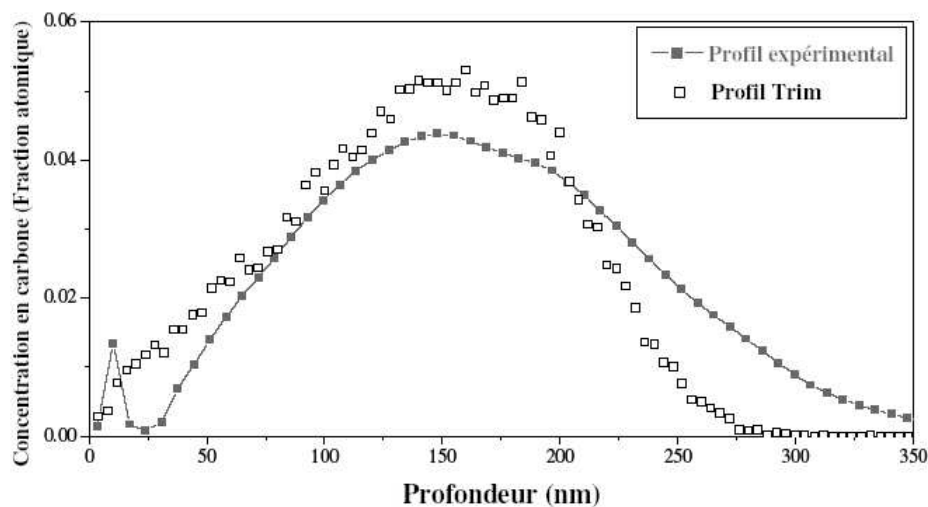


Figure III-17 : Comparaison des profils obtenus par TRIM et expérimentalement pour une fluence de 5.10^{16} ions.cm⁻² à 120 keV.

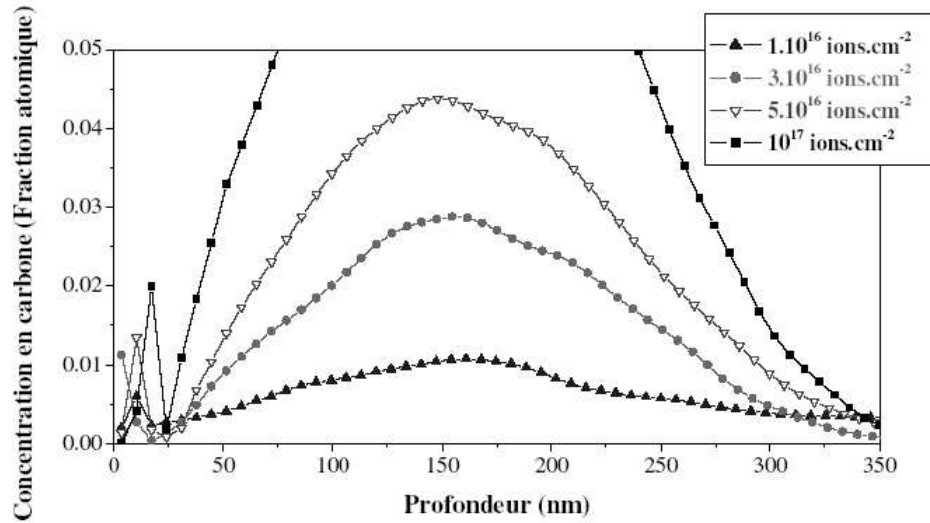


Figure III-18 : Profils de carbone pour les fluences allant de 10^{16} à 10^{17} ions.cm⁻².

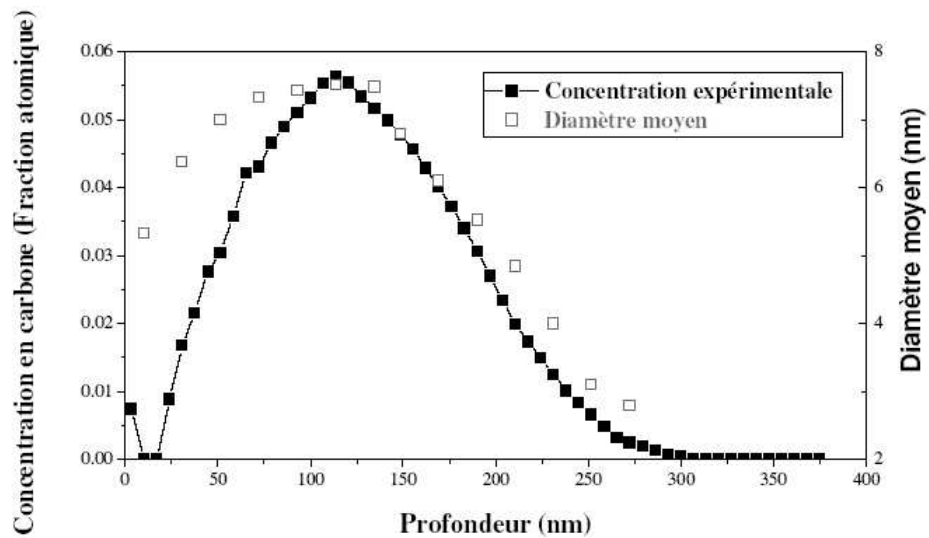


Figure III-19 : Evolution du diamètre moyen et de la concentration expérimentale en fonction de la profondeur pour l'échantillon Ag (10^{17} -500-90).

Des implantations mixtes ($^{13}\text{C} + ^{12}\text{C}$) ont été réalisées afin d'observer le déplacement éventuel des premiers ions implantés dans la matrice au fur et à mesure de l'implantation. En effet, en implantant avec du ^{13}C puis du ^{12}C , nous pouvons suivre l'évolution de la concentration en carbone au début de l'implantation. Les figures III-20 et III-21 présentent les profils en ^{13}C des échantillons Ag ($5.10^{16}\text{m-500-120}$) et Ag (10^{17}m-500-120) implantés tout d'abord avec du ^{13}C puis du ^{12}C . Les profils en ^{13}C ne sont que très peu perturbés dans le volume. Par contre, l'ajout d'une dose supplémentaire atténue fortement le pic en surface, si l'on compare une implantation mixte et une implantation unique en ^{13}C .

Nous avons également réalisé des implantations mixtes en commençant par une implantation au ^{12}C suivie d'une implantation au ^{13}C . Les figures III-22 et III-23 présentent les résultats obtenus pour deux échantillons implantés respectivement avec $5.10^{16}\text{ ions.cm}^{-2}$ et $3.10^{17}\text{ ions.cm}^{-2}$. Les profils sont comparés avec les profils en ^{13}C pour des implantations avec du ^{13}C seul et les implantations réalisées d'abord en ^{13}C puis en ^{12}C . Les ions implantés ne sont en moyenne pas déplacés lors de l'arrivée des nouveaux ions. En effet, les profils de concentration sont superposables. De nouveau, on pourra remarquer la présence du pic de surface à faible fluence et son absence à forte fluence.

Par ailleurs, les analyses par RNRA nous permettent de déterminer la dose restante dans l'échantillon par une simple mesure de l'aire sous le profil de concentration. La figure III-24 présente ainsi la concentration en ions mesurée dans la matrice comparée à la quantité d'ions carbone implantée (fluence). Ce graphique indique que le nombre d'atomes de carbone retenu au sein de l'échantillon s'écarte de la dose implantée dès les faibles fluences. Notons que pour une fluence de $10^{16}\text{ ions.cm}^{-2}$, la réaction nucléaire est dans ses limites de résolution. De plus, nous constatons que l'évolution concentration en ions retenue-fluence peut être simulée par une droite ce qui signifie que nous n'avons pas encore atteint à $3.10^{17}\text{ ions.cm}^{-2}$ la saturation.

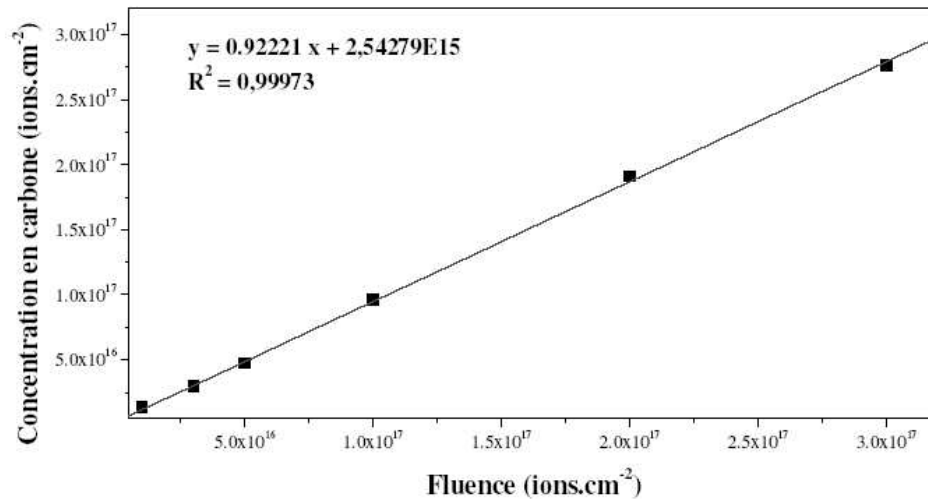


Figure III-24 : Concentration en carbone en fonction de la fluence pour des implantations réalisées à 500 °C et à 120 keV.

Conclusions sur l'influence de la fluence :

- L'augmentation de la fluence modifie très fortement la taille et la structure des oignons de carbone. A température constante, le diamètre moyen des oignons augmente notablement de 3 à 20 nm lorsque la fluence varie de 10^{16} ions.cm⁻² à 2.10^{17} ions.cm⁻². A forte fluence, la structure des oignons est quasi parfaite. Nous notons l'existence d'une couche de carbone amorphe à faible fluence ainsi que la présence de nanoparticules ou « sphères creuses » qui disparaissent lorsque la fluence augmente.
- Les profils de concentration déterminés par RNRA sont de type gaussien pour la plupart des fluences mais il faut remarquer la présence d'un pic de surface à faibles fluences. Les ions implantés dans la matrice d'argent ne sont pas perturbés par l'arrivée de nouveaux ions. Les paramètres calculés par TRIM (R_p et ΔR_p) sont en accord avec les résultats expérimentaux.

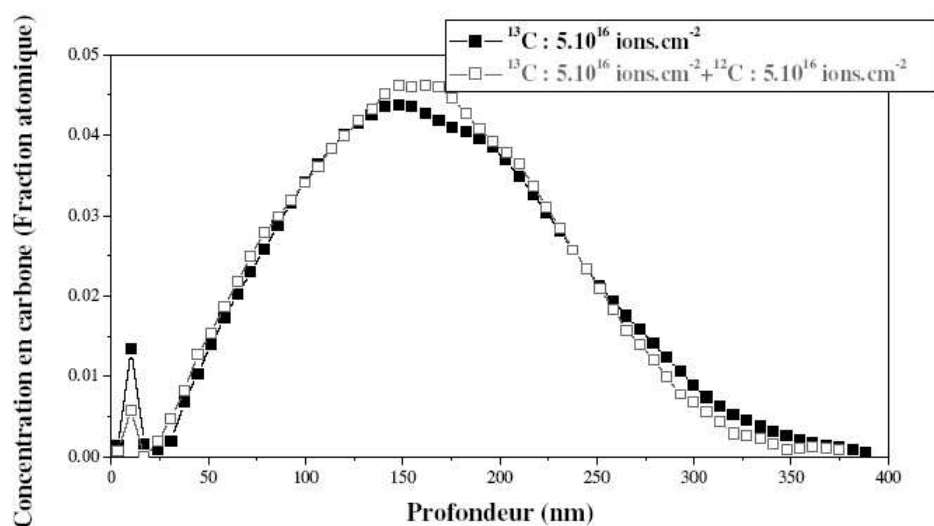


Figure III-20 : Profils en carbone pour une implantation simple en ^{13}C (échantillon Ag (5.10^{16} -500-120)) et une implantation mixte $^{12}\text{C}+^{13}\text{C}$ (échantillon Ag (10^{17} m-500-120)).

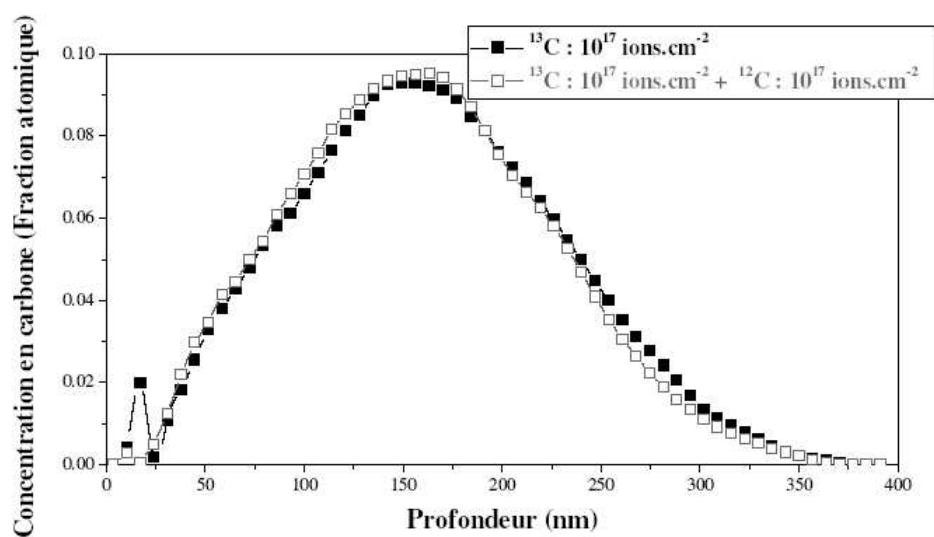


Figure III-21 : Profils en carbone pour une implantation simple en ^{13}C (échantillon Ag (10^{17} -500-120)) et une implantation mixte $^{12}\text{C}+^{13}\text{C}$ (échantillon Ag (2.10^{17} m-500-120)).

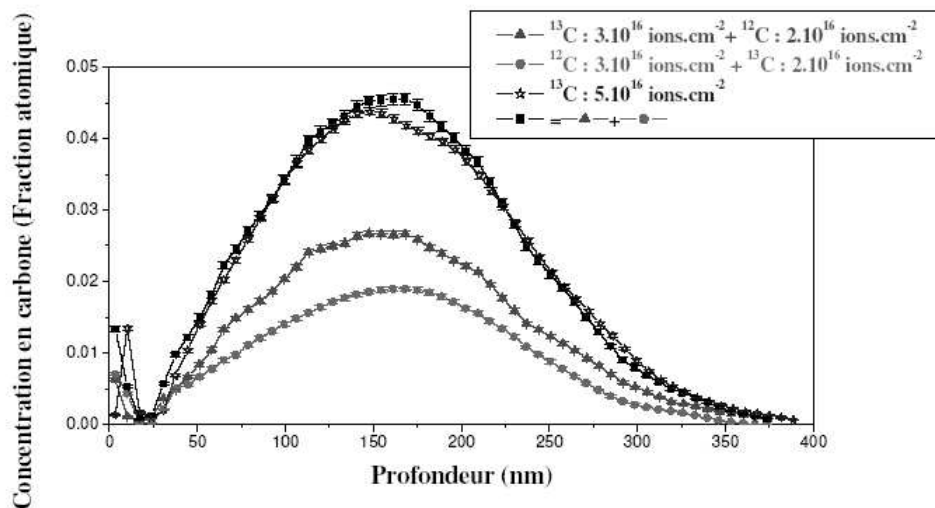


Figure III-22 : Profils en ^{13}C pour les échantillons Ag (5.10^{16} -500-120), Ag (5.10^{16} m-500-120).

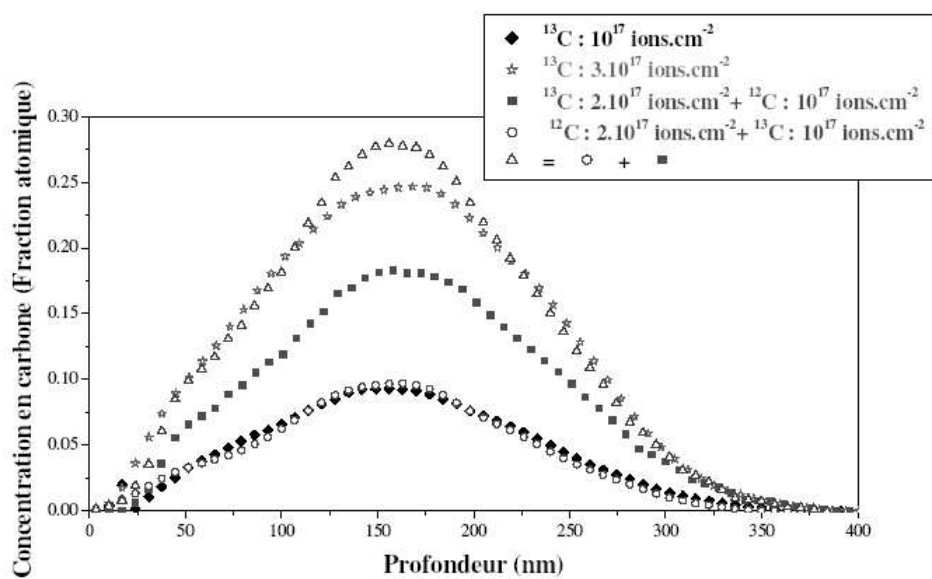


Figure III-23 : Profils en ^{13}C pour les échantillons Ag (10^{17} -500-120), Ag (3.10^{17} -500-120), Ag (3.10^{17} m-500-120).

II. 2. Influence de la température

II. 2. a. Observations par MET, METHR et AFM

i. Observations en coupe plane

Nous avons suivi l'évolution de la morphologie et de la microstructure des oignons de carbone en fonction de la température d'implantation. Les températures utilisées sont comprises entre 500 et 700 °C. Lors de ces expériences, nous avons constaté que la taille moyenne des oignons augmentait fortement avec la température d'implantation. Les figures III-25 et III-26 présentent deux micrographies de MET en fond clair des échantillons Ag (10^{17} -500-120) et Ag (10^{17} -600-120) en coupe plane. La figure III-27 donne les distributions en taille correspondantes qui traduisent bien la grande sensibilité de la taille moyenne des oignons vis-à-vis de la température. En dépit des incertitudes inhérentes aux mesures statistiques nous permettant de tracer de telles évolutions, nous voyons ainsi qu'une élévation de 100 °C conduit à augmenter approximativement leur diamètre de 25%.

Quant aux nanocapsules, elles sont présentes en plus grand nombre à haute température. Il apparaît même dans certaines zones plus de sphères creuses que d'oignons (Cf. Figure III-28).

Les figures III-29 et III-30 montrent l'évolution de la microstructure des oignons en fonction de la température d'implantation. A 500 °C, de nombreux défauts sont présents, tout spécialement pour les couches externes. A haute température, les structures sont parfaitement sphériques et présentent beaucoup moins de défauts.

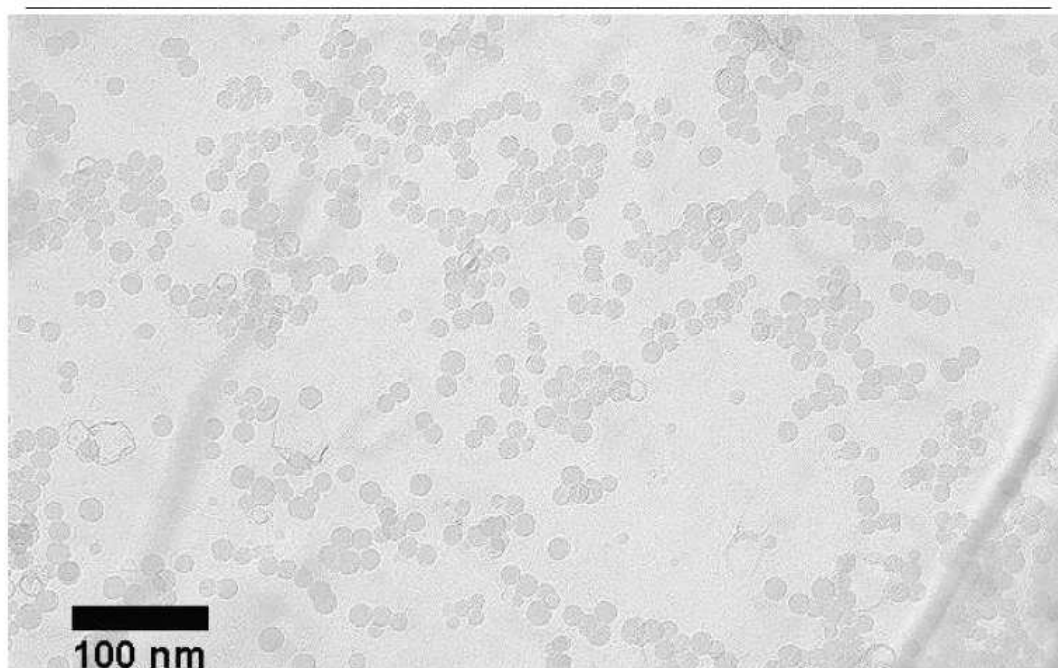


Figure III-25 : Micrographie de MET en fond clair de l'échantillon Ag (10^{17} -500-120).

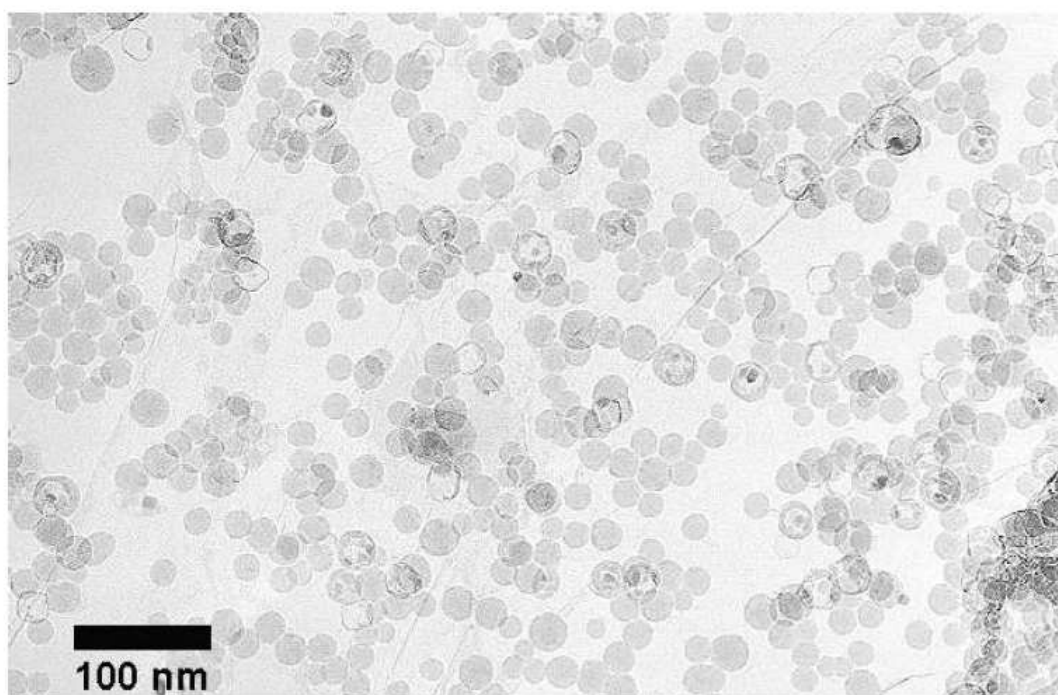


Figure III-26 : Micrographie de MET en fond clair de l'échantillon Ag (10^{17} -600-120).

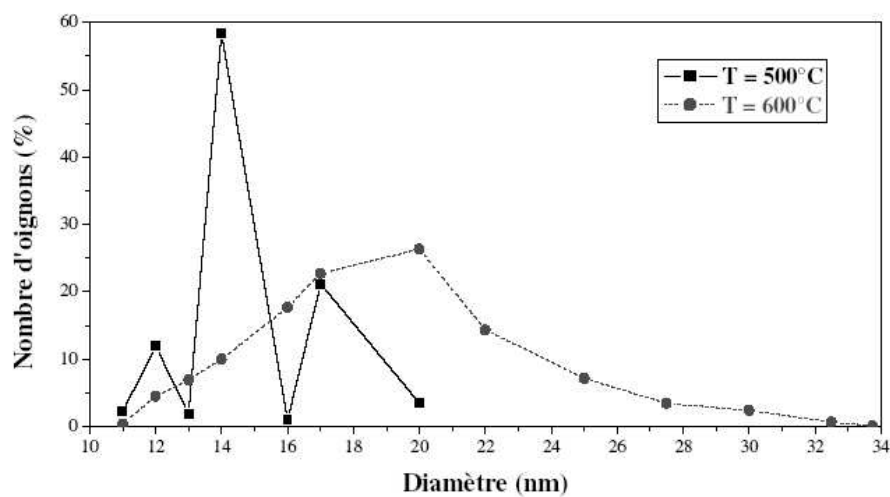


Figure III-27 : Distributions en taille des oignons de carbone en fonction de la température ($E = 120 \text{ keV}$, fluence $= 10^{17} \text{ ions.cm}^{-2}$).

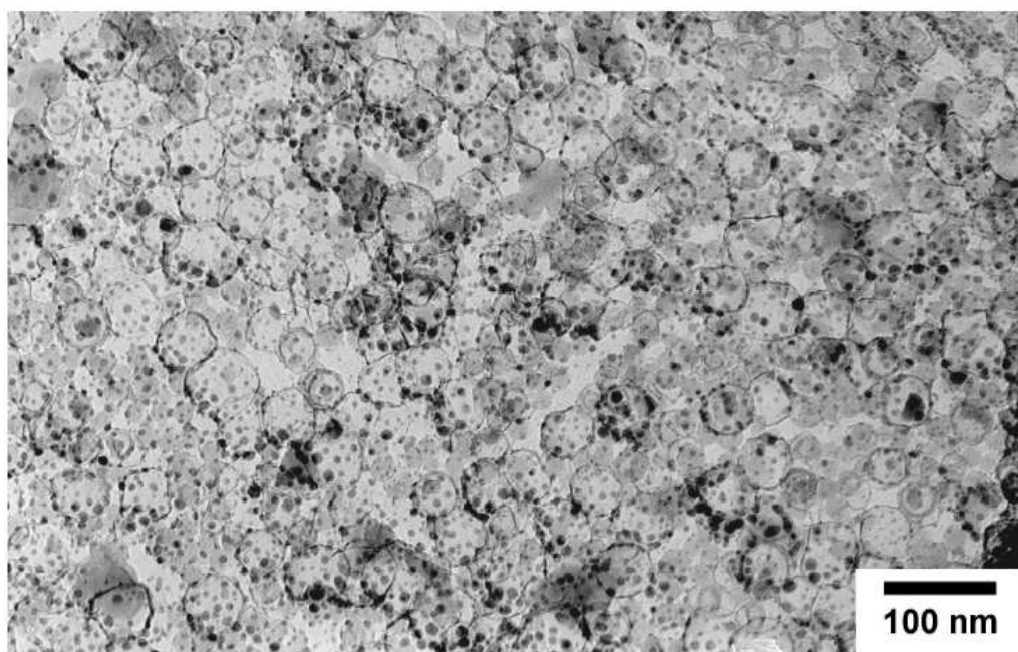


Figure III-28 : Micrographie de MET en fond clair de l'échantillon Ag ($5 \cdot 10^{16}$ -600-120).

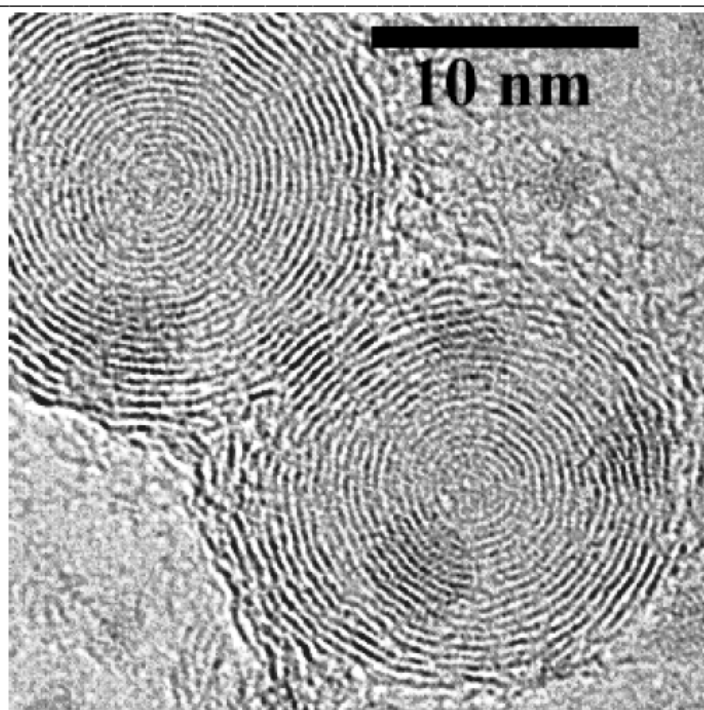


Figure III-29 : Micrographie de METHHR de l'échantillon Ag (10^{17} -500-120).

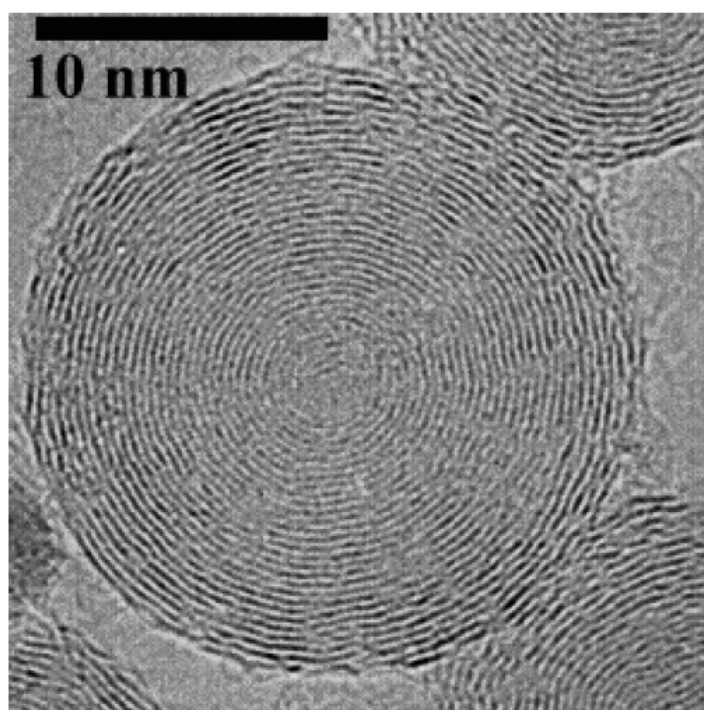


Figure III-30 : Micrographie de METHHR de l'échantillon Ag (10^{17} -600-120).

Remarque : Comportement des oignons vis-à-vis des recuits

Certains échantillons ont été recuits sous vide secondaire à 900 °C pendant une heure puis observés en METHR. Il apparaît que les oignons sont mieux structurés et voient leur taille augmenter. Ces expériences confirment le caractère très sensible des oignons vis-à-vis de la température. Aussi pour comprendre les mécanismes de nucléation des oignons il est important de les observer avant recuit.

Parallèlement aux observations en MET, nous avons caractérisé nos échantillons par AFM de façon à obtenir une image de la surface. Les figures III-31 et III-32 présentent les observations AFM obtenues en mode tapping pour deux températures d'implantation (500 et 650 °C). L'interprétation des observations est assez délicate compte tenu de ce qui a été exposé au chapitre précédent, seule la hauteur des oignons émergents peut être considérée comme représentative d'une information propre aux conditions d'implantation utilisées. Nous remarquons que les oignons obtenus à 500 °C apparaissent beaucoup plus gros que ceux observés à 650 °C. Cette observation peut avoir trois origines. Les oignons peuvent effectivement être plus gros mais ceci n'est pas en accord avec nos observations par MET. La pointe AFM utilisée pour les observations sur les substrats implantés à 500 °C présentait un rayon de courbure plus grand que celui de la pointe utilisée sur les substrats implantés à 650 °C. Dans le cas où les rayons de courbure des pointes sont identiques, la différence peut simplement provenir des hauteurs différentes des oignons émergeant à la surface. Il apparaît donc que d'un point de vue quantitatif, seule la hauteur dont émergent les oignons peut être étudiée. Nous avons effectué des coupes sur les images de hauteur afin de quantifier cette émergence (Cf. Figure III-33 (a) et (b)). Il s'avère qu'à 500 °C, les oignons émergent de la surface de 2 à 10 nm alors qu'à 650 °C, la hauteur d'émergence peut atteindre jusqu'à 25 nm.

A même fluence, nous avons ainsi noté que les oignons émergent d'autant plus que la température d'implantation est élevée. Cette observation est en accord avec une augmentation du coefficient de pulvérisation de l'argent avec la température, phénomène qui a déjà été observé sur d'autres matériaux¹.

Cette hypothèse devra être confirmée par des mesures en RBS sur des couches minces d'argent déposées sur des substrats de carbone puis implantées. Ces caractérisations permettront de suivre l'évolution de l'épaisseur de la couche mince d'argent en fonction de la fluence et de la température d'implantation et donc de quantifier la pulvérisation.

ii. Observations en coupe transverse

La figure III-34 présente une micrographie de METHR de l'échantillon Ag (10^{17} -600-120). De nouveau, ces observations permettent d'établir les courbes de distribution en taille en fonction de la profondeur (Cf. Figure III-35). Nous constatons la même évolution que celle évoquée précédemment. La courbe de distribution en taille en fonction de la profondeur présente un palier aux petites profondeurs pour ensuite suivre la courbe de concentration. De plus, ces observations confirment l'augmentation du diamètre moyen des oignons lorsque l'on augmente la température.

Il faut noter que les tailles mesurées en coupe transverse sont nettement inférieures à celles mesurées en coupe plane. Ceci peut tout d'abord provenir de l'état initial des substrats. En effet, les coupes planes sont réalisées à partir de pastilles laminées et polies mécaniquement qui possèdent certainement un taux d'écrouissage très élevé. Les coupes transverses, quant à elles, sont réalisées à partir d'une feuille d'argent laminée de 1 mm d'épaisseur polie mécaniquement, et le taux d'écrouissage est inférieur dans ce cas. La température de recristallisation qui dépend fortement du taux d'écrouissage sera donc inférieure dans le cas des pastilles. Les grains d'argent dans les pastilles seront plus grands que ceux dans les plaquettes d'argent à température d'implantation identique. Une étude métallographique sur les pastilles et les plaquettes implantées a révélé que les grains d'argent, dans le cas d'une implantation à 500 °C, sont de l'ordre de 200 μm dans le cas des pastilles et de 50 à 100 μm dans le cas des plaquettes. Dans le cas d'une implantation à 600 °C, l'effet est moins important et il peut arriver que les grains des pastilles soient plus petits que ceux

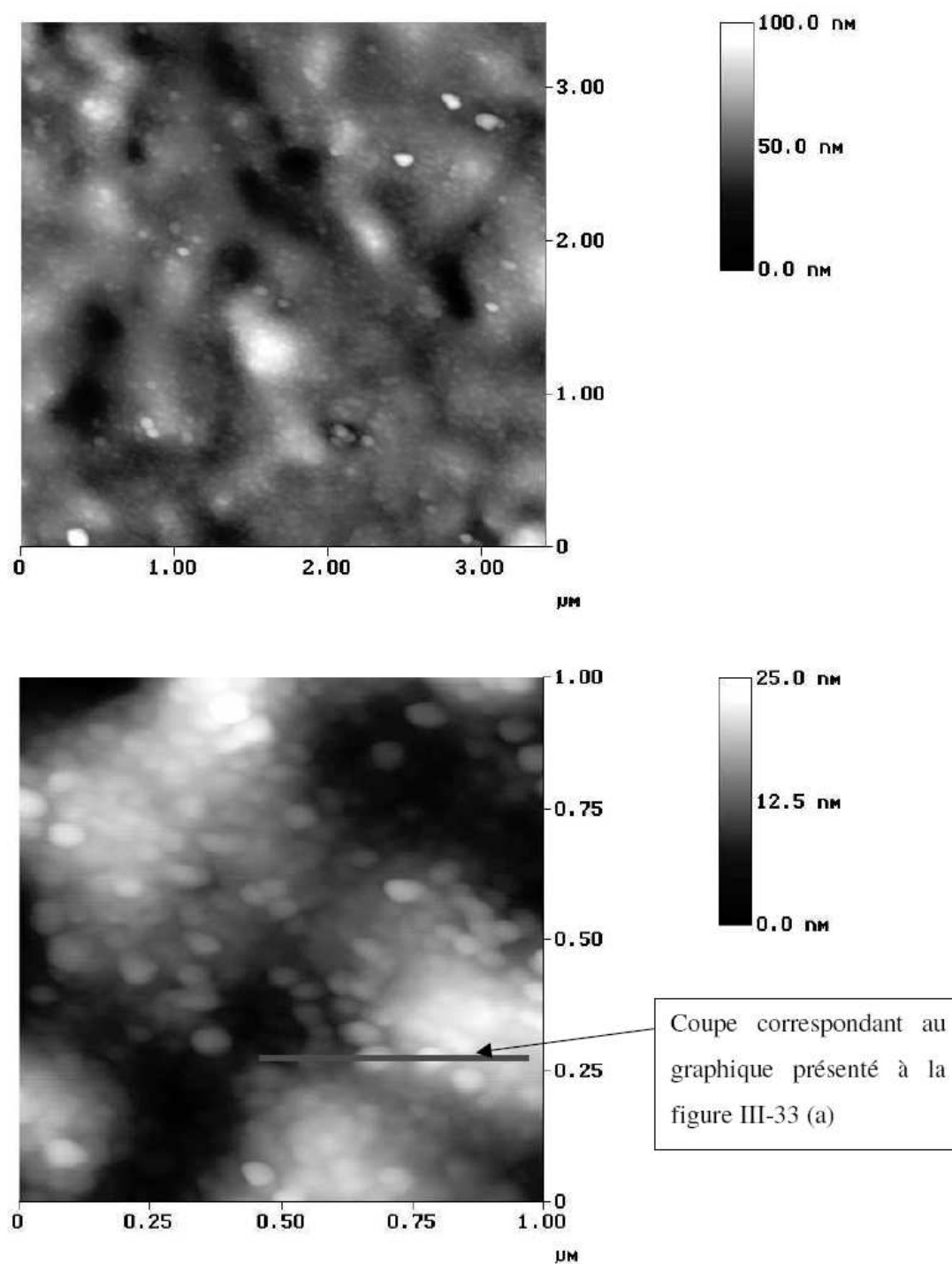


Figure III-31 : Images de hauteur à différentes échelles de l'échantillon Ag (8.10^{16} -500-120).

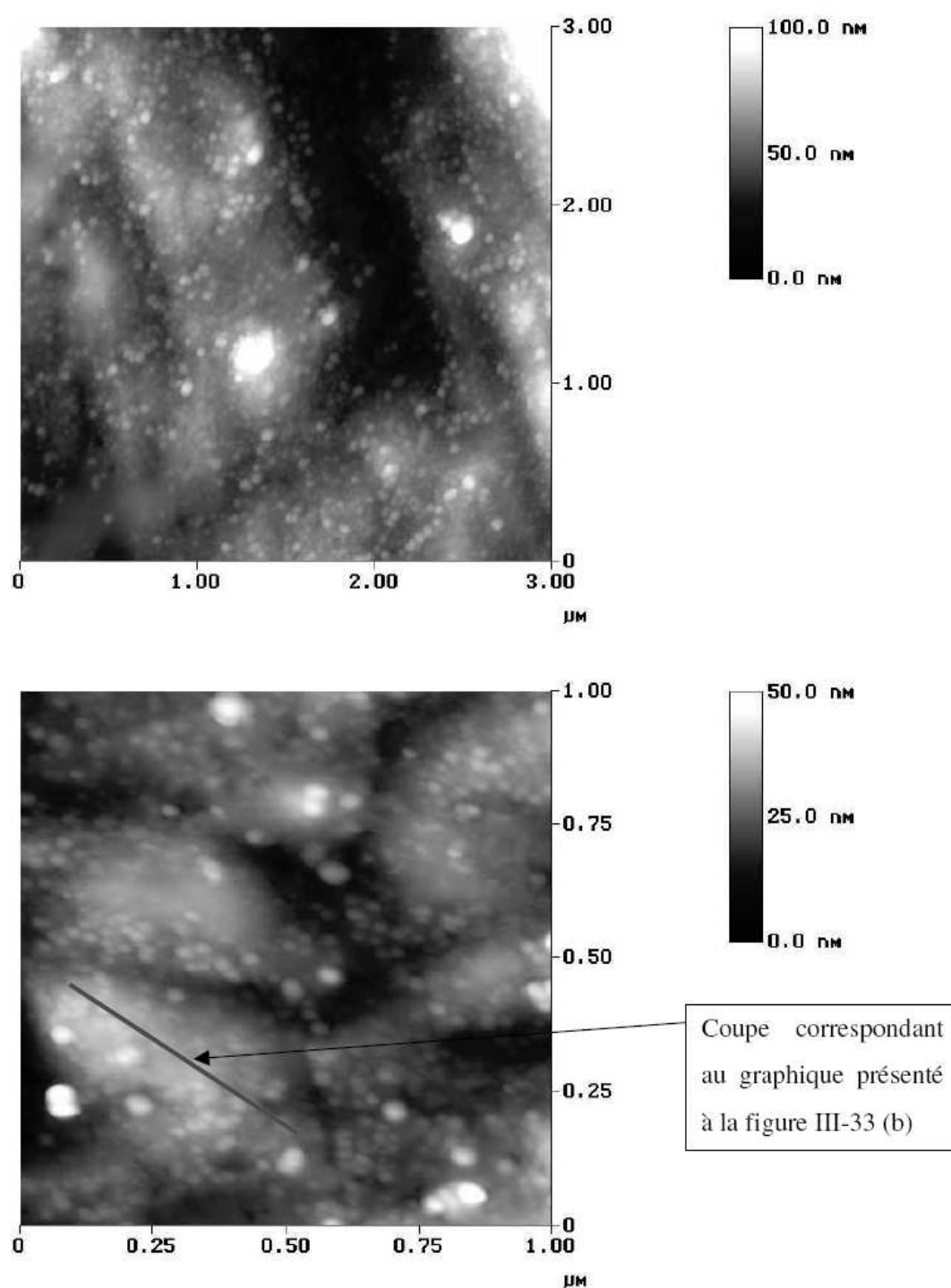


Figure III-32 : Images de hauteur à différentes échelles de l'échantillon Ag (8.10^{16} -650-120).

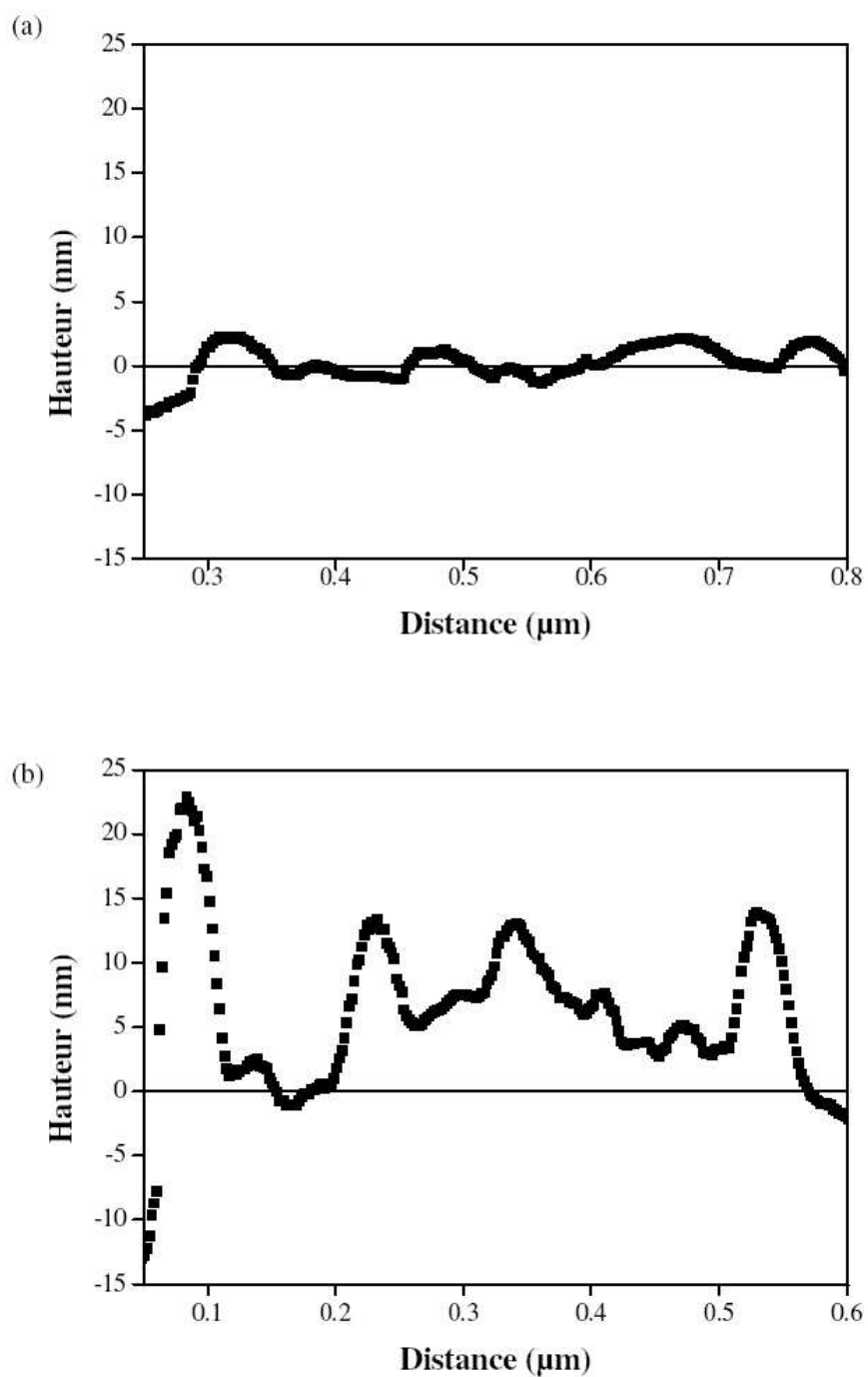


Figure III-33 : Coupes réalisées sur les figures III-31 et III-32 afin de quantifier la hauteur des oignons émergeant à la surface, (a) $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

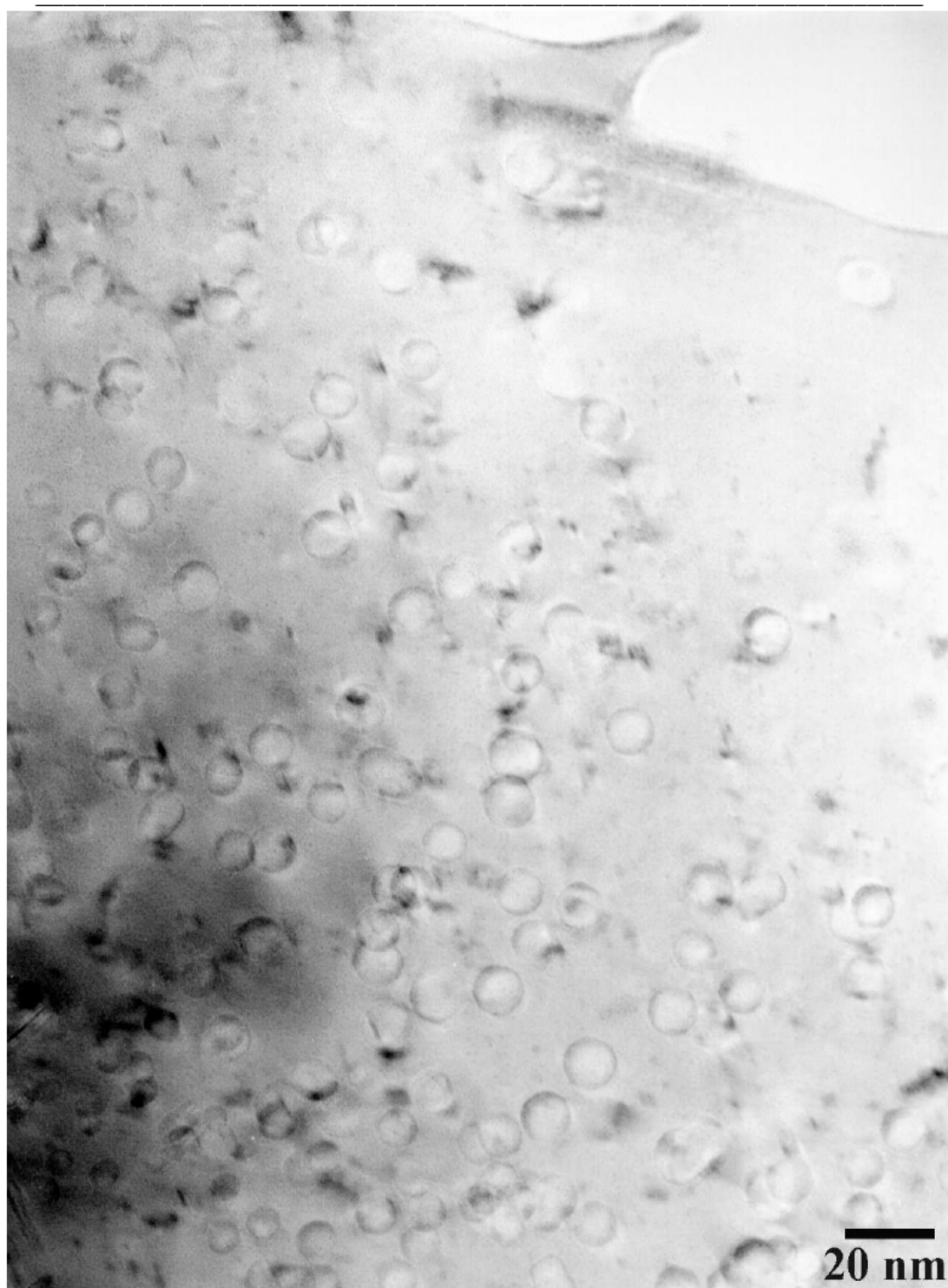


Figure III-34 : Micrographie de METHR en coupe transverse de l'échantillon Ag (10^{17} -600-120).

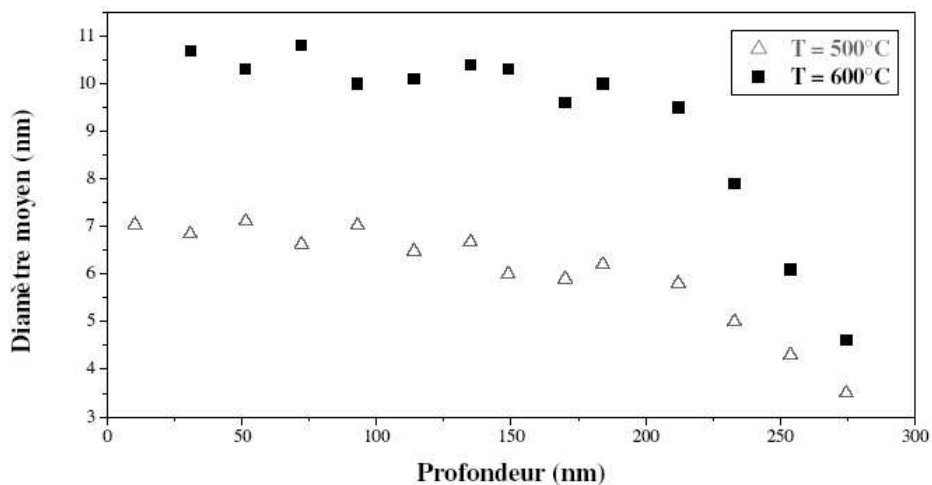


Figure III-35 : Distributions en taille des oignons de carbone en fonction de la profondeur et de la température ($E = 120$ keV) pour les échantillons Ag (10^{17} -500-120) et Ag (10^{17} -600-120).

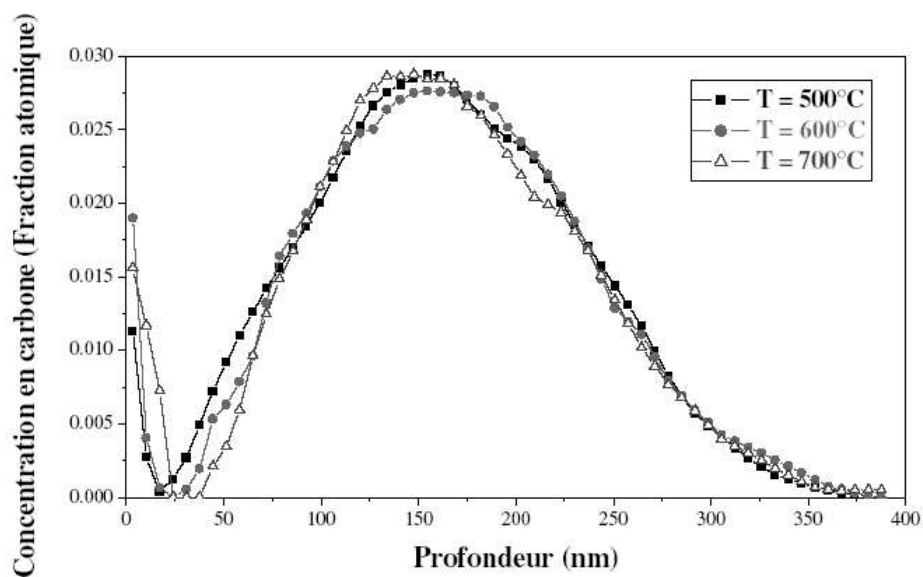


Figure III-36 : Profils de carbone en fonction de la température ($E = 120$ keV, fluence = 3.10^{16} ions.cm⁻²).

des plaquettes. La taille des grains n'est alors pas homogène, en effet, des amas de très petits grains peuvent coexister au sein d'une matrice constituée de très gros grains. De plus, des structures maclées et texturées ont souvent été observées à 600 °C dans le cas des pastilles.

Par ailleurs, il faut prendre en compte un autre paramètre : le mode de fixation des échantillons dans le four d'implantation. Les pastilles et plaquettes sont maintenues sur la sole du four par des pattes de fixation qui ne garantissent pas que toute la surface de l'échantillon est bien en contact avec la sole. En pratique, il existe plusieurs points de fixation sur une plaquette alors que les pastilles ne sont maintenues qu'à l'aide d'une seule patte de fixation. Lors de l'implantation, il peut y avoir un échauffement important dû à une mauvaise dissipation des phonons créés par l'irradiation, tout particulièrement dans le cas des pastilles, en raison d'un mauvais contact thermique. La taille des oignons étant, comme nous l'avons vu, très sensible à la température, il n'est donc pas anormal d'observer des différences notables en ce qui concerne la taille des oignons observés soit sur des coupes transverses soit sur des coupes planes.

En outre, ces différences ne remettent pas en cause les mécanismes de nucléation et de croissance des oignons qui seront discutés dans le chapitre suivant.

II. 2. b. Caractérisations par RNRA

L'effet de la température sur les profils de concentration en carbone est donné sur la figure III-36. Les profils de concentration dans le volume ne sont pas modifiés par l'augmentation de la température. Seul le pic de concentration à la surface croît sensiblement avec la température.

A 700 °C, nous avons constaté de grandes différences suivant le type de four que nous utilisons. Nous disposons de deux types de four : l'un ne permettant pas de dépasser 700 °C et le second, plus petit, permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 1000 °C. La figure III-37 montre l'influence du type de four sur les profils

de concentration. Dans le second cas, le profil de concentration n'a plus du tout une allure gaussienne et la majorité du carbone a diffusé vers la surface. De plus, tandis que les échantillons implantés sur le premier four conservaient un aspect poli miroir, ceux implantés sur le petit four présentaient un aspect facetté et une taille de grain millimétrique. Nous pouvons donc penser que nous avons atteint une température critique, la pression dans la chambre d'implantation étant de l'ordre de 10^{-5} Pa et l'argent commençant à se sublimer à partir de 685 °C. De ce fait, 700 °C est une température d'implantation pour laquelle les mécanismes intervenant pendant l'irradiation peuvent être profondément différents de ceux qui interviennent à température plus faible.

A la vue de nos résultats, nous pensons que la température réellement atteinte à l'aide du petit four est au moins égale à 700 °C tandis que le plus gros four utilisé pour les plus basses températures ne permettrait pas d'atteindre la température de sublimation de l'argent. De plus, le petit four possède une sole en molybdène beaucoup plus fine que celle du premier four, ce qui permet d'avoir une plus grande précision sur la mesure de la température. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons essentiellement aux mécanismes qui régissent la formation et la croissance des oignons dans un régime où n'intervient pas la sublimation de l'argent. Aussi, seules les courbes obtenues sur les échantillons implantés sur le gros four seront prises en considération dans la suite de ce travail.

Par ailleurs, nous avons représenté sur la figure III-38 l'évolution de la concentration en carbone en fonction de la fluence et de la température. Dès les faibles fluences, la fluence s'écarte de la dose restante et ce quelle que soit la température. De plus, la dose restante diminue très légèrement lorsque la température croît.

Enfin, nous avons réalisé des implantations mixtes ($^{13}\text{C} + ^{12}\text{C}$) à 600 °C qui peuvent être comparées avec les implantations réalisées à 500 °C. La figure III-39 présente les profils de concentration obtenus à 500 et 600 °C pour une fluence de 10^{17} ions.cm⁻². Nous remarquons, comme c'est le cas pour les implantations simples, que le pic de surface est toujours d'autant plus important que les températures sont élevées.

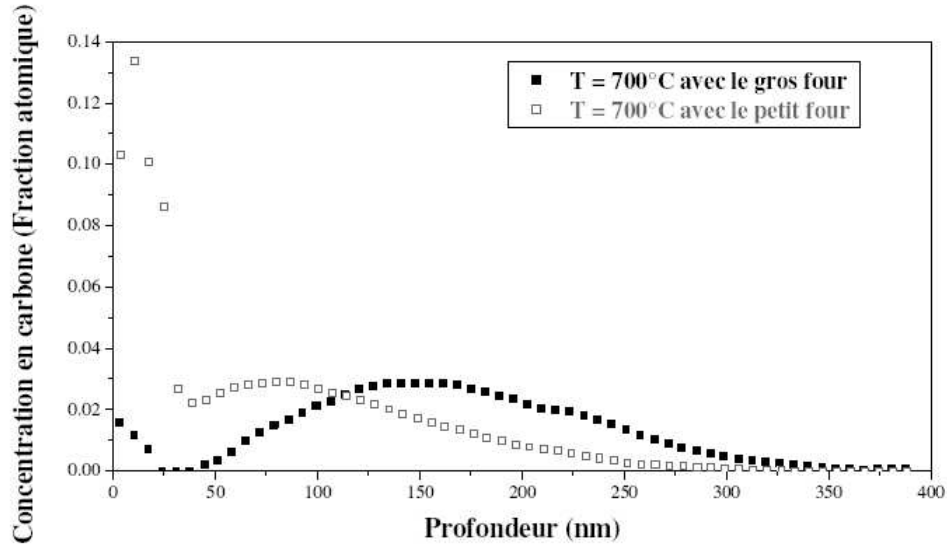


Figure III-37 : Comparaison des profils obtenus à 700 °C pour les échantillons Ag (3.10^{16} -700-120) et Ag (5.10^{16} -700-120).

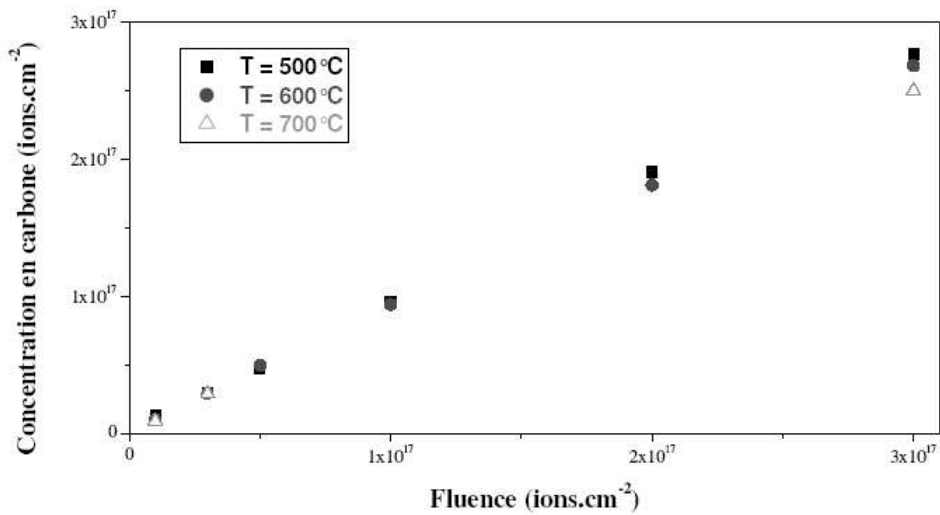


Figure III-38 : Concentration en carbone en fonction de la fluence et de la température pour des implantations réalisées à 120 keV.

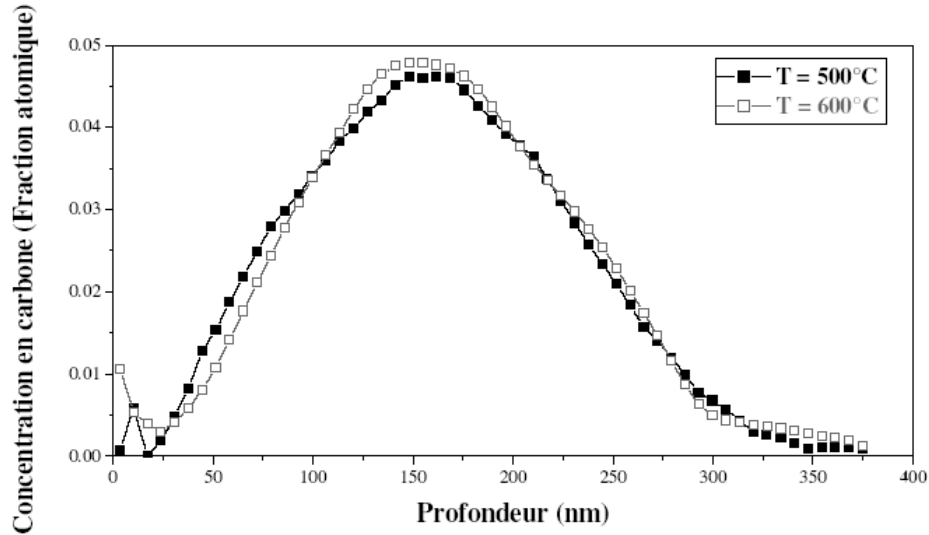


Figure III-39: Profils en carbone pour deux implantations mixtes (échantillons Ag (10^{17} m-500-120) et Ag (10^{17} m-600-120)).

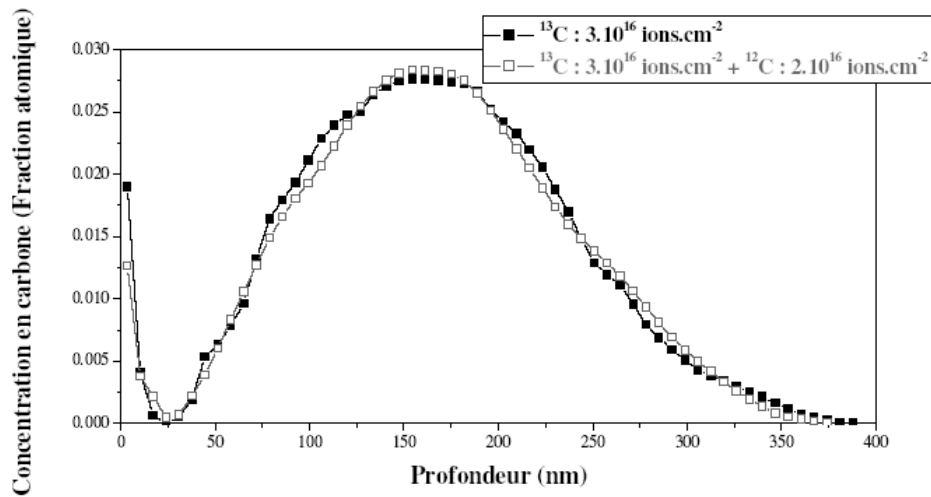


Figure III-40 : Profils en carbone pour une implantation simple en ^{13}C (échantillon Ag (3.10^{16} -600-120)) et une implantation mixte $^{12}\text{C}+^{13}\text{C}$ (échantillon Ag (5.10^{16} m-600-120)).

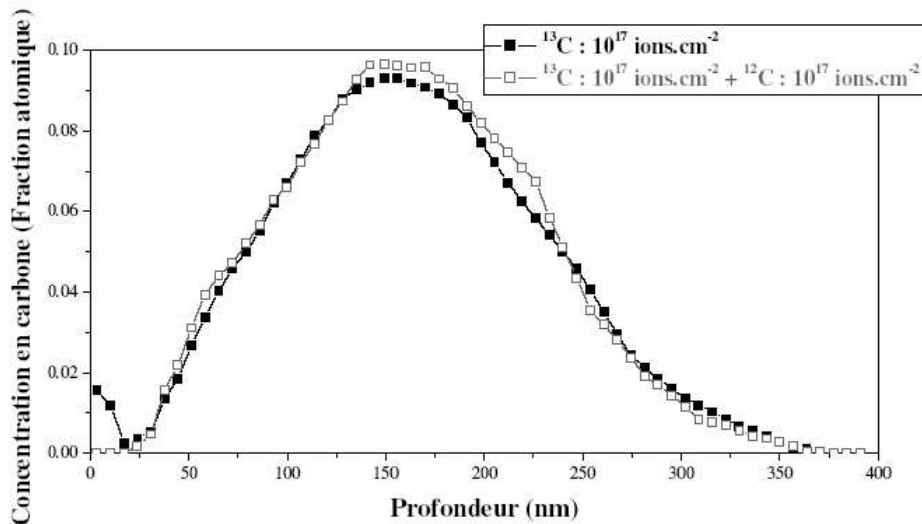


Figure III-41 : Profils en carbone pour une implantation simple en ^{13}C (échantillon Ag (10^{17} -600-120)) et une implantation mixte $^{12}\text{C}+^{13}\text{C}$ (échantillon Ag ($2 \cdot 10^{17}$ m-600-120)).

Quant au profil dans le volume, il n'est quasiment pas perturbé par l'effet de la température et le profil reste gaussien. Par contre, comme à 500 °C, l'ajout d'une dose supplémentaire atténue fortement le pic en surface, si l'on compare une implantation mixte et une implantation unique en ^{13}C (Cf. Figures III-40 et III-41).

Conclusions sur l'influence de la température :

- L'augmentation de la température modifie très fortement la taille et la structure des oignons de carbone. A fluence et énergie constantes, le diamètre moyen des oignons augmente notablement. Les oignons possèdent d'autant moins de défauts que la température est élevée et les couches externes présentent beaucoup moins de discontinuités lorsque la température d'implantation passe de 500 °C à 600 °C.
- Les profils de concentration ne sont pas fondamentalement perturbés par l'augmentation de la température. En fait, seul le pic de concentration en surface présent à faible fluence augmente avec la température.

II. 3. Influence de l'énergie

Nous avons réalisé des implantations à 120 keV et 90 keV. La figure III-42 donne les profils de concentration obtenus pour des implantations réalisées à 500 °C avec ces deux énergies. Nous constatons que le profil à 90 keV est décalé vers les faibles profondeurs ce qui est en accord avec les prévisions de TRIM. Il n'y a pas d'effet de la variation de l'énergie sur la microstructure. Les figures III-43 et III-44 présentent deux micrographies réalisées sur les échantillons Ag (10^{17} m-500-90) et Ag (10^{17} -500-120) en coupe transverse.

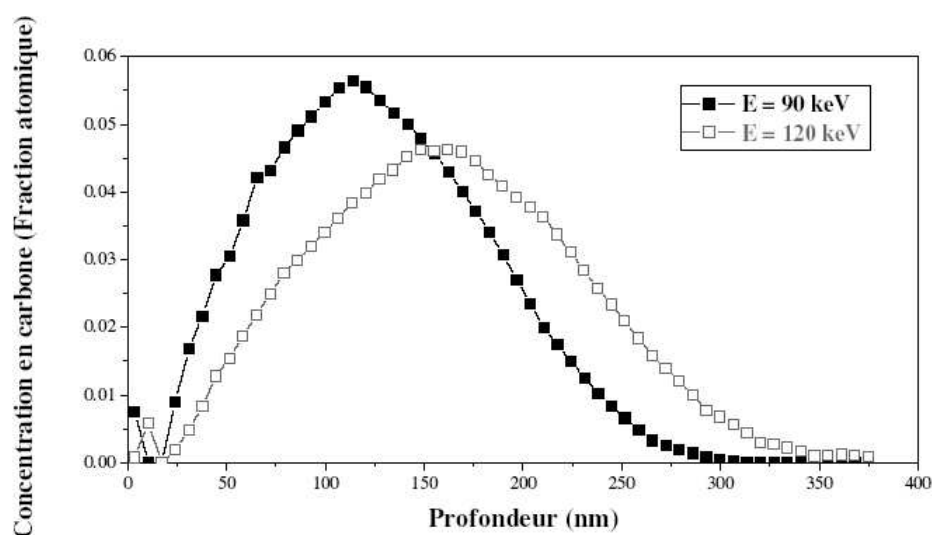


Figure III-42 : Profils en carbone en fonction de l'énergie ($T = 500\text{ °C}$ et fluence = 10^{17} ions.cm⁻²).

Conclusions sur l'influence de l'énergie :

- La microstructure des oignons n'est pas modifiée par le changement d'énergie.
- Seuls les profils de concentration sont déplacés vers de plus faibles profondeurs, ce qui est en accord avec les prévisions de TRIM.

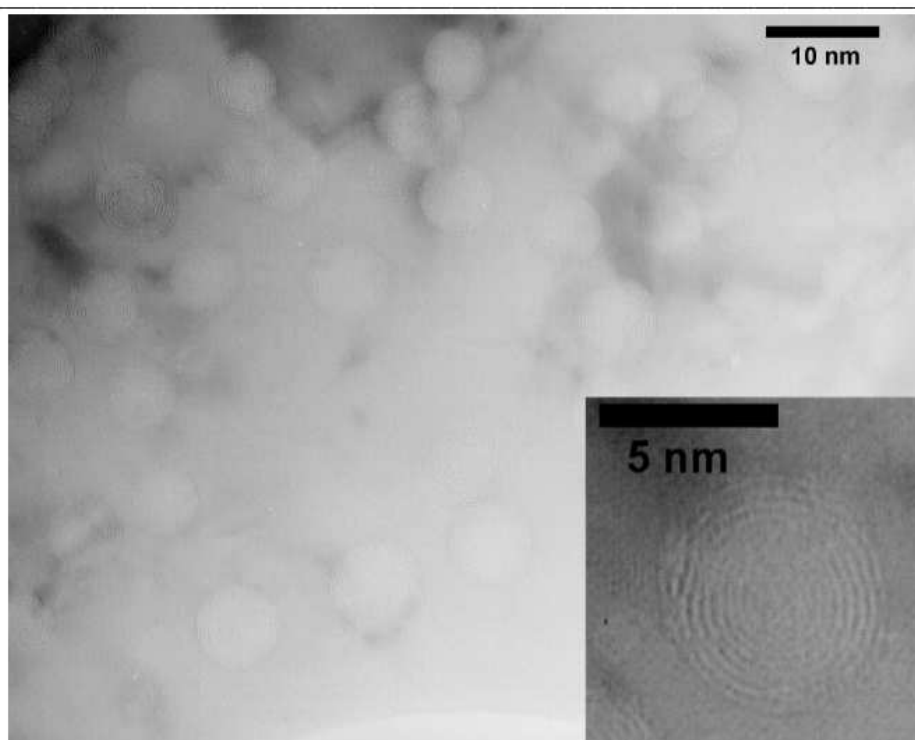


Figure III-43 : Micrographie de METHR de l'échantillon Ag (10^{17} m-500-120).

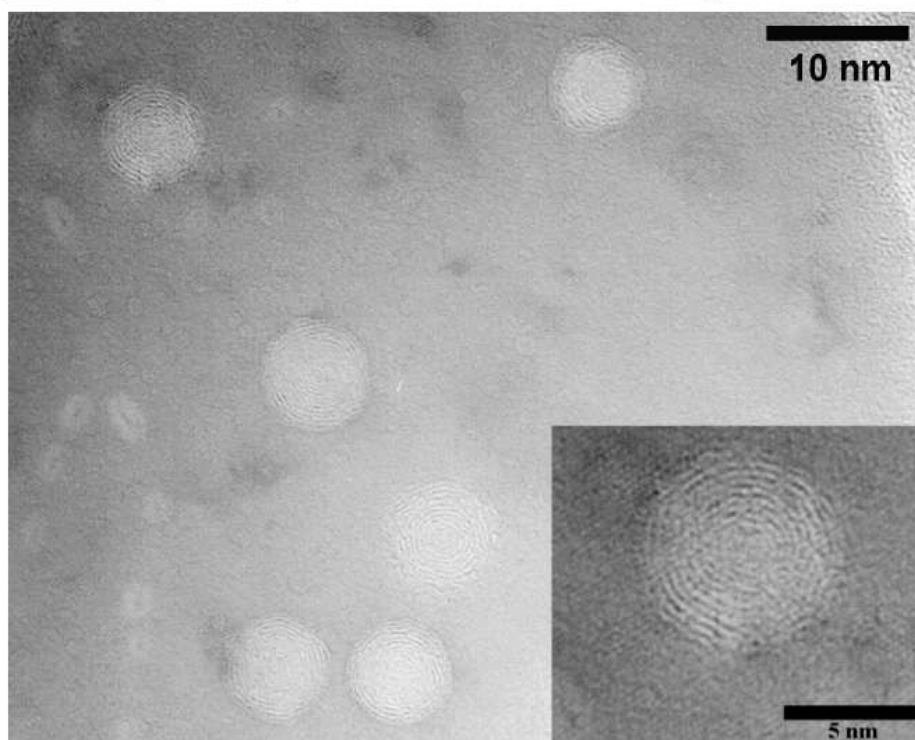


Figure III-44 : Micrographie de METHR de l'échantillon Ag (10^{17} m-500-90).

II. 4. Influence du flux d'ions

L'influence du flux d'ions a été étudiée en faisant varier l'intensité du faisceau d'ions de 50 à 200 μA (soit de 4 à 18 $\mu\text{A.cm}^{-2}$), les autres paramètres étant constants. Nous n'avons pas observé d'effet notable sur la taille et la structure des oignons en fonction des différentes valeurs du flux. Pour cette raison, nous n'avons pas reporté ces valeurs dans la dénomination des échantillons. La figure III-45 montre les profils de carbone obtenus par RNRA pour les différentes valeurs du flux. Ceux-ci ne sont pas modifiés par l'augmentation du flux d'ions.

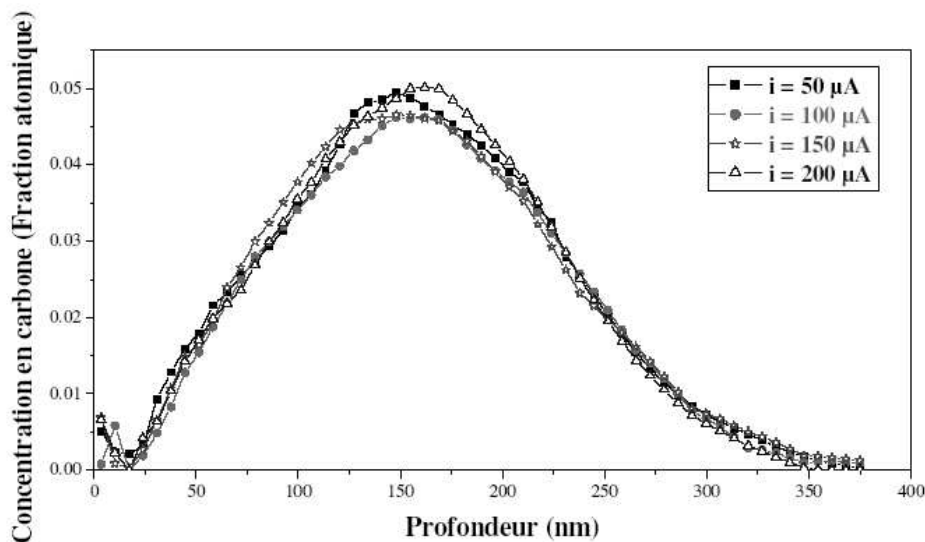


Figure III-45 : Profils en carbone en fonction du flux d'ions ($E = 120 \text{ keV}$, $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et fluence totale = $10^{17} \text{ ions.cm}^{-2}$).

Conclusions sur l'influence du flux d'ions :

- Il n'a pas été constaté de modifications de la taille et de la microstructure des oignons de carbone lorsque nous avons fait varier le flux d'ions.
- Les profils de concentration restent inchangés lorsque l'on augmente le flux d'ions.

III. Conclusions

Nous avons étudié de façon systématique l'influence de la fluence, de la température, de l'énergie et du flux d'ions, d'une part sur la microstructure des oignons de carbone synthétisés par implantation ionique, et d'autre part sur les profils de carbone implanté dans l'argent massif.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux montre que la température et la fluence sont des facteurs dominants pour ce qui est de la forme des profils de concentration en carbone et de la taille et de la microstructure des oignons de carbone. Les profils de concentration présentent un pic de concentration à la surface, ce qui peut être relié à la présence d'une couche de carbone amorphe observée aux faibles fluences.

Pour la première fois, des coupes transverses observées en METHR ont pu être réalisées et nous avons ainsi pu montrer que les oignons de carbone se forment à l'intérieur du substrat d'argent. Ces observations vont nous être utiles pour mieux comprendre la nucléation, et surtout la croissance, des oignons de carbone.

IV. Références bibliographiques

1. R. S. Nelson, *Philos. Mag.*, 1965, Vol. 10, p. 291

CHAPITRE IV :
Discussion générale

Sommaire du Chapitre IV :
Discussion générale

<i>Introduction.....</i>	<i>107</i>
<i>I. Formation des différentes phases de carbone</i>	<i>108</i>
<i>I. 1. Formation de la couche de carbone amorphe</i>	<i>108</i>
<i>I. 2. Nucléation des oignons de carbone.....</i>	<i>113</i>
<i>I. 2. a. Formation de nuclei amorphes.....</i>	<i>113</i>
<i>I. 2. b. Transformation des nucléi amorphes en oignons de carbone</i>	<i>115</i>
<i>i. Effet de l'irradiation</i>	<i>117</i>
<i>ii. Effet catalytique de l'argent sur la graphitisation du carbone</i>	<i>118</i>
<i>I. 3. Formation des nanocapsules</i>	<i>122</i>
<i>I. 4. Conclusions sur la formation des différentes phases de carbone.....</i>	<i>125</i>
<i>II. Croissance des oignons de carbone.....</i>	<i>126</i>
<i>II. 1. Disparition de la couche de carbone amorphe.....</i>	<i>126</i>
<i>II. 2. Mécanismes de croissance des oignons de carbone</i>	<i>129</i>
<i>III. Etude de la structure interne des oignons de carbone</i>	<i>138</i>
<i>IV. Références bibliographiques.....</i>	<i>143</i>

Dans ce chapitre, nous proposerons des mécanismes possibles de formation des différentes microstructures caractérisées lors de nos différentes expériences d'implantation. Signalons que ces mécanismes n'ont jusqu'à présent pas fait l'objet d'une étude détaillée dans la littérature.

Nous avons vu dans le chapitre III que les paramètres d'implantation les plus importants sur l'évolution des différentes phases synthétisées lors de nos expériences sont la fluence et la température. En effet, nous avons pu observer la formation de différentes phases, comme une couche de carbone amorphe à faible fluence et une augmentation de la taille des oignons lorsque l'on augmente la température. Nous n'avons pas observé d'influence de l'énergie et du flux d'ions sur la formation et la microstructure des oignons de carbone synthétisés.

Dans une première partie, nous proposerons une interprétation de la formation de la couche de carbone amorphe présente à faibles fluences (de 10^{16} à 10^{17} ions.cm⁻²). Nous donnerons ensuite un mécanisme possible pour expliquer la formation des oignons de carbone synthétisés par implantation ionique dans le volume des substrats d'argent. Enfin, nous essaierons d'expliquer la formation des nanocapsules.

Dans la deuxième partie, nous discuterons de la disparition de la couche de carbone amorphe à fortes fluences (supérieures à 10^{17} ions.cm⁻²) ainsi que des mécanismes de croissance des oignons de carbone.

Nous terminerons cette discussion par une étude sur la structure interne des oignons de carbone synthétisés par implantation ionique dans des substrats d'argent afin de déterminer si la sphère interne correspond à un C₆₀.

I. Formation des différentes phases de carbone

I. 1. Formation de la couche de carbone amorphe

Les observations par MET réalisées sur les échantillons implantés avec de faibles fluences ($\leq 5.10^{16}$ ions.cm⁻²) mettent en évidence la présence d'une couche mince de carbone amorphe. Malheureusement, ces observations ne nous ont pas permis de situer la position de cette couche de carbone amorphe par rapport aux oignons de carbone. En revanche, les analyses par RNRA nous apportent des informations essentielles pour la compréhension de ce phénomène. En effet, pour les faibles fluences ($\leq 5.10^{16}$ ions.cm⁻²), les profils de concentration présentent un pic de surface bien marqué. Sur la base des résultats obtenus à l'aide de ces deux techniques, nous pouvons donc proposer qu'il se forme une couche mince de carbone amorphe à la surface des substrats au début du processus d'implantation.

Afin d'expliquer la formation de cette couche mince de surface, deux mécanismes peuvent être évoqués :

- **les effets balistiques,**
- **la diffusion thermique.**

Nous proposons un modèle (Cf. Annexe II) développé en collaboration avec L. Praenevicius et J. Nomgaudyte qui permet de suivre l'évolution des profils de concentration en carbone en fonction de la profondeur dans le substrat. Dans les simulations présentées ci-dessous (Cf. Figures IV-1 et IV-2), seuls les effets balistiques sont pris en considération. Il ne s'agit donc pas ici d'une modélisation complète des différents processus mis en jeu dans nos expériences tels que la diffusion thermique, la précipitation sous irradiation du carbone, l'existence de gradient de potentiel chimique..., mais uniquement d'une analyse des effets balistiques qui sont spécifiques de l'implantation ionique. Il faut d'ailleurs remarquer que ceux-ci, s'ils existent bien dans notre cas, ne sont néanmoins pas ceux prépondérants puisque les

cascades de déplacements sont peu denses pour une irradiation de l'argent (matériau lourd) par des ions carbone (atomes légers). Cependant, nous allons voir qu'ils contribuent à la formation d'une couche de carbone en surface.

Les figures IV-1 et IV-2 montrent les résultats obtenus à l'aide de cette modélisation pour analyser respectivement l'influence de la longueur de diffusion de l'argent et de la fluence sur les profils de concentration en carbone.

Sur la figure IV-1, nous pouvons constater que les effets balistiques, et plus particulièrement la pulvérisation préférentielle de l'argent, induisent une très forte augmentation de la concentration en carbone près de la surface dès lors que la longueur de diffusion de l'argent (ℓ_{Ag}) ne prend pas des valeurs trop élevées. Ceci se comprend qualitativement si l'on considère que pour les grandes valeurs de ℓ_{Ag} , les atomes d'argent sont très fortement redistribués vers les lacunes de surface, ce qui compense l'augmentation de la concentration en carbone. Sur la figure IV-2, nous voyons que la concentration en carbone près de la surface augmente progressivement lorsque le temps d'implantation, c'est-à-dire la fluence, croît.

Les effets purement balistiques permettent donc d'expliquer l'augmentation de la concentration en carbone dans les couches de la proche surface. Cependant, comme dit précédemment, ces simulations ne tiennent pas compte de la diffusion thermique des atomes de carbone implantés dans le substrat d'argent. Celle-ci intervient pourtant certainement de façon prépondérante pour expliquer nos observations expérimentales. Nous nous proposons donc d'expliquer ci-dessous qualitativement les effets de cette diffusion sur la formation de la couche mince de carbone de surface.

Dans les premiers stades d'implantation, les simulations de TRIM montrent que le nombre d'atomes de carbone implantés qui s'arrêtent dans une zone proche de la surface est très faible. La concentration en carbone dans cette zone est alors sans doute insuffisante pour provoquer la formation de précipités de carbone stables. Au tout début de l'implantation, les atomes de carbone situés dans cette zone se déplacent donc aléatoirement. Cependant, ceux qui atteignent la surface y précipitent et ne vont plus rediffuser dans le volume étant donné la très faible solubilité du carbone dans l'argent. Il existe alors un gradient de concentration favorable à une diffusion préférentielle du carbone vers la surface.

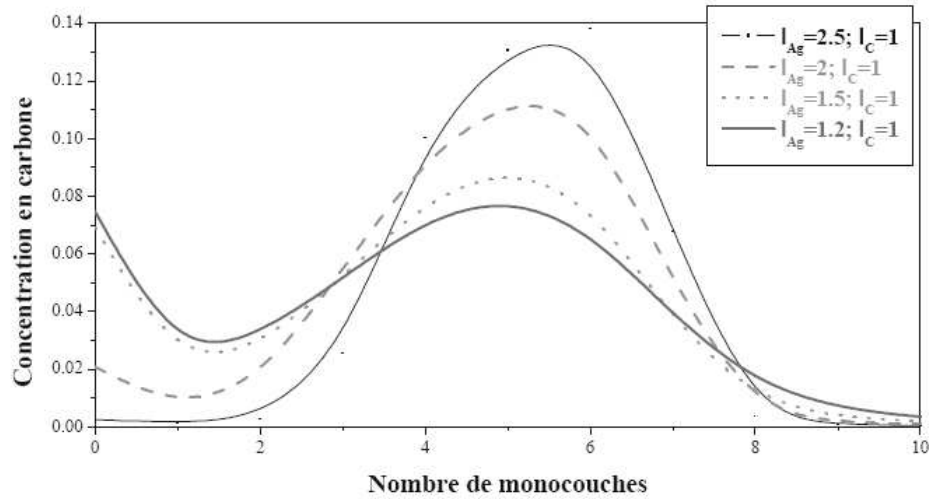


Figure IV-1 : Evolution du profil de concentration en carbone en fonction de la longueur de diffusion de l'argent (ℓ_{Ag}).

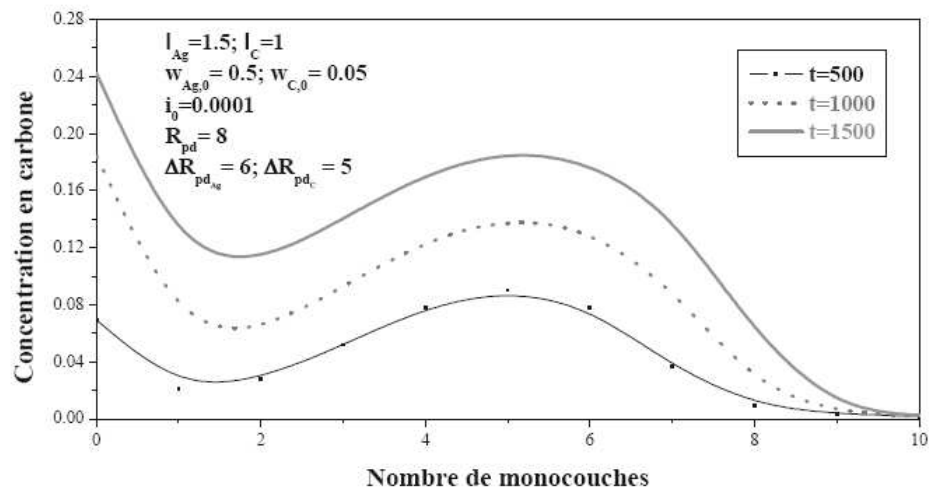


Figure IV-2 : Evolution du profil de concentration en carbone pour différents temps d'implantation (Cf. Annexe II pour la signification des symboles).

De plus, les déplacements atomiques engendrés par les effets de l'irradiation créent une sursaturation en lacunes au sein de l'argent. Ces lacunes diffusent préférentiellement vers la surface sur laquelle elles vont s'annihiler. Nous pouvons alors proposer que les atomes de carbone implantés profitent de ce flux de lacunes pour diffuser préférentiellement vers la surface sur laquelle ils viennent précipiter.

La figure IV-3 résume de manière schématique les principaux effets proposés qui expliqueraient la formation de cette couche mince de surface. Au tout début de l'implantation, les atomes de carbone implantés dans une zone proche de la surface, dont la profondeur caractéristique est notée λ , diffusent préférentiellement vers la surface. D'après les profils de concentration obtenus par RNRA, cette distance serait proche de 20 nm. Au-delà de cette distance caractéristique, le nombre d'atomes de carbone incidents est plus élevé et ils sont supposés précipiter préférentiellement dans le volume. Ils ne participeraient donc pas à la formation de la couche mince de surface. Cette hypothèse est confirmée par nos expériences de double implantation, qui montrent que les atomes implantés au-delà de 20 nm ne sont pas déplacés par l'arrivée de nouveaux atomes de carbone.

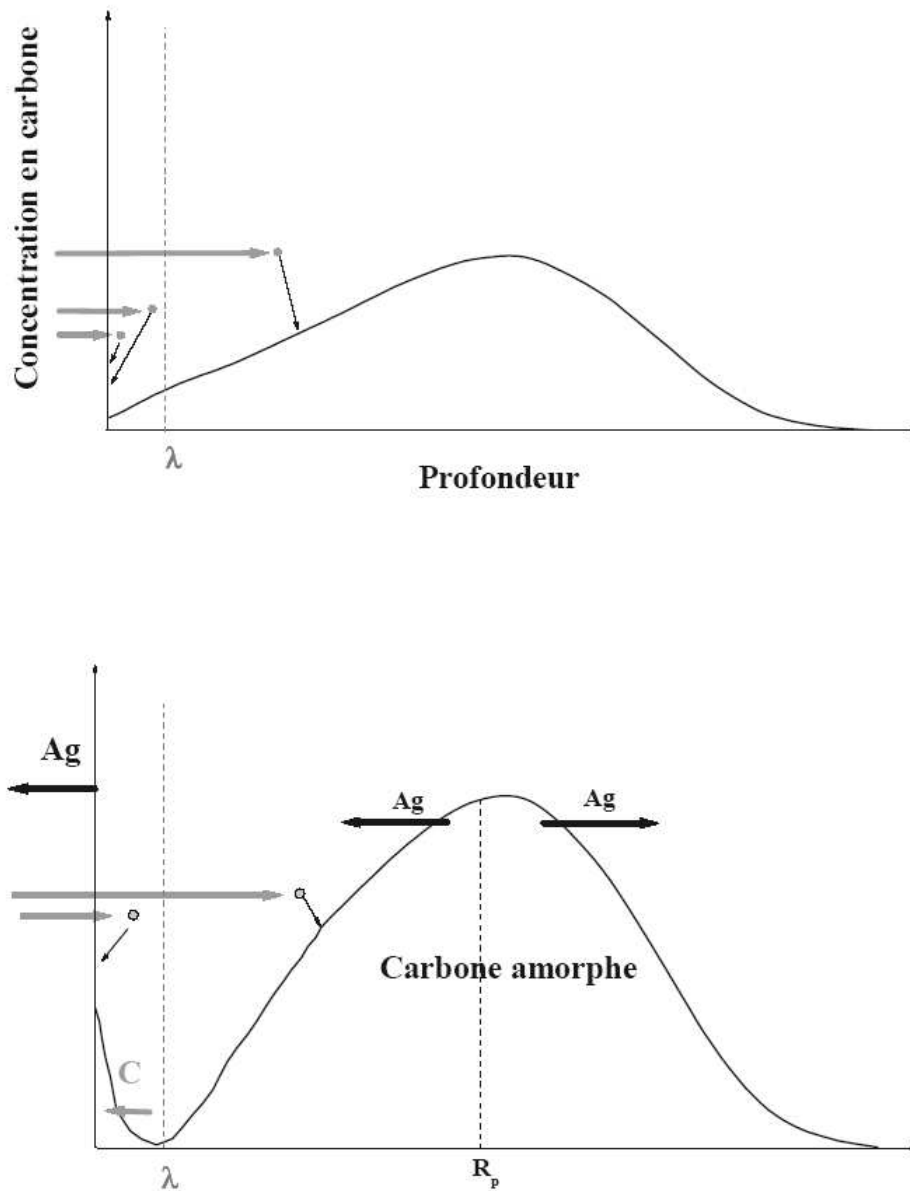


Figure IV-3 : Evolution du profil de concentration en carbone et parcours des ions carbone dans la matrice d'argent après implantation.

I. 2. Nucléation des oignons de carbone

I. 2. a. Formation de nuclei amorphes

Les observations par MET en coupe plane d'échantillons implantés avec une faible fluence mettent en évidence la présence de nanoparticules de carbone, plus ou moins sphériques, de faibles tailles (2-3 nm) et présentant des contrastes du type carbone amorphe. Ces nanoparticules mal cristallisées constituent à notre avis les germes stables qui se transformeront par la suite en oignons de carbone sphériques. Aussi, dans la suite de ce paragraphe consacré à la nucléation des oignons de carbone, nous ne nous attacherons pas à décrire la formation d'une structure en oignons mais plus simplement à proposer des mécanismes susceptibles d'expliquer la formation de nanoparticules de carbone au sein de la matrice d'argent.

Nos résultats montrent sans équivoque que les oignons de carbone se forment dans le volume de la matrice d'argent. La solubilité limite du carbone dans l'argent (inférieure à 2 ppm at)¹ est très vite atteinte dans nos expériences d'implantation et on peut donc s'attendre, classiquement, à une précipitation du carbone sous forme d'embryons instables puis de germes stables dès lors qu'ils ont atteint une taille critique. Puisqu'il n'existe pas de relations d'épitaxie entre le graphite (ou le diamant) et l'argent, les germes qui se forment ne sont pas cohérents avec la matrice et adoptent une forme plus ou moins sphérique qui est celle tendant à minimiser l'énergie.

A ce stade, il est important de noter qu'aucun élément ne nous permet de conclure s'il s'agit d'une nucléation homogène ou hétérogène. On peut en effet proposer que la germination s'effectue de façon homogène, c'est-à-dire avec la même probabilité en tous points de la matrice hôte et que de simples fluctuations locales de concentration suffisent à gouverner la germination. Cependant, une telle nucléation homogène ne se produit qu'exceptionnellement et la germination débute presque toujours sur des hétérogénéités qui abaissent l'enthalpie libre de formation des germes en réduisant, soit l'énergie superficielle, soit l'énergie de déformation, ou encore les deux. Ces hétérogénéités peuvent dans notre cas être des impuretés, des dislocations, des joints de grains ou encore des amas de lacunes créées par l'irradiation.

La précipitation aux joints de grains peut être à notre avis ignorée pour ce qui concerne la nucléation des oignons de carbone. Tout d'abord, d'après nos observations par MET des échantillons implantés à faible fluence, une localisation préférentielle des oignons de carbone, sur les joints de grains n'a jamais été mise en évidence. Ces observations indiquent également que les oignons de carbone n'influeraient que faiblement sur la mobilité des joints de grains lors du processus de croissance cristalline intervenant du fait du maintien à température élevée des échantillons. De plus, comme nous le verrons par la suite, la précipitation du carbone aux joints de grains intervient certes mais elle ne contribue qu'à la formation d'une phase graphitique qui épouse le contour du joint.

Une nucléation préférentielle sur les dislocations est un mécanisme possible dans le cadre d'une nucléation hétérogène. En effet, les atomes d'argent déplacés au cours de l'implantation peuvent contribuer à la formation de nombreuses dislocations sur lesquelles viendront précipiter les atomes de carbone. Ainsi, H. Abe a récemment proposé que la nucléation des oignons de carbone s'effectue sur des dislocations². En fait, les observations in situ réalisées par cet auteur dans le cadre de la formation des oignons de carbone par implantation dans le cuivre ne permettent pas, tout comme nos observations le montrent, de conclure nettement sur ce point. En effet, cet auteur n'observe l'apparition d'oignons de carbone dans le cuivre que lorsque leur taille devient relativement importante (plus de 10 nm) étant donné le faible contraste du carbone par rapport à celui du cuivre. D'après nos observations, les germes stables possèdent une taille inférieure à 3 nm puisque c'est typiquement la taille obtenue dans le cadre de nos implantations à faible fluence. Certes, Abe a pu observer in situ que des oignons de carbone interagissaient avec des dislocations, mais il a également pu montrer que les dislocations s'ancraient sur les oignons de carbone déjà formés. Dans ces conditions, il s'avère impossible de conclure que la nucléation des oignons de carbone se fait sur les dislocations, même si ce mécanisme est tout à fait plausible.

Dans le cadre de la détermination du mécanisme principal régissant la nucléation des oignons de carbone, il serait sans doute intéressant d'étudier le rôle potentiel d'amas de lacunes créées par l'irradiation. On peut en effet proposer que les atomes de carbone puissent préférentiellement précipiter sur de telles hétérogénéités. Des

expériences d'annihilation des positons seraient instructives sur ce point pour déterminer s'il y a formation de cavités. Malheureusement, faute de temps, la réalisation de telles expériences ne s'est pas avérée possible au cours de ce travail. Il faut d'ailleurs noter qu'il n'est pas certain que cela soit faisable car le volume à analyser est vraisemblablement trop faible pour cette technique.

I. 2. b. Transformation des nucléi amorphes en oignons de carbone

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, les premiers agrégats de carbone observables qui se forment dans le volume de l'argent ne présentent pas la structure caractéristique des oignons de carbone. Ceci ne signifie cependant pas que leur structure est très éloignée de celle de ces derniers. En effet, Lulli *et coll.*³, ainsi que Banhart⁴ ont montré que des oignons de carbone possédant de très nombreux défauts n'étaient pas stables et évoluaient progressivement, hors irradiation, en des amas de carbone présentant des contrastes du type amorphe lors des observations par MET. Par ailleurs, nous avons pu observer que les nanoparticules formées par implantation à faible dose (Cf. Figure IV-4) se transformaient en oignons de carbone à l'issue d'un recuit sous vide de quelques heures à 900 °C. On peut comparer cette valeur de température avec celles, supérieures à 1500 °C, normalement requises pour transformer des nanoparticules de diamant ou des noirs de carbone en oignons de carbone. Nous pouvons dans ces conditions penser que les premières nanoparticules formées lors des expériences d'implantation possèdent déjà une structure proche de celle des oignons.

Deux effets conjugués peuvent être considérés afin d'expliquer la transformation de ces nanoparticules en oignons de carbone bien sphériques et possédant peu de défauts :

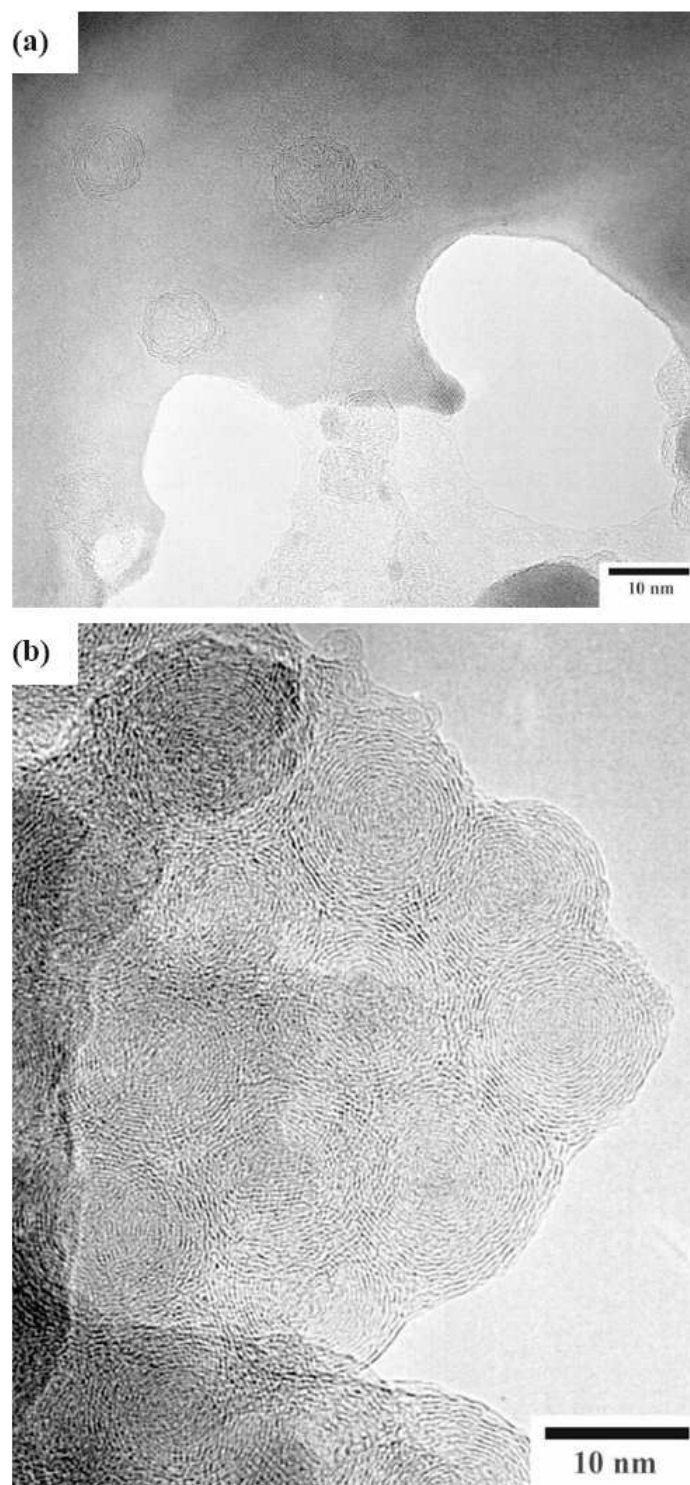


Figure IV-4 : Micrographies de METHR en coupe plane de l'échantillon Ag (10^{16} -600-120) : (a) avant recuit, (b) après recuit de 1 heure sous vide à 900 °C.

- De nombreuses expériences d'irradiation ont montré que les nanoparticules polyédriques, les nanotubes et le carbone amorphe (a-C) avaient tendance à se transformer en oignons (Cf. Chapitre I, Figure I-7),
- L'effet catalytique de l'argent sur la graphitisation a fait l'objet d'une étude détaillée par D. Babonneau⁵ au cours de son travail de thèse.

i. Effet de l'irradiation

Lors des expériences d'irradiation dans un MET permettant la transformation progressive de différentes nanostructures de carbone (fullerènes, nanotubes, carbone amorphe) en oignons de carbone, les effets de l'irradiation sont le moteur principal de la transformation. Dans un MET, dès lors que l'énergie des électrons dépasse la centaine de keV, les chocs élastiques électrons - atomes cibles permettent de déplacer des atomes de carbone. Dans le cadre des expériences réalisées par Ugarte⁶ ou Banhart⁷, les densités de courant électronique utilisées sont de l'ordre de 100 A.cm⁻². On peut alors considérer que le nombre de déplacement par atome et par seconde (dpa.s⁻¹) est de l'ordre de 0,04 dpa.s⁻¹. Pour de telles conditions expérimentales, le temps nécessaire pour parvenir à la transformation des différentes structures en oignons de carbone est de l'ordre de la dizaine de minutes. De plus, les expériences réalisées par Banhart⁸ à haute température (400-700 °C) montrent que le temps d'irradiation nécessaire à l'obtention de cette transformation augmente avec la température car la majorité des défauts créés sont immédiatement recuits. Les atomes de carbone sont donc déplacés plusieurs dizaines de fois au cours de telles expériences, voire près d'une centaine de fois pour les expériences réalisées à haute température. Ces nombreux déplacements des atomes de carbone permettent à ces structures d'évoluer lentement vers la forme la plus stable du carbone : les oignons de carbone.

Les simulations de TRIM permettent d'évaluer le nombre de fois que les atomes de carbone seront déplacés au cours des expériences d'implantation. Ainsi, le nombre de dpa pour les atomes cibles de carbone en fonction de la fluence est approximativement donnée par la formule :

$$\text{dpa} \approx 2.10^{-16} \cdot (\text{fluence}) \quad (\text{IV-1})$$

où la fluence est exprimée en ions.cm⁻².

Au cours de nos observations par MET, nous avons pu caractériser la présence de nanoparticules mal graphitisées après implantation de 10¹⁶ ions.cm⁻² tandis que des oignons de carbone bien formés étaient mis en évidence pour une fluence de 3.10¹⁶ ions.cm⁻². On peut donc considérer que les atomes de carbone présents dans les germes sont déplacés environ 4 fois au cours de cette transformation. Cette valeur du nombre de dpa, si elle est déjà importante, n'en demeure pas moins très en deçà de celles précitées et qui sont nécessaires pour les transformations réalisées à haute température dans le MET. Il convient donc de proposer que si les dpa permettent certainement la transformation progressive des germes stables en oignons de carbone, ils ne constituent peut-être pas à eux seuls un moteur suffisant pour expliquer complètement cette transformation. Aussi, nous proposons ci-dessous que les effets catalytiques de la matrice d'argent sur la graphitisation du carbone peuvent agir de manière complémentaire pour assister cette transformation.

ii. Effet catalytique de l'argent sur la graphitisation du carbone

L'effet catalytique de certains métaux sur la graphitisation du carbone est connu depuis fort longtemps⁹. Parmi les métaux catalysant la formation du graphite et du graphite turbostratique, on trouve notamment le fer, le cobalt et le nickel. Ces métaux sont également connus pour catalyser la formation des fibres de carbone¹⁰⁻¹¹ et depuis moins longtemps celle de nanotubes monofeuillets¹²⁻¹³. Enfin, les travaux de D. Babonneau ont permis de montrer l'effet catalytique du cuivre, du platine et de l'**argent** (Cf. Figure IV-5) sur la graphitisation du carbone. Dans tous les cas, cet effet

catalytique conduit à la formation de plans graphitiques à des températures très inférieures à celles requises pour l'obtention du graphite par simple traitement thermique. De plus, tous ces auteurs observent une orientation préférentielle des plans (0002) du graphite parallèlement à l'interface Métal/Carbone et ceci quelle que soit l'orientation cristallographique du métal.

Le processus proposé pour expliquer la graphitisation du carbone est un mécanisme de dissolution-diffusion-précipitation, mécanisme bien connu dans le cadre de la cristallisation de semi-conducteurs catalysée par un métal (a-Si/Ag¹⁴, a-Ge/Ag¹⁵, a-Si/Al¹⁶...). Afin d'expliquer ce phénomène, des expériences ont été réalisées avec les systèmes a-C/Ni¹⁷, a-C/Pd¹⁸, a-C/Pt¹⁹ ou encore a-C/Co²⁰ et a-C/Cu²¹, en adoptant deux démarches différentes :

- 1) du Ni, du Pd ou du Pt ont été déposés sur une couche de a-C par évaporation thermique sous vide ; des îlots métalliques se forment sur la couche de a-C. Après un long recuit thermique sous vide à 460, 600 et 1000 °C respectivement pour Ni, Pd et Pt, les îlots sont recouverts de carbone graphitique comme le montre la figure IV-5. Nous constatons alors que les plans de base du graphite s'alignent parallèlement à l'interface Ni/C, Pd/C ou Pt/C.
- 2) des tricouches a-C/Co/a-C ou a-C/Cu/a-C ont été élaborées par pulvérisation et observées par METHR en coupe transverse. Placées sur un porte-échantillon chauffant, les tricouches subissent un recuit thermique et les effets sur la microstructure observés in situ. Pour la tricouche a-C/Co/a-C, la couche de Co se fendille à partir de 500 °C et des grains de cobalt commencent à migrer à travers le a-C, laissant derrière eux des zones graphitisées. Dans le cas du cuivre, le résultat est encore plus spectaculaire : le carbone diffuse à travers le cuivre à partir de 300 °C, quittant une zone où le carbone est amorphe, pour venir cristalliser sous forme graphitique sur l'autre interface. Les plans (0002) du graphite sont parallèles à l'interface Cu/C, quelle que soit l'orientation cristallographique du cuivre.

Pour expliquer le processus de graphitisation intervenant au cours des deux types d'expériences décrites ci-dessus, les auteurs se basent sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Le graphite possède une énergie libre inférieure à celle du a-C.

- ✓ La solubilité du carbone dans le métal est plus importante au contact du a-C qu'au contact du graphite.

Pour réduire l'énergie du système, le carbone quitte l'interface M/a-C, diffuse à travers M et précipite sous forme graphitique sur la surface libre de M ou sur l'autre interface M/a-C. Dès lors, un gradient de concentration existe, permettant la diffusion du carbone de la zone amorphe vers la zone cristallisée, sans formation de carbure. L'énergie superficielle du graphite étant minimale pour les plans (0002), une orientation préférentielle de ces plans parallèlement à la surface du métal permet de minimiser l'énergie d'interface.

Les expériences que nous venons de décrire sont relativement différentes des nôtres. Cependant, les conclusions de ces différents auteurs nous permettent de penser que l'effet catalytique d'un métal comme l'argent sur la graphitisation du carbone peut jouer un rôle prépondérant sur la formation et la croissance des oignons de carbone. En effet, les atomes de carbone qui précipitent dans la matrice d'argent auront tendance à former des couches de graphène orientées parallèlement à l'interface Ag/C et ceci quelle que soit l'orientation du grain d'argent. Etant donné la forme sphérique des germes formés, on conçoit alors que les atomes de carbone situés à la périphérie de ces germes tendront spontanément à former une couche de graphène qui épousera la forme de l'interface. Notons qu'une telle orientation préférentielle peut déjà exister lors de la formation des germes stables la structure serait alors très proche de celle des oignons. Ceci expliquerait le faible nombre de déplacement nécessaire pour parvenir à la transformation des premiers germes en oignons de carbone stables présentant peu de défauts.

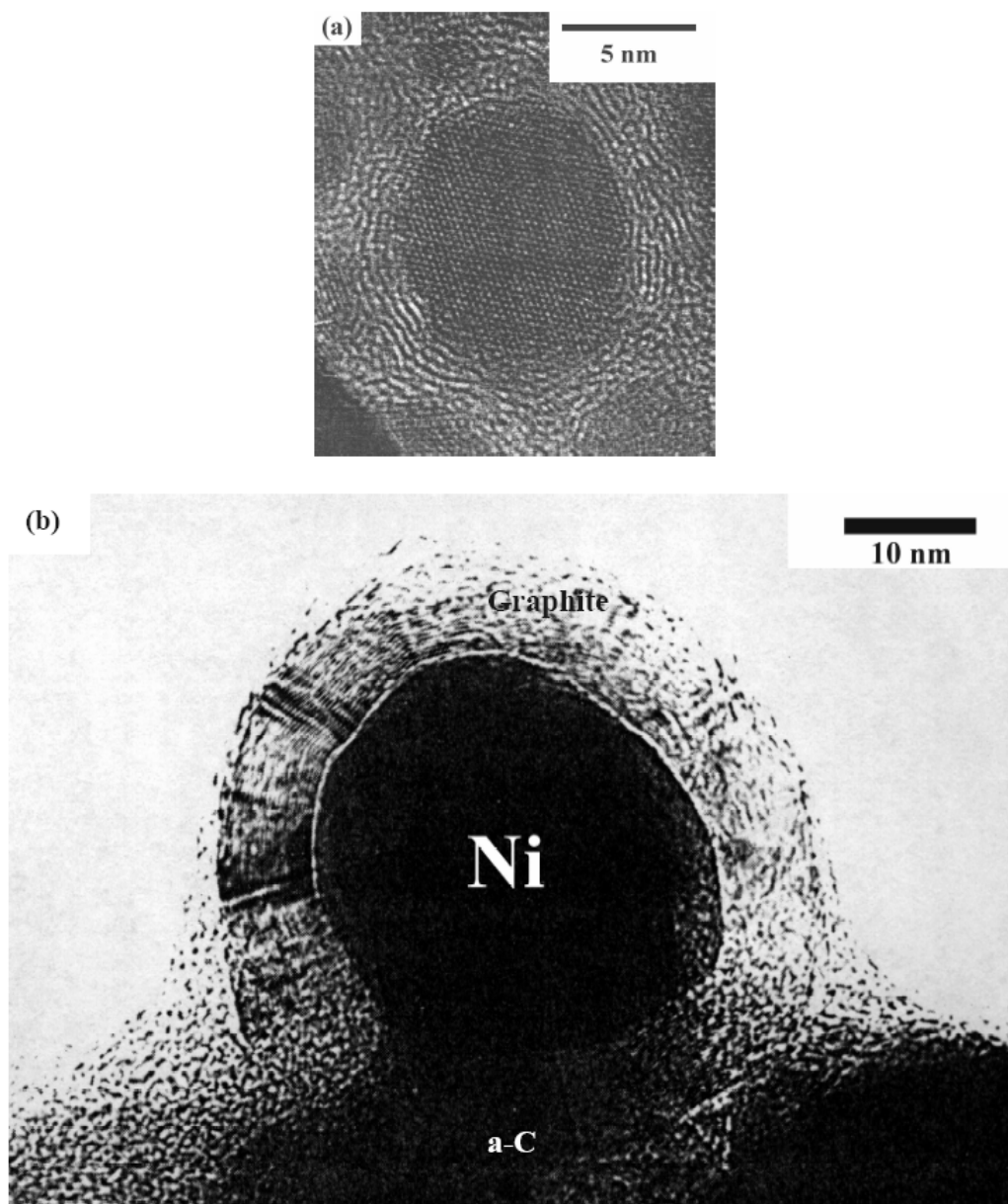


Figure IV-5 : (a) Micrographie de METHR d'un co-dépôt Ag-C assisté par un faisceau d'ions Ar^+ de 120 keV⁵.

(b) Micrographie de METHR en vue transverse¹⁷ d'un îlot de Ni déposé sur une couche de carbone amorphe. Après recuit thermique une couche de graphite se forme sur la surface de l'îlot Ni.

I. 3. Formation des nanocapsules

Lors de nos observations par MET, nous avons pu mettre en évidence la présence de nanocapsules constituées de quelques couches de graphène dont le cœur est vide ou rempli par une cristallite métallique. Ces nanocapsules existent en plus ou moins grande quantité quelle que soit la fluence. Nous nous proposons d'expliquer leur formation en nous appuyant sur les travaux de Abe *et coll.*²² qui ont pu mettre en évidence la formation de nanocapsules in situ pendant l'implantation d'ions carbone dans des substrats polycristallins de cuivre portés à haute température ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ces auteurs fondent leur interprétation sur une précipitation de couches graphitiques aux joints de grains de la matrice de cuivre conduisant à l'encapsulation de grains nanométriques de cuivre. De plus, Abe a pu mettre en évidence que le carbone précipitait tout d'abord aux joints de grains puis que des oignons se formaient au cœur des grains. Ce résultat n'apparaît guère surprenant puisque le joint de grain constitue en règle générale un site préférentiel pour la précipitation. Comme nous l'avons vu plus haut dans le cadre de l'étude de l'effet catalytique de l'argent (ou du cuivre) sur la graphitisation du carbone, cette précipitation conduit à la formation de couches graphitiques orientées parallèlement à la surface du grain. On comprend alors facilement que ce type de précipitation conduit à l'encapsulation du grain dans des couches graphitiques. En fait, le résultat très surprenant observé par ces auteurs est le suivant : les atomes de cuivre piégés dans cette enveloppe de carbone diffusent hors du grain laissant libre le cœur de la nanocapsule.

Ce dernier phénomène a déjà été décrit à plusieurs reprises par Banhart *et coll.*²³⁻²⁴ qui ont pu observer in situ la migration de métal hors d'une matrice graphitique (Cf. Figure IV-6). Ces expériences ont montré la perméabilité des couches de graphène aux atomes métalliques. Ce phénomène s'expliquerait par le gradient de pression qui s'exerce à l'intérieur de ces nanoparticules. Leurs observations sous irradiation montrent que les atomes traversent les couches de graphène qui contiennent des défauts tels que des pentagones. Trois aspects sont à considérer pour expliquer cette perméabilité des couches de graphène au passage des atomes métalliques

encapsulés dans une matrice graphitique. Quand les atomes de carbone sont déplacés de leur position dans les couches, la barrière énergétique pour la diffusion des atomes métalliques est abaissée. De plus, l'irradiation créant des défauts tels que des lacunes, les atomes métalliques peuvent occuper provisoirement ces sites vacants sur les couches de graphène et de proche en proche traverser les couches. La diffusion sous irradiation joue un rôle important, même pour les transferts d'énergie sous le seuil de déplacement, et elle joue le même rôle que la diffusion thermique à haute température. La rupture des liaisons C-C, qui a lieu principalement à basse énergie (en dessous du seuil) par le biais d'effets purement électroniques, faciliterait le transport d'atomes métalliques à travers les couches.

Les résultats obtenus par Abe montrent que l'utilisation de substrats de cuivre (ou d'argent) possédant des tailles de grains nanométriques est à proscrire pour la synthèse des oignons de carbone. Par contre, l'utilisation volontaire de tels substrats pourrait conduire à la synthèse de quantités macroscopiques de telles nanocapsules.

La précipitation du carbone aux joints de grains permettrait donc d'expliquer la formation de nanocapsules dès lors que la taille des grains d'argent est très faible. Ce type de précipitation intervient également le long des grains d'argent qui présentent de plus grandes dimensions. Aussi, l'observation d'une composante de carbone amorphe lors des observations par MET peut provenir de la présence d'une couche mince de surface mais surtout de la fine couche résultant de la précipitation du carbone sur les joints de grains. Sur la figure IV-7, nous pouvons ainsi observer des feuillets graphitiques mal formés qui correspondraient au carbone présent aux joints de grains avant le polissage électrolytique.

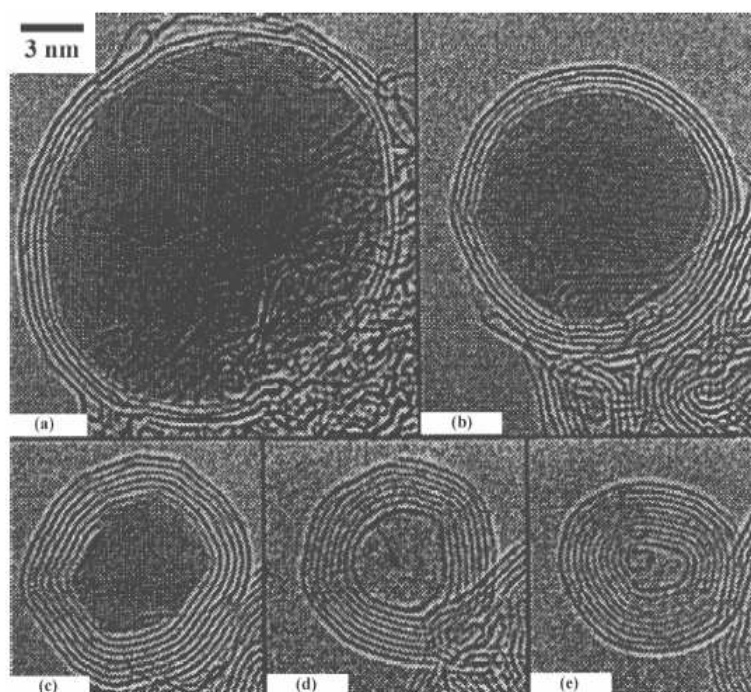


Figure IV-6 : Micrographies de METHR montrant la migration d'un nanocrystal de cobalt hors d'une cage graphitique sous un faisceau d'électrons à différents temps d'irradiation²⁰ : (a) $t = 0$, (b) $t = 38$ min, (c) $t = 53$ min, (d) $t = 66$ min, (e) $t = 91$ min.

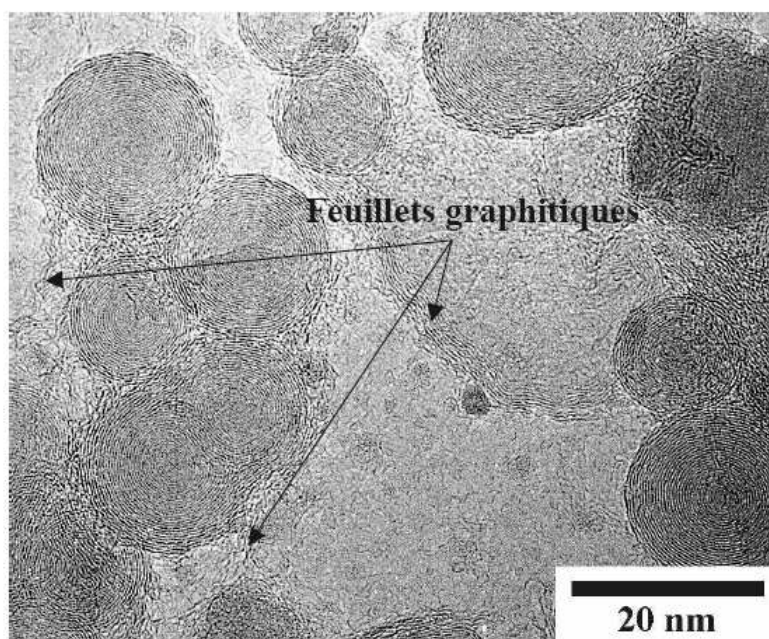


Figure IV-7 : Micrographie de METHR montrant quelques feuillets graphitiques mal formés.

I. 4. Conclusions sur la formation des différentes phases de carbone

La figure IV-8 rappelle de manière schématique les différents mécanismes qui ont été proposés dans cette première partie de la discussion pour expliquer la formation des différentes phases de carbone observées après l'implantation. Succinctement, la formation des différentes phases est attribuable à la précipitation du carbone :

- en surface : formation d'une couche mince amorphe,
- en volume : formation de germes stables puis d'oignons,
- sur les joints de grains : formation de nanocapsules.

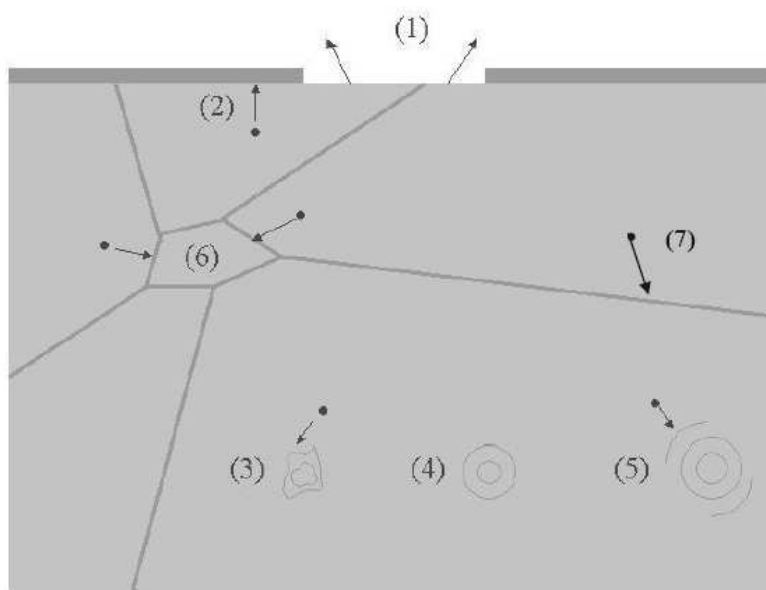


Figure IV-8 : Représentation schématique de la formation des différentes phases de carbone : (1) Pulvérisation préférentielle de l'argent, (2) Diffusion et précipitation du carbone à la surface, (3) Formation d'un germe stable, (4) Transformation du germe en oignon, (5) Précipitation du carbone permettant la croissance de l'oignon, (6) Précipitation du carbone aux joints de grains assurant la formation de nanocapsules pour les grains d'argent nanométriques, (7) Précipitation du carbone sur les joints de grains formant une couche de carbone amorphe ou mal graphitisé.

II. Croissance des oignons de carbone

II. 1. Disparition de la couche de carbone amorphe

La formation de la couche mince de carbone de surface a été précédemment attribuée à la diffusion puis à la précipitation des atomes de carbone implantés, vers la surface. On pouvait, dans ces conditions, s'attendre à une croissance continue de cette composante de surface au fur et à mesure que la dose implantée augmente. Cependant, nos observations par MET montrent que la couche de carbone amorphe est moins présente pour les fortes fluences. De plus, les profils de concentration obtenus par RNRA montrent également que l'intensité du pic de surface diminue puisque ce pic disparaît dès lors que la fluence dépasse une valeur de 10^{17} ions.cm⁻². Afin d'expliquer ce phénomène, nous proposons un mécanisme faisant intervenir deux processus concomitants.

Les courbes de RNRA obtenues pour des échantillons implantés avec du ¹³C puis du ¹²C montrent tout d'abord que les premiers atomes implantés ayant diffusé vers la surface sont pulvérisés, puisque l'intensité du pic de surface diminue après l'implantation en ¹²C. Toutefois, ce phénomène de pulvérisation ne peut pas expliquer à lui seul la disparition de cette couche. En effet, si les atomes implantés dans la zone de la proche surface (sur une distance inférieure à λ) continuaient de diffuser et de précipiter sur la surface comme dans les premiers stades de l'implantation, on s'attendrait à une augmentation de la concentration près de la surface. Or, les observations par MET en coupe transverse d'échantillons implantés avec des fluences élevées ($> 5.10^{16}$ ions.cm⁻²) révèlent que la zone de la proche surface ne contient que quelques oignons de carbone. De plus, ceux-ci ont un diamètre relativement important. Enfin, les observations effectuées par AFM montrent que des oignons de carbone commencent à émerger à la surface pour ces fluences. On peut tout d'abord proposer qu'en raison de la pulvérisation préférentielle de l'argent, des oignons de carbone formés dans le volume au début de l'implantation se rapprochent progressivement de

la surface puisque celle-ci recule en quelque sorte. De plus, les densités de courant utilisées dans nos expériences d'implantation sont relativement élevées ce qui contribue certainement à élever la température du substrat et à favoriser une évaporation de l'argent. Notons que Abe *et coll.*²⁵ ont montré qu'un tel phénomène expliquait l'émergence en surface des oignons de carbone synthétisés dans le cuivre. Comme dans le cas des nanocapsules vides, des atomes d'argent peuvent diffuser à travers la couche mince de carbone de surface et s'évaporer. L'apparition d'oignons de carbone dans la zone de la proche surface peut également intervenir suite à l'apparition de fluctuations locales de concentration qui autorisent la formation de quelques germes stables qui se transforment en oignons de carbone. La figure IV-9 illustre de manière schématique l'évolution de la microstructure et du profil de concentration près de la surface. La zone d'épaisseur λ qui était vierge de la présence d'oignons de carbone en possède maintenant quelques-uns. On peut alors envisager qu'un atome de carbone implanté dans cette zone précipite encore sur la surface ou au contraire sur les oignons. La disparition progressive du pic de concentration en surface nous amène à proposer que le deuxième type de précipitation est prépondérant. Ceci signifierait donc qu'il y a diffusion préférentielle vers les oignons de carbone plutôt que vers la surface. Le phénomène à l'origine de cette diffusion préférentielle reste à ce jour sujet à discussion. Les contraintes régnant dans la matrice d'argent, autour des oignons de carbone pourraient être à l'origine de cette diffusion préférentielle. Remarquons aussi que cette diffusion préférentielle du carbone vers les oignons peut également intervenir dans le volume et favoriser la précipitation du carbone sur les oignons déjà existants plutôt que sur les joints de grains.

Il existerait donc autour d'un oignon de carbone une zone d'épaisseur δ au sein de laquelle tout atome de carbone implanté diffuserait préférentiellement vers celui-ci. Dès lors que les oignons se rapprochent de la surface, tous les atomes de carbone précipiteraient donc sur les oignons.

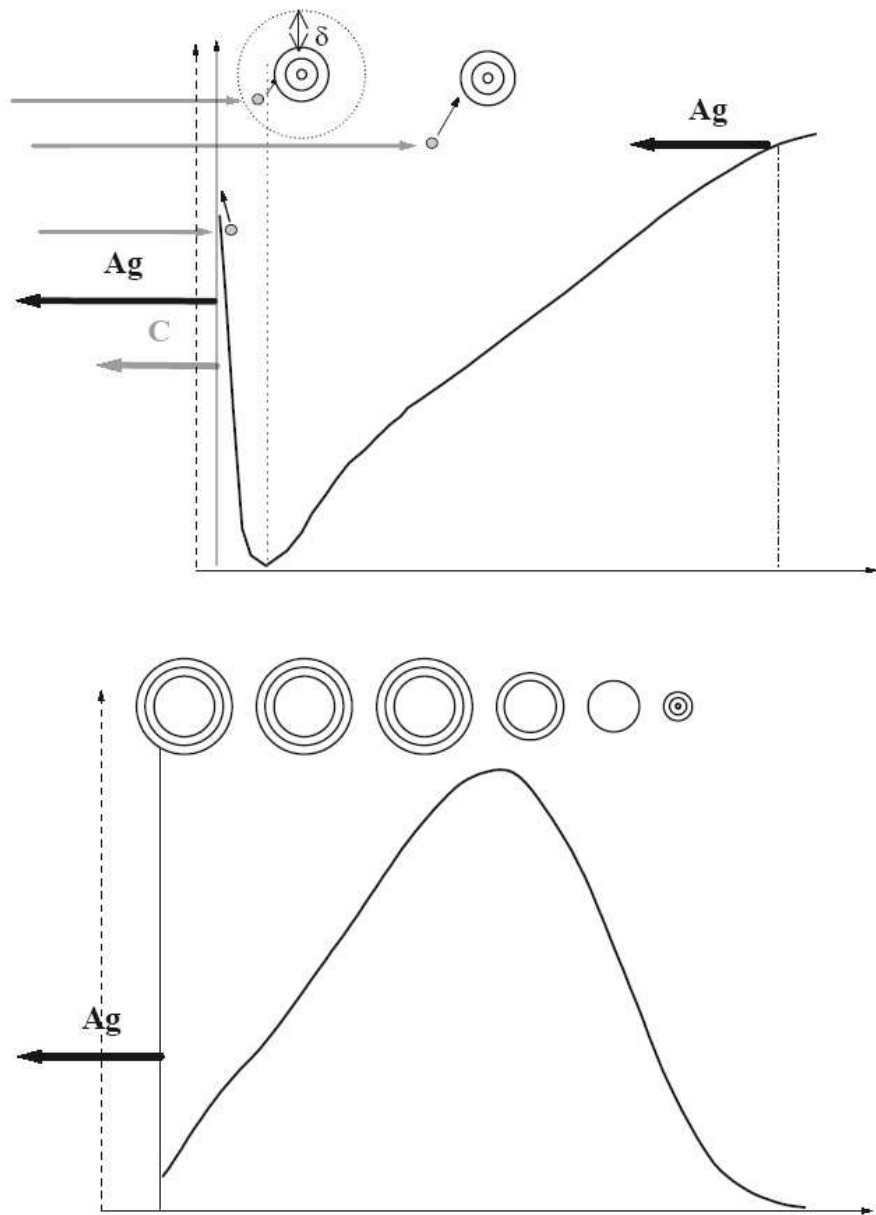


Figure IV-9 : Disparition de la couche de carbone amorphe et croissance des oignons de carbone.

II. 2. Mécanismes de croissance des oignons de carbone

Nos observations par MET montrent que lorsque l'on augmente le nombre d'atomes de carbone implantés, la taille des oignons augmente sensiblement. Plusieurs mécanismes peuvent être proposés pour expliquer la croissance des oignons de carbone. Tout d'abord, les oignons de carbone formés dans le volume peuvent simplement croître en raison de l'apport des nouveaux atomes de carbone implantés venant y précipiter. On peut alors supposer que le phénomène de nucléation de nouveaux oignons n'existe plus. Expérimentalement, nous n'avons pas pu caractériser la présence de nanoparticules de très faible taille (< 3 nm) dès lors que la fluence dépassait 3.10^{16} ions.cm⁻² (dû au faible contraste entre le carbone et l'argent). Dans ces conditions, nous pouvons effectivement penser que la nucléation cesse au-delà d'une certaine concentration critique dont la valeur reste à définir. Ceci s'explique simplement si l'on considère que les oignons de carbone déjà formés constituent des puits préférentiels de précipitation pour les nouveaux atomes implantés.

Par ailleurs, plusieurs mécanismes peuvent venir modifier les lois de croissance particulièrement simples qui seraient obtenues en ne considérant que le mécanisme de croissance évoqué ci-dessus. Tout d'abord, des phénomènes du type mûrissement d'Oswald ou de migration-coalescence qui sont, par exemple, proposés pour décrire la cinétique de croissance des bulles formées par implantation de gaz rares dans des métaux ou semi-conducteurs, peuvent également intervenir²⁶. On assisterait à un grossissement préférentiel des oignons de carbone les plus gros au détriment de ceux plus petits qui se dissolvent dans la matrice d'argent. Ce mécanisme nous paraît peu vraisemblable dans le cas présent, étant donné la très faible solubilité du carbone dans l'argent ce qui contribue à rendre très stable un germe dès lors qu'une taille critique est atteinte. Par contre, un autre mécanisme intervient certainement et peut modifier les lois de croissance des oignons de carbone. Il peut être décrit de la manière suivante : lorsque deux oignons de carbone se forment suffisamment près l'un de l'autre, leurs couches externes vont rentrer en contact au cours de leur croissance. Dans ce cas, les atomes de carbone incidents qui précipitent sur les oignons de carbone déjà formés vont contribuer à la formation de nouvelles couches de graphène continues

qui entourent les deux oignons de carbone. Il s'ensuit la formation d'un oignon unique à deux cœurs (Cf. Figure IV-10) qui possède typiquement une forme de cacahuète si les deux oignons en contact possèdent des rayons proches. Des formes moins symétriques peuvent être observées dès lors qu'un des deux oignons possèdent une taille plus faible comme cela est montré sur la figure IV-11. Notons d'ailleurs que ce type d'observation confirme qu'un phénomène du type mûrissement d'Oswald ne semble pas intervenir dans notre cas puisque l'oignon de plus faible dimension ne s'est pas dissous au profit de l'oignon de carbone plus gros. Cependant l'observation de structures possédant plusieurs cœurs n'est pas courante au cours de la caractérisation par MET de nos échantillons et on peut donc s'attendre à ce que ce phénomène ne modifie que faiblement les lois de croissance des oignons de carbone.

D'après nos observations par MET, nous proposons donc que la croissance des oignons de carbone s'effectue principalement par la précipitation des nouveaux atomes de carbone implantés sur les oignons déjà formés.

Afin de valider cette proposition, nous nous attachons à suivre l'évolution de la distance moyenne inter-agrégats en fonction de la profondeur sur la base d'un modèle simple. Dans le cas où la croissance s'effectue par simple précipitation des atomes de carbone sur les oignons déjà formés, on peut en effet s'attendre à ce que cette distance demeure constante au cours de l'implantation. Cette distance inter-oignons peut être évaluée à partir de la connaissance du diamètre des oignons déduit des observations par MET en coupe transverse et de la concentration en carbone obtenue par RNRA.

A une profondeur x dans le substrat (l'origine $x = 0$ étant prise à la surface), la concentration en carbone $c(x)$ peut s'exprimer par :

$$c(x) = \frac{n_c(x)}{n_{Ag}(x) + n_c(x)} \quad (IV-2)$$

où $n_{Ag}(x)$ et $n_c(x)$ sont respectivement le nombre d'atomes d'argent et de carbone par unité de volume (cm^{-3}) à la profondeur x .

Dans un modèle simplifié, on peut supposer que les oignons forment un réseau du type cubique (cubique simple (cs), cubique centré (cc) ou cubique à faces centrées (cfc)) et sont placés dans des cubes d'argent de côté a . La distance entre les centres des oignons sera égale à $d_{cs} = a$ dans un réseau cubique simple, à $d_{cc} = a / \sqrt{2}$ dans un

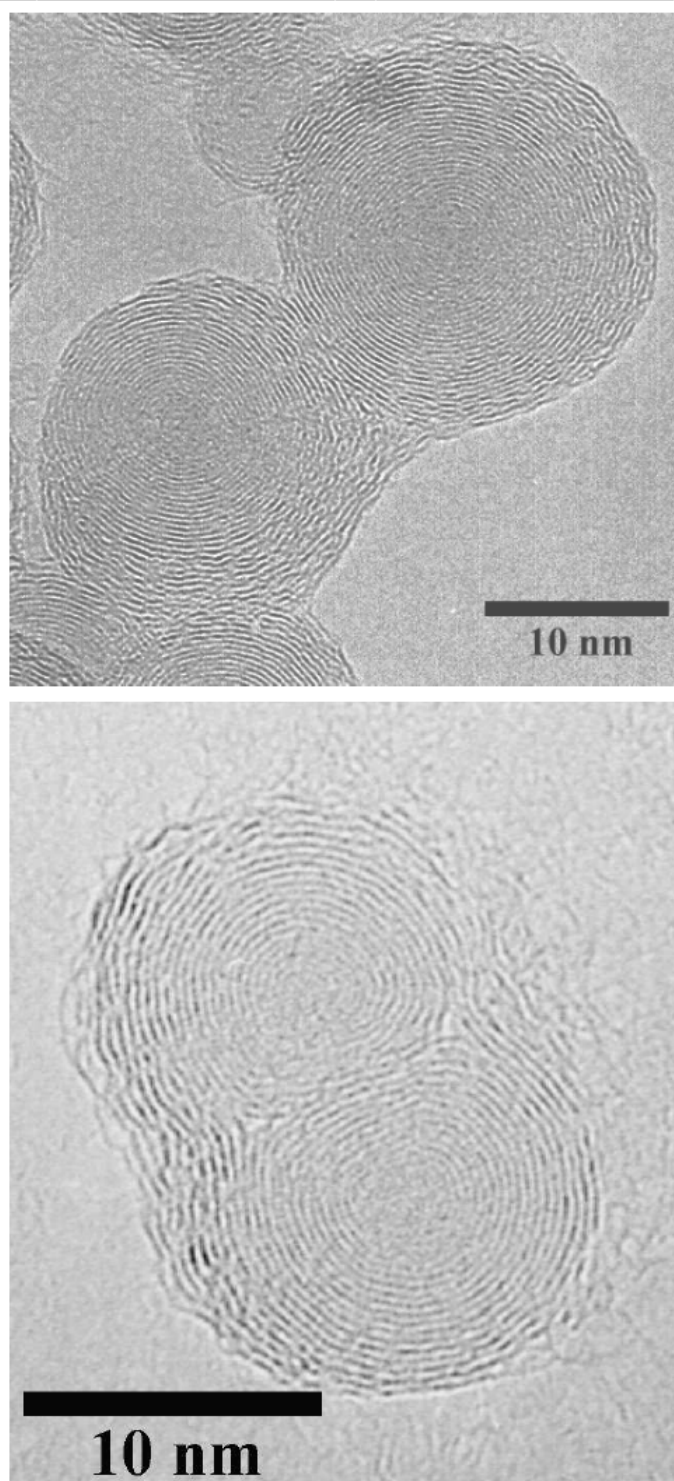


Figure IV-10 : Micrographies de METHR d'oignons de carbone présentant des couches de graphène en commun.

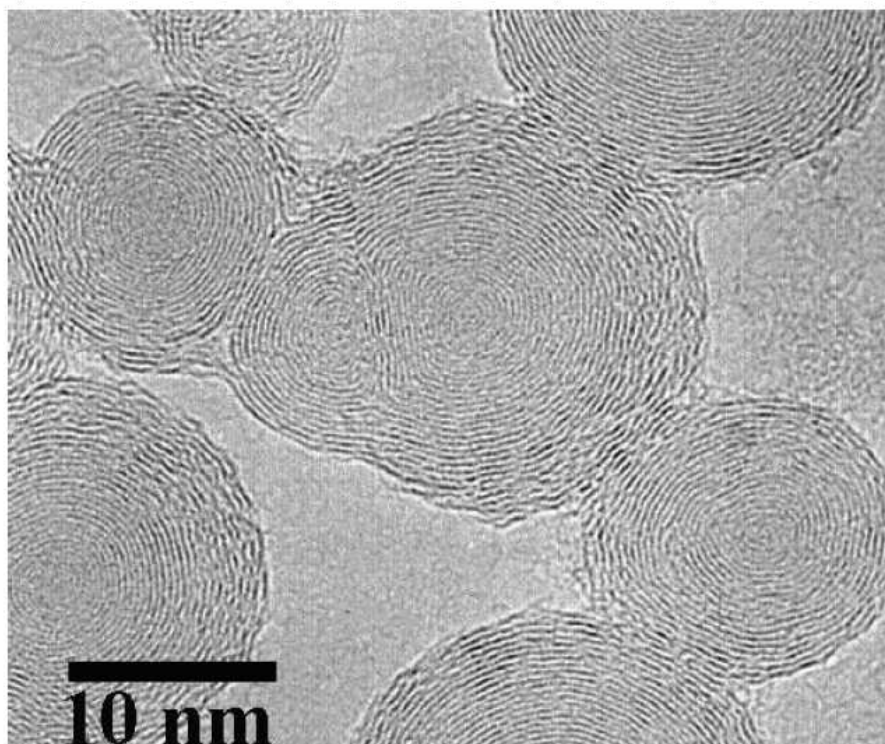


Figure IV-11 : Micrographie de METHR présentant une coalescence d'oignons de carbone.

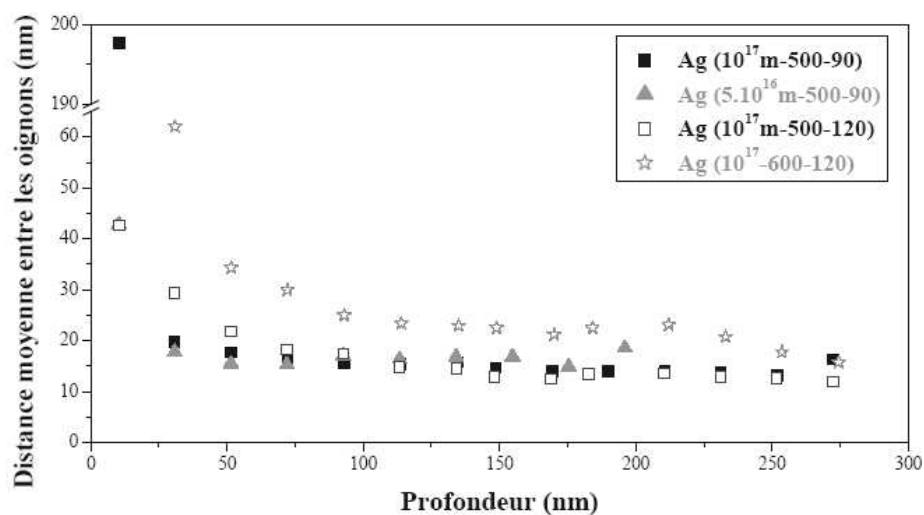


Figure IV-12 : Distance inter-oignons en fonction de la fluence, de l'énergie et de la température.

réseau cubique centré et à $d_{cfc} = a\sqrt{3}/2$ dans un réseau cubique à faces centrées.

Un oignon de carbone à une profondeur x possédant un rayon $R(x)$ contient un nombre d'atomes de carbone égal à :

$$n_c(x) = n \frac{4\pi R(x)^3}{3} \frac{\rho_c}{m_c} \quad (\text{IV-3})$$

où : ρ_c est la masse volumique d'un oignon de carbone ici assimilée à la masse volumique du graphite (2.2 g.cm^{-3}),

m_c est la masse d'un atome de carbone (2.10^{-23} g),

n est le nombre d'oignons de carbone dans un cube d'argent ($n=1, 2$ ou 4 respectivement pour des arrangements (cs), (cc) ou (cfc)).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, la taille des oignons de carbone évolue avec la profondeur, mais à une profondeur donnée la distribution en taille est très étroite. Aussi, dans la suite du raisonnement, la valeur du rayon des oignons de carbone à une profondeur donnée, $R(x)$, sera confondue avec sa valeur moyenne.

A une profondeur x , le nombre d'atomes d'argent compris dans un cube d'arête $a(x)$ s'écrit :

$$n_{Ag}(x) = \frac{\rho_{Ag}}{m_{Ag}} \left(a(x)^3 - n \frac{4}{3} \pi R(x)^3 \right) \quad (\text{IV-4})$$

où ρ_{Ag} est la masse volumique de l'argent (g.cm^{-3}),

m_{Ag} est la masse d'atomes d'argent (g.atome^{-1}).

La concentration en carbone devient donc :

$$c(x) = \frac{n \frac{4}{3} \pi \rho_c R(x)^3}{\left(\frac{n 4 \pi \rho_c R(x)^3}{3 m_c} \right) + \left(\frac{\rho_{Ag} (a(x)^3 - n 4 / 3 \pi R(x)^3)}{m_{Ag}} \right)} \quad (\text{IV-5})$$

La distance entre les oignons est donc une fonction dépendant de la concentration en carbone. L'équation (IV-5) peut s'écrire :

$$a(x)^3 = n \frac{4\pi R(x)^3}{3} \left(1 + \left(\frac{1}{c(x)} - 1 \right) \left(\frac{m_{Ag} \rho_c}{m_c \rho_{Ag}} \right) \right) \quad (IV-6)$$

La valeur du rapport $\left(\frac{m_{Ag} \rho_c}{m_c \rho_{Ag}} \right)$ étant très proche de 2, on obtient l'équation

simplifiée :

$$a(x)^3 = n \frac{4\pi R(x)^3}{3} \left(\frac{2}{c(x)} - 1 \right) \quad (IV-7)$$

et dans le cas des faibles concentrations, on aboutit à la relation approchée :

$$a(x)^3 = \frac{8n\pi R(x)^3}{3c(x)} \quad (IV-8)$$

A l'aide de l'équation (IV-6), nous avons pu tracer l'évolution de la distance entre les oignons de carbone en fonction de la profondeur pour les différents échantillons sur lesquels des observations en coupes transverses ont pu être réalisées. Sur la figure IV-12, qui présente les résultats obtenus dans le cas d'un réseau cubique simple, nous constatons que la distance entre les oignons est constante à partir d'environ 50 nm ou 80 nm pour des énergies d'implantation respectivement de 90 et 120 keV et qu'elle est de l'ordre de 15 nm à 500 °C quelles que soient la fluence et l'énergie.

Lorsque la température croît, cette distance augmente légèrement et est comprise entre 20 et 25 nm loin de la surface. Dans tous les cas, la distance augmente très fortement (jusqu'à 200 nm à 500 °C) dans les 50 premiers nanomètres.

Le fait que la distance entre les agrégats de carbone demeure constante au-delà d'une profondeur proche de 80 nm confirme les propositions faites au début de ce paragraphe pour les plus grandes profondeurs. Dans le volume du substrat d'argent, loin de la surface, la croissance des oignons de carbone s'effectuerait principalement par un mécanisme de précipitation des nouveaux atomes implantés sur les oignons déjà formés tandis que la formation de nouveaux germes stables, la coalescence ou la formation d'oignons à plusieurs cœurs, demeurent des phénomènes marginaux.

Dans le volume du substrat, nous pouvons donc considérer qu'il existe une concentration critique C_0 pour laquelle des germes stables de rayon R_0 se sont formés et vont par la suite croître. A partir de l'équation (IV-7), on obtient facilement la relation :

$$R(x)^3 = R_0^3 \left(\frac{2-C_0}{C_0} \right) \left(\frac{C(x)}{2-C(x)} \right) \quad (\text{IV-9})$$

soit dans le cas des faibles concentrations : $R(x)^3 = \frac{R_0^3}{C_0} c(x)$ (IV-10)

Sur la figure IV-13, nous avons représenté l'évolution de $\ln(R(x))$ en fonction de $\ln[c(x)/(2-c(x))]$. Comme pouvaient le laisser préfigurer les résultats obtenus pour la distance inter-agrégats, ce tracé permet d'obtenir une droite de pente proche de 1/3 dès lors que la profondeur est supérieure à 80 nm. De nouveau, les points proches de la surface s'écartent de cette droite, nous allons maintenant revenir sur l'origine de ce phénomène.

Dans un premier temps, le fait que la surface constitue un puits préférentiel pour la précipitation des atomes de carbone proches de la surface contribue à expliquer nos résultats. En effet, la majorité des atomes de carbone implantés près de la surface diffusent vers cette dernière et seuls quelques oignons de carbone arrivent à se former dans cette zone suite à des fluctuations locales de concentration. Le nombre de germes stables par unité de volume est alors beaucoup plus faible que dans le volume du substrat. Si l'on considère de plus, comme nous l'avons proposé pour expliquer l'absence de croissance de la couche mince de carbone amorphe de surface, que les atomes de carbone diffusent préférentiellement vers ces quelques oignons, ces derniers vont croître rapidement.

Par ailleurs, les effets balistiques peuvent également être pris en considération pour expliquer l'augmentation de la distance entre les agrégats dans une zone moins proche de la surface. La figure IV-14 donne le profil des déplacements par atome (dpa) de carbone créés lors d'une implantation d'ions carbone de 120 keV dans une matrice d'argent possédant 5% de carbone. Ce profil ne coïncide pas avec le profil de concentration des atomes implantés. Ces derniers, présents dans les précipités qui se forment à une profondeur comprise entre 30 et 100 nm, subissent donc de nombreux

déplacements, ce qui contribuerait à augmenter l'instabilité de ces germes. Ce mélange induit par l'irradiation peut alors avoir pour conséquence d'accroître le rayon critique au-delà duquel le germe devient stable. Il en résulte également une augmentation de la distance entre les agrégats si la concentration critique demeure constante.

Ces effets de mélange sous irradiation peuvent être comparés à ceux résultant lors d'une augmentation de température. En effet, nous avons observé que la taille moyenne des oignons de carbone augmente avec la température. Dans ces conditions, la distance entre les agrégats augmente comme nous l'avons vu sur la figure IV-12. De nouveau ceci s'explique simplement en se rappelant que la taille critique des germes augmente avec la température. Cette corrélation entre les effets balistiques et ceux de la température a été développée théoriquement par Martin et coll.²⁷. Ces auteurs ont défini une température effective qui traduit les effets balistiques. L'échantillon se trouve à une température effective définie par la relation (IV-11) et qui correspond à une température corrigée par les effets balistiques. Cette température effective est définie par :

$$T^* = T \left(1 + \frac{D_{Bal}}{D_{Chim}} \right) \quad (IV-11)$$

où D_{Bal} est le coefficient de diffusion gouverné par le régime balistique,

et D_{Chim} est le coefficient de diffusion gouverné par le régime thermique.

La température effective étant supérieure à la température imposée à l'échantillon, la diffusion est donc accélérée dans cette zone.

En résumé, les points essentiels à retenir de cette discussion sont :

- Une précipitation hétérogène du carbone sur les puits que sont la surface, les joints de grains (composante amorphe) et les agrégats nanométriques dès lors que les fluctuations locales de concentration atteignent une valeur critique permettant de les stabiliser.
- Ces germes stables sont des **puits préférentiels** pour tout nouvel atome de carbone implanté qui participe ainsi à la **croissance** des oignons.

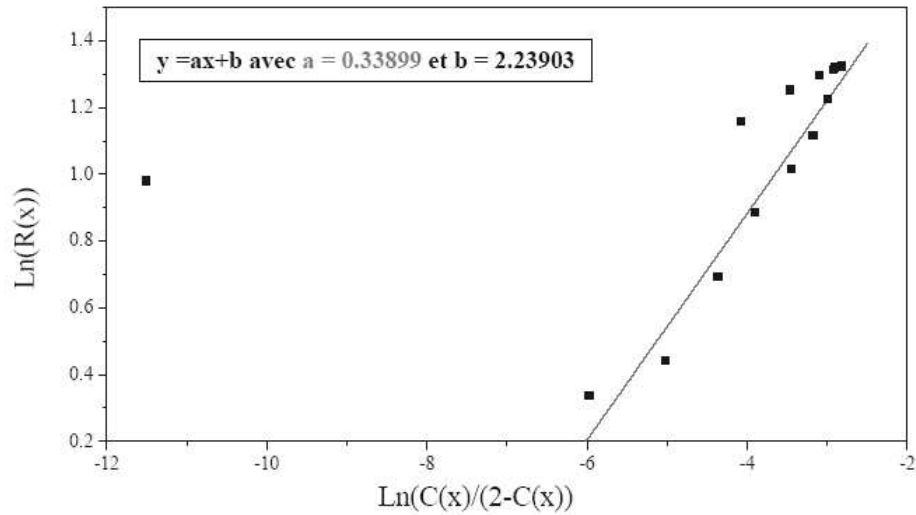


Figure IV-13 : $\ln(R(x))$ en fonction de $\ln[C(x)/(2-C(x))]$ pour l'échantillon Ag ($10^{17} \text{ m-500-120}$).

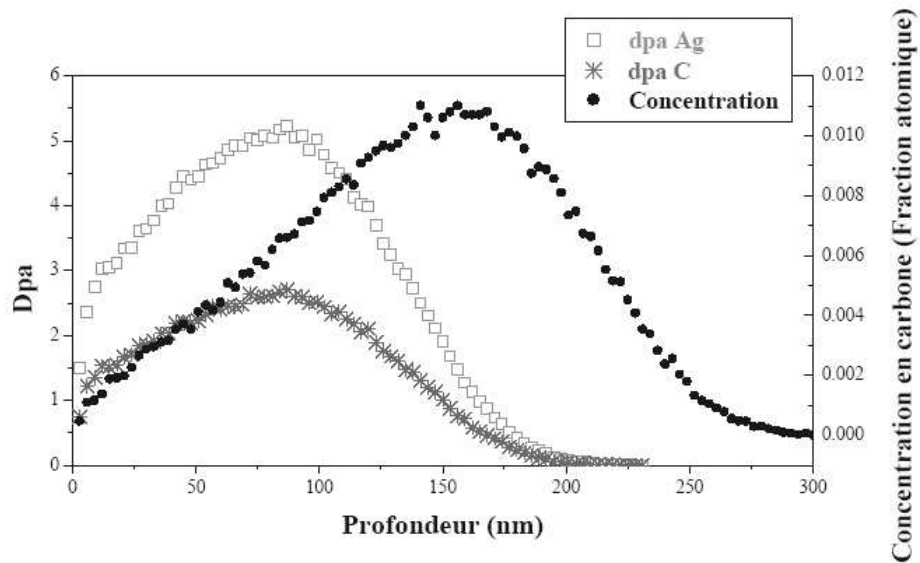


Figure IV-14 : Profil de concentration et du nombre de dpa pour l'argent et le carbone créés par une implantation d'ions carbone de 120 keV dans une matrice d'argent possédant 5% de carbone.

III. Etude de la structure interne des oignons de carbone

Dans les modèles représentatifs de la structure des oignons de carbone proposés dans la littérature, une cage de carbone sphérique est placée au centre. Ugarte²⁸ a observé des sphères de même dimension que C₅₀, C₆₀, C₇₀ et même C₁₂₀ sur des oignons de très faibles dimensions. Nous avons donc étudié de nombreux clichés de METHR d'oignons de carbone synthétisés par implantation ionique afin d'estimer le diamètre D₁ de la sphère centrale et vérifier qu'il s'agit d'un fullerène C_n sphérique.

Tout d'abord, nous avons mesuré ce diamètre pour les oignons de petites tailles (jusqu'à 10 nm), c'est-à-dire formés pour de faibles fluences (jusqu'à 5.10¹⁶ ions.cm⁻²), et pour lesquels la sphère centrale est bien résolue. Deux méthodes ont été utilisées : une mesure directe et une mesure par coupes successives dans plusieurs directions dont la procédure est expliquée à la figure IV-15. Dans les deux cas, une correction est faite à partir du grossissement du microscope. Le tableau IV-1 présente les résultats obtenus par ces deux méthodes sur un échantillonnage de 37 oignons dont le diamètre n'excède pas 10 nm.

Nous pouvons remarquer que les résultats donnés par les deux méthodes sont assez différents, et certainement surestimés pour ce qui est de ceux obtenus par mesure directe. Il est en effet difficile d'estimer la sphère centrale compte tenu des faibles contrastes. De plus, la sphère centrale apparaît souvent déformée et ceci peut être la conséquence des effets d'irradiation dans le MET⁷. Nous avons donc choisi de ne retenir que les résultats donnés par la méthode des coupes successives qui donne des valeurs certainement plus proches de la réalité. Dans le tableau IV-2 sont reportés les résultats obtenus pour la mesure du diamètre D₁ et du nombre d'atomes de carbone qui constitue cette sphère. Ce nombre est calculé à partir du diamètre D₁ grâce à la relation suivante²⁸ :

$$N = 60 \left(\frac{D_1}{7,1} \right)^2 \quad (IV-12)$$

N°	D ₁ (nm) : Mesures directes	D ₁ (nm) : Mesures par coupes	Diamètre de l'oignon (nm)
1	0,788	0,365	6,781
2	0,856	0,662	6,507
3	1,062	1,050	6,918
4	0,890	1,564	7,123
5	0,822	1,530	7,466
6	0,856	1,564	7,329
7	0,993	0,753	6,781
8	1,096	1,027	7,603
9	1,027	0,274	6,644
10	1,712	0,685	8,014
11	1,438	1,461	6,301
12	0,753	0,868	5,890
13	0,411	0,571	6,918
14	0,651	0,708	5,890
15	0,548	0,571	6,849
16	0,548	0,594	6,644
17	0,685	0,662	6,712
18	0,445	0,502	6,918
19	0,479	0,434	6,575

N°	D ₁ (nm) : Mesures directes	D ₁ (nm) : Mesures par coupes	Diamètre de l'oignon (nm)
20	0,479	0,502	7,055
21	0,753	0,502	5,890
22	0,856	0,525	6,164
23	0,548	0,662	6,986
24	0,548	0,571	6,70
25	0,753	1,336	5,959
26	0,719	0,708	6,233
27	0,822	1,324	6,096
28	0,959	0,822	6,096
29	0,856	1,119	6,027
30	0,685	1,153	6,301
31	1,062	1,164	6,027
32	1,301	1,221	6,288
33	1,473	1,758	6,849
34	0,548	1,073	6,575
35	0,822	1,598	8,356
36	0,822	1,324	9,178
37	0,753	1,119	8,082

Tableau IV-1 : Diamètres internes de plusieurs oignons de carbone déterminés par une mesure directe et une mesure par coupes successives.

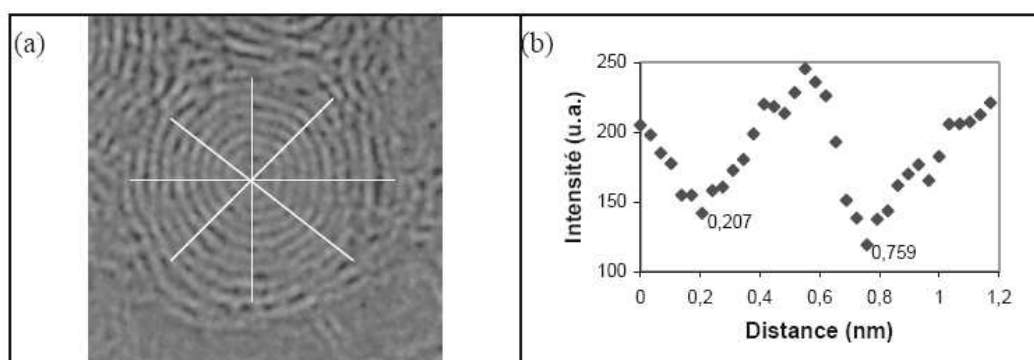


Figure IV-15 : Méthode de détermination par coupes du diamètre interne des oignons de carbone : (a) coupes sur une micrographie de METHR d'un oignon, (b) résultat d'une coupe horizontale donné par le logiciel SXM.

On pourrait s'attendre à ce que le nombre d'atomes présents dans la sphère centrale suive la règle de stabilité des fullerènes qui comportent un nombre pair d'atomes²⁸⁻³⁰, c'est-à-dire : C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₉₀, C₉₄, C₉₆... D'après nos observations, la proportion d'oignons de carbone présentant une sphère centrale possédant près de 60-70 atomes est effectivement importante. Néanmoins, beaucoup de ces sphères centrales posséderaient un nombre bien plus élevé d'atomes de carbone. L'étude des clichés de METHR montre que de nombreux oignons de carbone présentent une sphère centrale résolue dont le diamètre varie considérablement. La majorité d'entre eux ont un diamètre proche de la molécule C₆₀ (0,71 nm). Cependant nous remarquons qu'un nombre non négligeable d'entre eux présente un diamètre beaucoup plus élevé atteignant parfois 2 nm. A titre d'exemple, nous donnons à la figure IV-16 une série de micrographies et le diamètre correspondant mesuré.

<i>Intervalles de D₁ (nm)</i>	<i>Valeurs Moyennes de D₁ (nm)</i>	<i>Nombre d'oignons (%)</i>	<i>Nombre de carbones</i>
< 0,365		2,5	
0,365-0,594	0,571	25	38
0,594-0,868	0,662	23,5	52
0,868-1,164	1,119	18	150
1,164-1,336	1,324	10	208
1,336-1,598	1,564	12	292
1,598-1,758	1,667	5	330
> 1,758		2,5	

Tableau IV-2 : Diamètres moyens de la sphère interne des oignons de carbone obtenus par la méthode par coupes successives.

Pour mesurer le diamètre interne des oignons de plus grande taille, où la résolution du cœur de l'oignon est beaucoup moins bonne compte tenu du nombre de couches de graphènes, nous avons utilisé une procédure basée sur une méthode d'auto-corrélation qui permet d'augmenter les contrastes et ainsi d'améliorer la précision sur la mesure. Ce traitement d'images est donné en annexe III. Afin de s'affranchir du grossissement du microscope, une correction est faite sur les micrographies étudiées à l'aide de la distance inter-planaire loin du centre sachant que celle-ci est égale à 0,34 nm. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV-3.

Nous remarquons que le diamètre moyen de la sphère centrale est proche de celui du C_{60} . De plus, plus la taille de l'oignon est grande et plus la dispersion sur la mesure du diamètre interne est petite. En effet, pour de faibles fluences, le diamètre peut atteindre 2 nm, alors qu'à fortes fluences il n'a jamais été supérieur à 1,1 nm.

L'avantage de cette méthode est de permettre également de mesurer la distance inter-planaire près du centre et loin du cœur et ainsi de vérifier les conclusions de Banhart²³ qui observe une diminution de cette distance au fur et à mesure que l'on se rapproche du cœur. Il s'avère que cette distance est souvent inférieure à 0,34 nm près du cœur et s'en rapproche aux extrémités de l'oignon. Cette tendance est d'autant plus accentuée que la taille de l'oignon est grande. Des observations récentes réalisées sur nos oignons de carbone par F. Banhart à Stuttgart ont d'ailleurs confirmé ces variations de distance (Cf. Figure IV-17). Cette variation de la distance entre couches serait attribuable à une forte compression exercée par les couches externes sur celles proches du cœur.

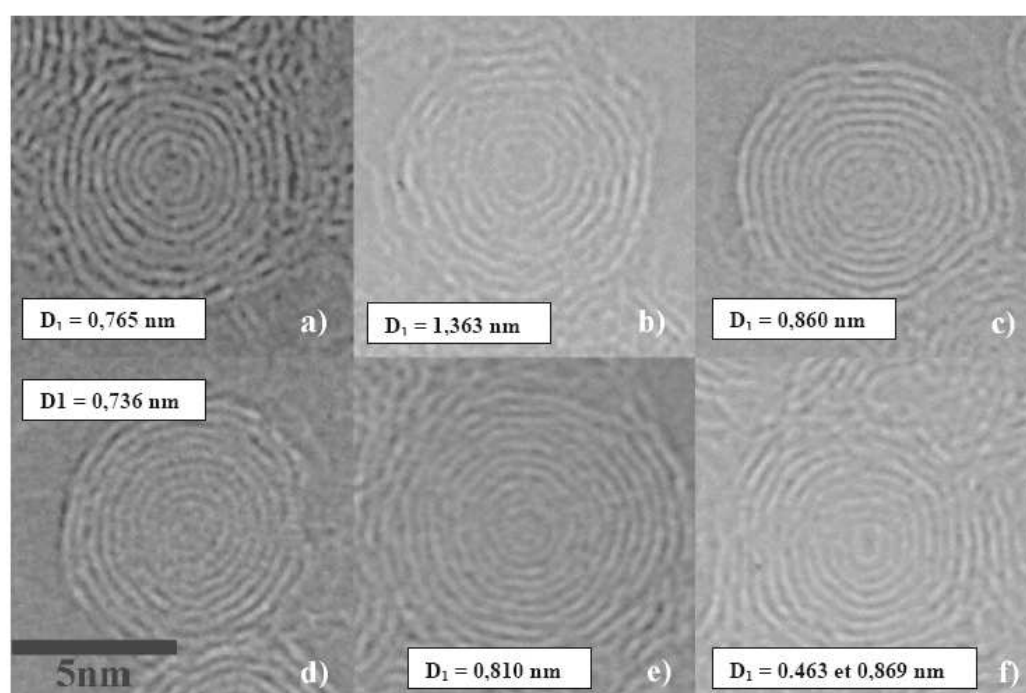


Figure IV-16 : Micrographies de METHR avec la mesure du diamètre interne correspondant.

<i>Diamètre moyen de l'oignon (nm)</i>	<i>Diamètre de la sphère centrale (nm)</i>	<i>Nombre d'oignons (%)</i>	<i>Nombre de carbones</i>
17	<0,365	0	
	0,537	5,6	34
	0,770	33,6	70
	0,916	33,3	100
	1,076	27,5	138
18	0,524	9,5	32
	0,659	19	52
	0,770	2,4	70
	0,845	16,6	84
	0,918	31	100
	1,053	21,5	132

Tableau IV-3 : Diamètre moyen de la sphère centrale pour des oignons de grandes tailles.

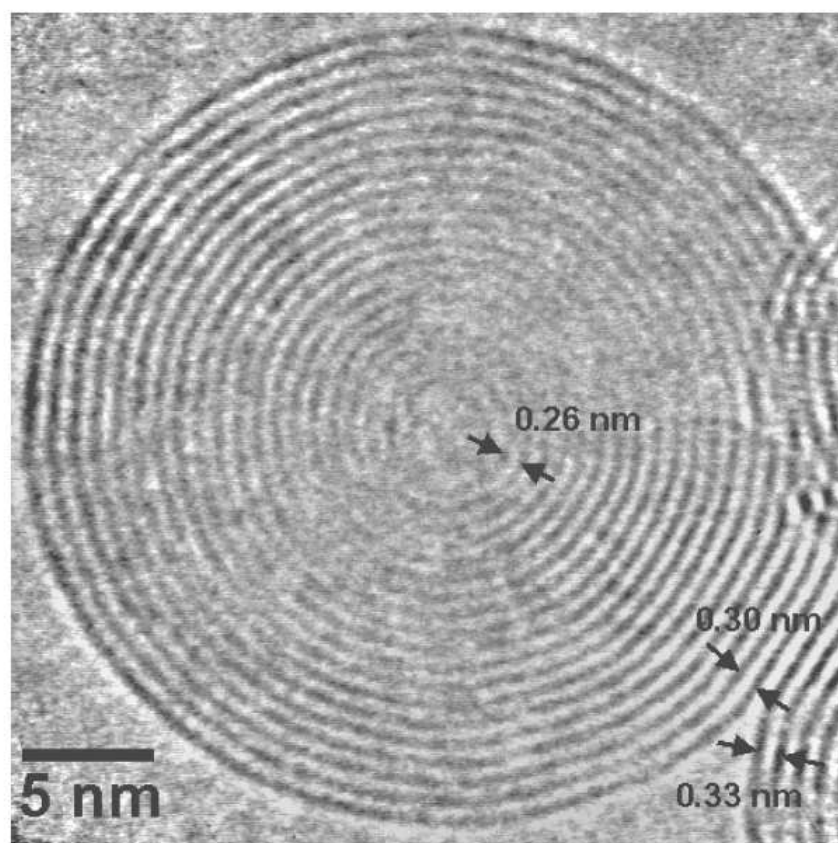


Figure IV-17 : Micrographie de METHR obtenue à Stuttgart (JEOL 1250 ARM, 1250 kV, fonctionnant à 700 °C) sur des oignons de carbone synthétisés par implantation ionique dans l'argent (échantillon Ag (10^{17} -120-500)).

IV. Références bibliographiques

1. G. Chaudron, *Monographie sur les métaux de haute pureté*, Edition Masson, 1997
2. H. Abe, *Séminaire au LMP de Poitiers*, 2000
3. G. Lulli, A. Parisini, et G. Mattei, *Ultramicroscopy*, 1995, n° 60, pp. 187-194
4. M.S. Zwanger, F. Banhart et A. Seeger, *J. Cryst. Growth*, 1996, Vol. 163, pp. 445-454
5. D. Babonneau, *Thèse de l'Université de Poitiers*, 1999
6. D. Ugarte, *Nature (London)*, 1992, n° 359, p. 707
7. F. Banhart, *Rep. Prog. Phys.*, 1999, Vol. 62, pp. 1181-1221
8. F. Banhart, T. Füller, Ph. Redlich et P.M. Ajayan, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, n° 269, pp. 349-355
9. W.L. Holstein, R.D. Moorhead, H. Poppa et M. Boudart dans *Chem. Phys. Carbon*, édité par P.A. Thrower, 1982, (Dekker, New York), p. 139
10. A. Oberlin, M. Endo et T. Koyama, *J. Cryst. Growth*, 1976, Vol. 32, pp. 335-349
11. T. Baird, J.R. Fryer et B. Grant, *Nature (London)*, 1971, n° 233, pp. 329-330
12. S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature (London)*, 1993, n° 363, pp. 603-605
13. D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Norman, R. Savoy, J. Vasquez et R. Beyers, *Nature (London)*, 1993, n° 363, pp. 605-607
14. T.J. Konno et R. Sinclair, *Philos. Mag. B*, 1995, Vol. 71, pp. 163-178
15. T.J. Konno et R. Sinclair, *Philos. Mag. B*, 1995, Vol. 71, pp. 179-199
16. T.J. Konno et R. Sinclair, *Philos. Mag. B*, 1992, Vol. 66, pp. 749-765
17. R. Lamber, N.I. Jaeger et G. Schultz-Ekloff, *Surf. Sci.*, 1988, n° 197, p. 402
18. R. Lamber, N.I. Jaeger et G. Schultz-Ekloff, *Surf. Sci.*, 1990, n° 227, pp. 15-23
19. R. Lamber et N.I. Jaeger, *Surf. Sci.*, 1993, n° 289, pp. 247-254
20. T.J. Konno et R. Sinclair, *Acta. Met. Mater.*, 1995, Vol. 43, pp. 471-484
21. R. Sinclair, *Conférence au Laboratoire de Métallurgie Physique de Poitiers*, 1994
22. H. Abe, soumis à *J. Appl. Phys.*
23. F. Banhart, Ph. Redlich et P.M. Ajayan, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, n° 292, pp. 554-560

24. F. Banhart, J-C. Charlier, P.M. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, Vol. 84, n° 4, pp. 686-689
25. H. Abe, *Diam. Rel. Mater.*, 2001, Vol. 10, pp. 1201-1204
26. *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, édité par S.E. Donnelly, J. H. Evans, 1990, *NATO ASI Series, Series B : Physics*, Vol. 279
27. P. Bellon et G. Martin, *Solid State Phenomena*, 1993, Vol. 30-31, pp. 107-148
28. D. Ugarte, *Eurhys. Lett.*, 1993, Vol. 22, n° 1, pp. 45-50
29. F. Diederich *et coll.*, *Science*, 1991, Vol. 252, pp. 548-551
30. K. Kikuchi *et coll.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, Vol. 188, n° 3-4, pp. 177-180

Conclusion générale

Conclusion générale

Le premier objectif de ce travail était de comprendre les différents mécanismes physico-chimiques qui gouvernent la germination puis la croissance des oignons de carbone synthétisés par implantation ionique dans des substrats d'argent.

Pour atteindre notre objectif, nous avons étudié systématiquement l'influence de différents paramètres d'implantation comme la fluence, la température, l'énergie ainsi que le flux d'ions.

Les observations par *MET en coupe plane* nous ont permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs phases de carbone au terme de nos différentes implantations : des oignons de carbone, des nanocapsules et une couche de carbone amorphe. Nous avons observé l'évolution de la structure des oignons ainsi que celle de leur taille en fonction des paramètres d'implantation. Il s'avère que la structure des oignons de carbone, ainsi que la proportion des deux autres composantes, la couche de carbone amorphe et les nanocapsules, ne sont sensibles qu'à la variation de deux paramètres : la fluence et la température. En effet, lorsque la fluence et/ou la température augmentent, on constate une augmentation significative de la taille des oignons de carbone tandis que leur structure devient parfaitement sphérique et ne présente que peu de défauts. En conséquence, il apparaît que l'implantation ionique est une technique adaptée pour synthétiser des oignons de carbone de taille et de microstructure assez bien contrôlées.

Les observations par *MET en coupe transverse* nous ont apporté des informations essentielles pour la compréhension des mécanismes de nucléation et de croissance des oignons. En effet, pour la première fois, nous avons pu démontrer que les oignons germent et croissent dans le substrat d'argent. L'évolution de leur taille en fonction de la profondeur du substrat a également pu être établie.

Enfin, l'évolution des profils de concentration du carbone en fonction des différents paramètres d'implantation a été obtenue à l'aide des analyses par *RNRA*.

La conjugaison des analyses par RNRA et des observations par MET nous ont permis de proposer des mécanismes de nucléation et de croissance des oignons de carbone ainsi que d'expliquer la formation des nanocapsules et de la couche de carbone amorphe.

Tout d'abord, nous avons montré que la formation de la couche de carbone amorphe ou de carbone mal graphitisé résulte d'une précipitation préférentielle des atomes de carbone à la surface et aux joints de grains. De plus, pour expliquer la formation des nanocapsules, nous avons retenu les mécanismes suivants : les atomes de carbone qui précipitent aux joints de grains nanométriques forment par un effet catalytique de la matrice d'argent des couches graphitiques autour de ces grains. De manière surprenante, il s'ensuit une éjection du grain de métal encapsulé en dehors de la cage graphitique pour laisser le cœur de la nanocapsule vide. Bien qu'immiscibles, le constat expérimental prouve que sous irradiation c'est l'argent qui diffuse dans le carbone et non l'inverse. Enfin, nous suggérons que la nucléation des oignons de carbone se fait en deux étapes. Tout d'abord, le carbone précipite majoritairement dans le volume et forme des germes critiques stables à partir d'une concentration critique locale atteinte pour une fluence de l'ordre de 10^{16} ions.cm⁻². Ces nucléi amorphes se transforment en oignons de carbone sous les effets conjugués de l'effet catalytique de la matrice d'argent sur la graphitisation et des déplacements atomiques induits par l'irradiation. De plus, il a été établi que la distance entre le centre des oignons reste constante au-delà d'une certaine profondeur. Pour expliquer ce résultat nous proposons que la croissance des oignons de carbone soit essentiellement due à la précipitation des nouveaux atomes de carbone sur les oignons déjà formés. La présence de la surface ainsi que les effets balistiques pourraient jouer un rôle important pour expliquer la modification des lois de croissance des oignons de carbone dans la région de la proche surface.

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont donc permis de mieux cerner les mécanismes qui gèrent la formation des oignons de carbone. Cependant, plusieurs voies de recherche restent ouvertes.

Tout d'abord, afin d'affiner l'étude des mécanismes de nucléation, il serait intéressant d'effectuer des implantations de carbone dans des matrices pré-implantées aux gaz rares par exemple. Ceci permettrait d'augmenter le nombre de défauts présents dans le substrat (lacunes, ...) et de vérifier qu'ils correspondent à des sites de nucléation préférentielle. Bien sûr, une étude *in situ* serait indispensable pour une meilleure compréhension des phénomènes conduisant à la formation des oignons de carbone.

Cependant, la concentration critique pour laquelle il y a nucléation d'oignons n'a pu être déterminée précisément. Il serait donc intéressant d'obtenir des profils de concentration plus précis, par exemple des analyses SIMS donneraient une plus grande précision sur la concentration en carbone à la surface.

Le modèle développé par L. Praenevicius et J. Nomgaudyte devra être affiné afin de prendre en compte tous les phénomènes intervenant pendant les implantations à haute température.

Enfin, le substrat d'argent a été choisi car il permettait de synthétiser les oignons à plus basse température que celle employée avec le cuivre. Néanmoins, il existe des différences importantes entre les oignons synthétisés dans le cuivre et l'argent. Afin de mieux comprendre l'origine de ces différences, il serait intéressant d'utiliser d'autres substrats avec lesquels le carbone est immiscible. Les différences entre les oignons synthétisés dans l'argent et le cuivre pourraient être dues à la différence de leur coefficient de cisaillement. En effet, le coefficient de cisaillement du cuivre (130 GPa) est supérieur à celui de l'argent (100 GPa). Des expériences d'implantation de gaz rares dans différents matériaux à coefficient de cisaillement croissant ont montré une évolution des bulles de la phase gazeuse vers la phase solide. Ce phénomène est interprété par un effet de compression exercé sur les ions implantés*. Si nous choisissons un matériau possédant un fort coefficient de cisaillement tel que le platine ($\mu = 300$ GPa), nous pourrions peut-être espérer obtenir du diamant. Rappelons que le but initial de l'étude de l'implantation ionique dans des substrats de cuivre (thèse de T. Cabioch) était de synthétiser du diamant ! Une étude systématique en fonction de la matrice est donc envisageable, notamment en utilisant des monocristaux.

*G. Deconninck, A. Lefebvre, F. Bodart, M. Dubus, *Phys. Rev.A*, 1995, Vol. 52, n°6, pp. 4689-4695

Annexe I :
Principes de l'implantation ionique

L'implantation ionique est un processus par lequel il est possible d'incorporer n'importe quels éléments chimiques dans la région proche de la surface d'un solide quelconque. Cette technique consiste à bombarder la surface d'un matériau avec des ions de masse et d'énergie sélectionnées (entre quelques keV et quelques centaines de keV).

Suite aux pertes d'énergies par collisions avec les atomes de la cible et par interactions avec les électrons, les ions incidents s'arrêtent dans le matériau à une profondeur allant de moins de un nanomètre à plus d'un micromètre, selon l'énergie et la nature de l'ion incident. C'est une méthode hors équilibre qui est particulièrement intéressante car elle permet de dépasser la solubilité en solution solide et de créer de nouvelles phases n'existant pas à l'équilibre thermodynamique.

Nous nous proposons ici de rappeler les principaux mécanismes pouvant intervenir au cours d'une implantation que l'on peut séparer en deux grandes familles :

- ✓ *Les phénomènes balistiques qui sont liés directement aux collisions de l'ion incident avec les atomes de la matrice et leur cortège électronique. Ils durent le temps nécessaire à l'arrêt de l'ion incident, soit quelques picosecondes. Ces phénomènes sont indépendants de la température, car les énergies mises en jeu sont de loin supérieures à l'énergie thermique $k_B T$.*
- ✓ *Les phénomènes non balistiques, qui sont activés thermiquement, donc dépendants de la température et qui ont lieu pendant les millisecondes ou les mois qui suivent l'arrêt de l'ion incident.*

I. Les phénomènes balistiques

I. 1. Ralentissement des ions

Les ions implantés sont freinés dans la matière par des collisions nucléaires entre l'ion et les noyaux de la cible, et des interactions électroniques avec le nuage électronique des atomes de la cible. Lors de leur parcours dans un solide, les ions incidents dissipent progressivement leur énergie cinétique. Les pertes d'énergie des particules incidentes en fonction de la profondeur x s'expriment alors comme la somme de deux contributions considérées comme indépendantes et additives :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e = -N \cdot (S_n(E) + S_e(E)) \quad (\text{AI-1})$$

où $N \cdot S_n(E)$ est le pouvoir d'arrêt nucléaire,
 $N \cdot S_e(E)$, le pouvoir d'arrêt électronique,
 N , le nombre d'atomes par unité de volume de la cible,

$$S_n(E) = \int_0^{T_m} T \cdot d\sigma \quad (\text{AI-2})$$

où T_m est l'énergie maximale que la particule incidente d'énergie E peut fournir à un atome de la cible,
 $d\sigma$ est la probabilité (section efficace différentielle de collision) pour que la particule incidente cède une énergie T à un atome de la cible¹,

$$S_e(E) = \xi_e 8 \pi e^2 a_0 \frac{Z_1 Z_A}{Z_{\text{eff}}} \frac{v}{v_0} \quad (\text{AI-3})$$

où ξ_e est une constante proportionnelle à $(Z_A)^{1/6}$,
 e est la charge de l'électron,
 Z_{eff} est défini par $Z_{\text{eff}}^{2/3} = Z_1^{2/3} + Z_A^{2/3}$,
 a_0 est le rayon de Bohr ($= 0,529 \text{ \AA}$),
 v_0 est la vitesse de Bohr ($2,2 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$),
 v est la vitesse de l'ion.

Remarque : Le pouvoir d'arrêt électronique est donc proportionnel à la vitesse de l'ion.

Au cours d'une implantation, l'importance relative de chacun de ces mécanismes est fonction de l'énergie de l'ion incident, de sa nature et de celle du substrat.

Expérimentalement des implantations d'ions carbone C^+ de masse 12 et 13, d'énergies 90 et 120 keV, dans des substrats d'argent ont été effectuées dans le cadre de ce travail. Les figures AI-1 et AI-2 donnent les pertes d'énergie électroniques et nucléaires par unité de longueur ($eV.nm^{-1}$) pour des implantations d'ions $^{12}C^+$ de 90 et 120 keV. Nous pouvons remarquer que les pertes d'énergie électroniques sont prépondérantes quelle que soit l'énergie, ce qui diffère de l'implantation d'ions lourds (Cf. Figure AI-3).

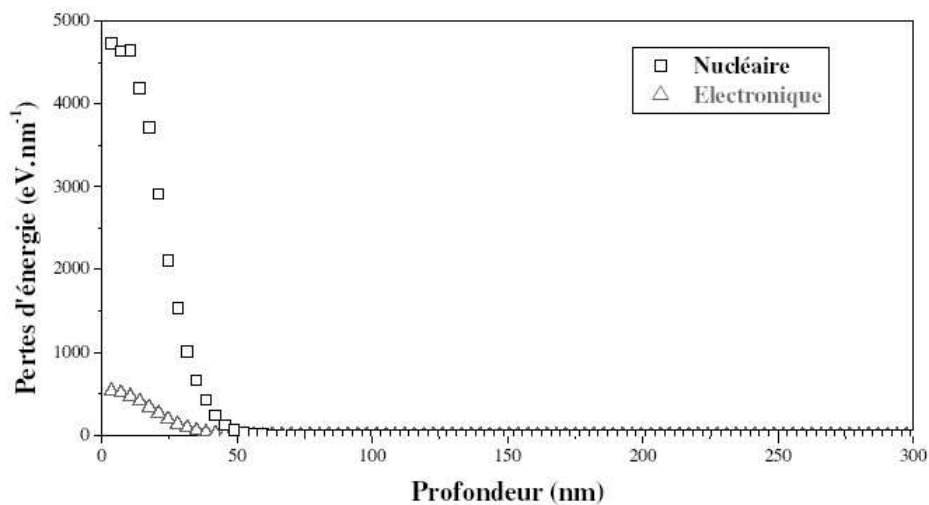


Figure AI-3 : Pertes d'énergie électroniques et nucléaires d'ions xenon implantés à 120 keV dans une matrice d'argent.

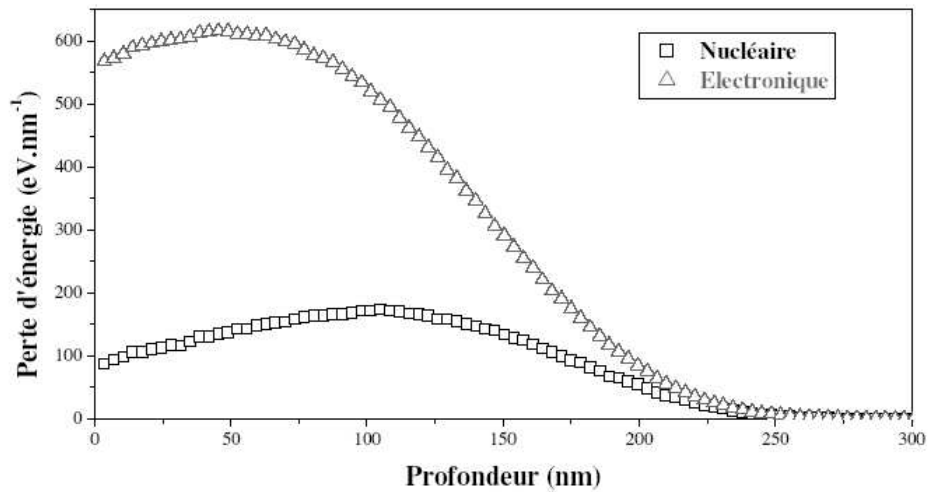


Figure AI-1 : Pertes d'énergie électroniques et nucléaires d'ions carbone implantés à 120 keV dans une matrice d'argent.

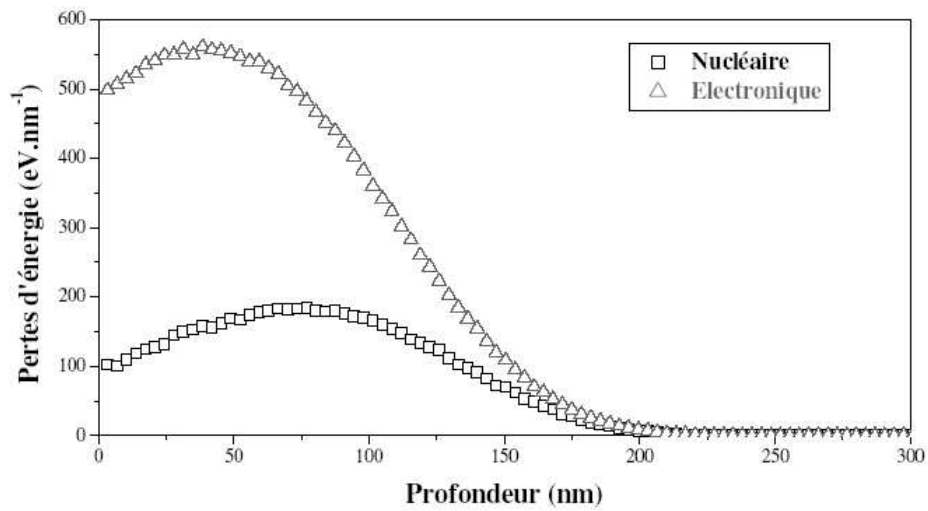


Figure AI-2 : Pertes d'énergie électroniques et nucléaires d'ions carbone implantés à 90 keV dans une matrice d'argent.

Après avoir progressivement perdu leur énergie, les ions s'arrêtent dans le matériau à diverses profondeurs car ces processus de freinage ont un caractère statistique. La distribution de ces profondeurs d'arrêt a le plus souvent une allure de gaussienne, dont la moyenne et l'écart-type sont souvent notés R_p et ΔR_p (Cf. Figure AI-4). Ces paramètres ainsi que les profils d'implantation peuvent être déterminés en utilisant des programmes de simulation. Dans cette étude, nous avons utilisé le logiciel SRIM2000 (Stopping Range of Ions in Matter, version 2000)² dénommé également TRIM qui est basé sur une technique de calculs de type Monte-Carlo. Cette technique est assez souple car elle permet de rendre compte d'effets difficile à modéliser par d'autres méthodes (pulvérisation, section efficace de radiolyse...). La méthode de calcul consiste à suivre individuellement un grand nombre d'ions dans la cible. Les particules changent de direction sous l'influence des interactions nucléaires. La cible est supposée amorphe et le paramètre d'impact de l'ion incident est choisi de façon aléatoire. Un bon accord entre les simulations de TRIM et les résultats expérimentaux d'implantation dans des matériaux polycristallins est obtenu.

Dans le cas d'implantation d'ions carbone dans l'argent, nous obtenons les profils donnés à la figure AI-5. Les valeurs de R_p et ΔR_p correspondant aux deux énergies 90 et 120 keV sont données au tableau AI-1.

<i>Energie (keV)</i>	<i>R_p (nm)</i>	<i>ΔR_p (nm)</i>
90	110	50
120	140	60

Tableau AI-1 : Valeurs des parcours moyens projetés (R_p) et des déviations standards ΔR_p pour des implantations réalisées à 90 et 120 keV.

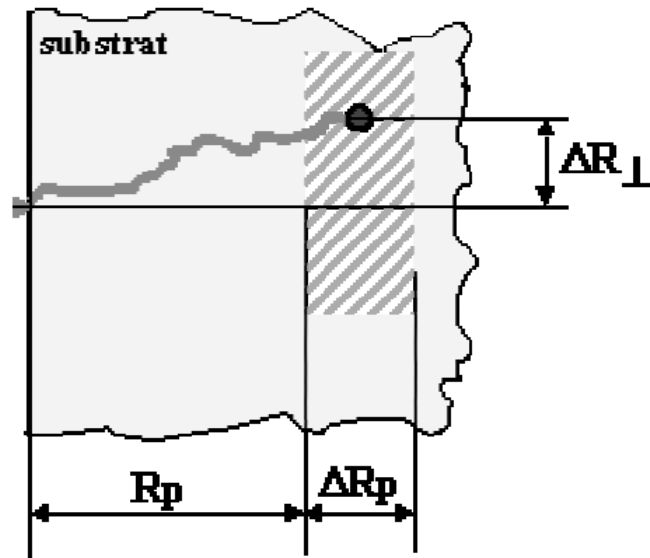


Figure AI-4 : Schéma montrant le parcours moyen projeté (R_p) et la déviation standard (ΔR_p).

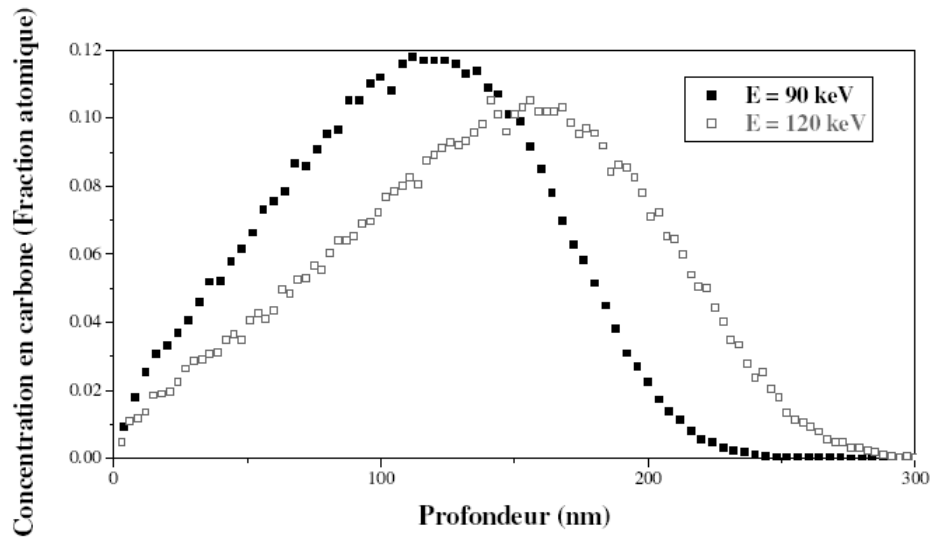


Figure AI-5 : Profils de concentration donnés par SRIM2000 pour $E = 90$ et 120 keV.

I. 2. Création de défauts ponctuels

Lors des pertes d'énergie par collisions nucléaires, les atomes de la matrice reçoivent une partie de l'énergie de l'ion incident : on appelle ces atomes les atomes de recul (recoil atoms). Ces atomes sont eux-mêmes en mouvement et vont eux aussi s'arrêter dans la matrice en transférant leur énergie de la même manière que les ions incidents initiaux. Tout d'abord les sites atomiques qu'ils quittent ne sont pas nécessairement comblés par un autre atome : il reste donc une lacune ou une paire de Frenkel si l'atome de recul s'est déplacé d'une distance égale au paramètre cristallin. C'est la génération de **lacunes** et des **paires de Frenkel**. Ensuite ces atomes de recul, tout comme les ions incidents, ne s'arrêtent pas forcément dans une lacune : c'est la génération des atomes interstitiels. Les défauts créés dans la matrice se distribuent eux aussi selon un profil d'allure gaussienne, dont la moyenne est toujours inférieure à R_p . On comprend bien que de très nombreux déplacements successifs puissent intervenir et qu'une cascade de collisions est obtenue. Dans le cas d'implantation de carbone dans l'argent, les cascades sont très peu denses (Cf. Figure AI-6). Seules les simulations effectuées en dynamique moléculaire permettent actuellement d'étudier leur évolution³. La durée d'une cascade de déplacements est d'environ 10^{-11} s et elle se divise en trois étapes.

- ✓ Lorsque l'ion incident possède une forte énergie, la section différentielle de collision est faible. Près de la surface, les chocs avec les atomes de la cible sont éloignés les uns des autres. Par contre au fur et à mesure que l'énergie de l'ion incident décroît, les collisions sont de plus en plus proches. Les atomes de recul de la cible créent un fort désordre au niveau local. On parlera de pointe de déplacement. Cette étape également appelée phase collisionnelle dure quelques dixièmes de picosecondes et s'achève lorsque l'énergie des atomes déplacés devient inférieure à l'énergie de déplacement E_d d'un atome de la matrice.
- ✓ Une phase de relaxation ($\sim 10^{-12}$ s) survient après cette étape. Une partie des paires de Frenkel créées est en effet instable. Des interstitiels se trouvant dans le volume de recombinaison spontanée, des lacunes vont s'annihiler athermiquement. De plus au cours de certaines collisions, l'énergie transmise

aux atomes est inférieure à E_d . Les phonons émis lors de ces collisions sous-seuil vont permettre à des interstitiels de diffuser vers les lacunes.

- ✓ Enfin le volume de la cascade atteint un état d'équilibre énergétique avec son environnement. A la fin de cette phase, une équipartition entre son énergie cinétique et son énergie potentielle caractérise l'équilibre local et la distribution d'énergie cinétique devient très proche d'une distribution de Maxwell.

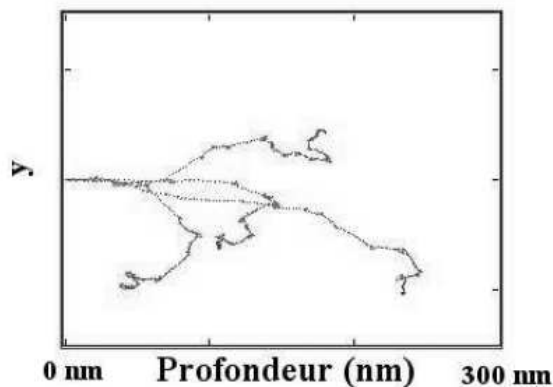


Figure AL-6 : Simulation de TRIM de 4 cascades de déplacements par irradiation d'argent par un ion C^+ 120 keV.

I. 3. Pulvérisation

Un atome de recul peut éventuellement avoir été créé près de la surface et avoir suffisamment d'énergie pour sortir de l'échantillon : c'est le phénomène de pulvérisation. A la suite des cascades de collisions, un atome de la cible déplacé peut atteindre la surface et quitter la cible si son énergie est supérieure à l'énergie de liaison de surface U_0 (choisie généralement égale à l'énergie de sublimation du matériau). On définit alors un taux de pulvérisation par :

$$Y = \frac{\text{Nombre d'atomes éjectés}}{\text{Nombre de particules incidentes}}$$

On admet généralement que ce processus n'intervient que sur les deux ou trois premières couches atomiques de surface⁴. D'après Sigmund⁵, le taux de pulvérisation

est proportionnel à la perte d'énergie par ralentissement nucléaire et inversement proportionnel à l'énergie de liaison de surface U_0 .

$$Y(E) = \frac{0,042\alpha S_n(E)}{U_0} \quad (\text{AI-2})$$

où E est l'énergie de l'ion incident,

α est un paramètre qui inclut les variations avec l'angle d'incidence entre l'ion incident et la surface du substrat ainsi qu'avec le rapport des masses des ions incidents et de la cible,

U_0 est l'énergie de sublimation du matériau.

Pour une cible d'argent pur, les taux de pulvérisation de l'argent sont donnés dans le tableau AI-2.

<i>Energie (keV)</i>	<i>Y(Argent)</i>
90	0,52
120	0,43

Tableau AI-2 : Valeurs des coefficients de pulvérisation pour l'argent à 90 et 120 keV.

I. 4. Mélange balistique

Le déplacement des atomes de recul par rapport à leur position d'origine induit un phénomène de mélange balistique (ion beam mixing). En effet, ces atomes étant distribués de façon quasi isotrope quant à leur vitesse, une distribution initialement ponctuelle (fonction δ de Dirac) sera élargie à la suite de ces déplacements successifs. On peut faire une analogie entre ce phénomène et l'étalement par diffusion thermique. Le mélange balistique consiste en la modification du profil de concentration des espèces présentes dans le matériau (en particulier l'espèce implantée) sous l'effet de collisions entre les ions du faisceau et les atomes de la cible.

I. 5. Radiolyse des phases

Si l'atome de recul fait partie d'un précipité d'une phase quelconque, et qu'il se dépose hors de ce précipité, alors le nombre d'atomes constituant cette phase aura diminué, on parle de radiolyse de précipité ou de dissolution sous faisceau. Les atomes générés près de la surface du précipité ont une probabilité significative d'en sortir. Par conséquent, cette radiolyse est d'autant plus importante que les précipités sont petits car le rapport surface/volume est plus important.

I. 6. Amorphisation

Lors des déplacements des atomes de la cible (cascades), il peut se produire une amorphisation du matériau. En effet, la cascade peut être comparée à une zone très chaude, puisque l'énergie moyenne des atomes qui la constituent est supérieure à l'électron-volt mais celle-ci se refroidit très rapidement (quelques picosecondes). Nous avons donc affaire à une trempe rapide. Ce point de vue aboutit au concept de la **“pointe thermique”**. Des modèles ont pu montrer par exemple que l'arrêt d'un ion d'énergie $E = 300 \text{ eV}$ dans du cuivre provoque le chauffage d'une sphère de 2 nm de rayon à une température de 2000 K après $5 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Cette température chute à moins de 500 K après seulement $20 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Si la diffusion atomique ne permet pas à ces atomes de se réarranger du point de vue cristallographique après le refroidissement de la cascade, ils restent alors gelés dans des positions aléatoires et nous obtenons une zone amorphe.

La figure AI-7 donne les taux de déplacement pour deux implantations différentes 10^{16} et $10^{17} \text{ ions.cm}^{-2}$ à 120 keV. Sur cette figure nous remarquons que l'implantation d'ions carbone dans une matrice d'argent peut provoquer jusqu'à 50 déplacements par atome pour une fluence de $10^{17} \text{ ions.cm}^{-2}$.

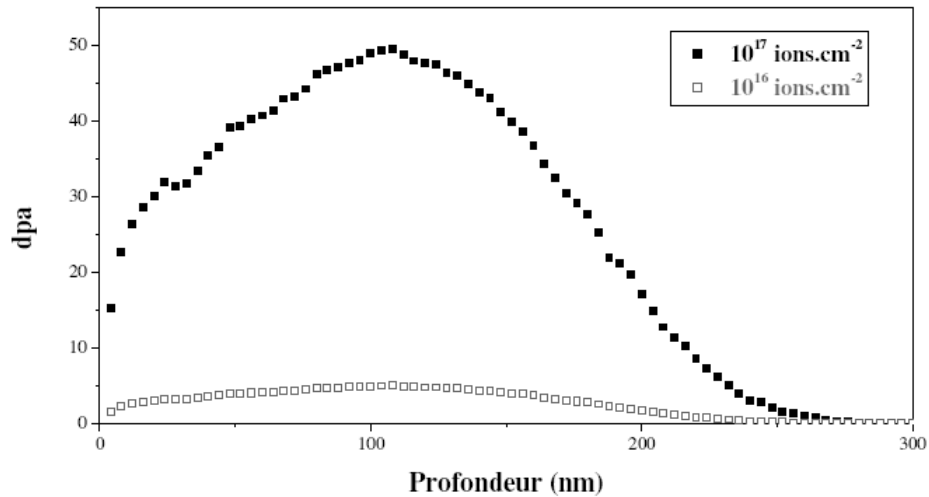


Figure AI-7 : Nombre de déplacements par atomes (dpa) pour des implantations 10^{16} et 10^{17} ions.cm⁻² d'énergie 120 keV dans une cible d'argent.

II. Les phénomènes non balistiques

Les effets non balistiques jouent un grand rôle car ils dépendent de la température (à l'opposé des effets balistiques).

II. 1. Diffusion thermique

La diffusion thermique des ions implantés conduit généralement à l'étalement des distributions des ions implantés. La loi de Fick est à la base de la théorie phénoménologique de la diffusion. Elle s'écrit :

$$J = -D \text{ grad} C \quad (\text{AI-3})$$

où D est le coefficient de diffusion,
 C la concentration.

La dépendance en fonction de la température du coefficient de diffusion est décrite par la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (\text{AI-4})$$

où Q est l'énergie d'activation de la diffusion.

Pour chaque élément qui intervient dans l'implantation du carbone dans l'argent, correspond une valeur de D_0 et Q . Les mécanismes physiques régissant la diffusion sont à classer en deux catégories : les mécanismes faisant appel à des défauts ponctuels et les mécanismes directs. A l'équilibre thermodynamique, un cristal comporte des défauts ponctuels tels que : lacunes, bilacunes, interstitiels... Ces défauts ponctuels permettent le déplacement des atomes du cristal sans mettre en œuvre de trop grandes énergies. Lors d'une irradiation, la présence de très nombreux défauts ponctuels créés par les collisions d'ions avec les atomes de la matrice va accroître très fortement la diffusion si son mécanisme est lié aux défauts ponctuels.

II. 2. Diffusion sous irradiation

A basse température, la concentration des lacunes et des interstitiels créés par les ions incidents est beaucoup plus grande qu'à l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas une augmentation de la concentration des lacunes ou des interstitiels induit une augmentation du coefficient de diffusion.

II. 3. Concentration de défauts ponctuels générés par l'implantation

Contrairement aux ions implantés, les défauts ponctuels générés lors de l'implantation sont susceptibles de s'annihiler entre eux par des recombinaisons lacunes-interstitiels ou de disparaître sur des pièges fixes comme les dislocations ou

les joints de grains ou encore à la surface de l'échantillon. Par conséquent, la concentration locale des défauts ponctuels n'est pas seulement due à l'accumulation des défauts produits par le faisceau, mais aussi à leur « désintégration ». La présence des atomes implantés perturbe bien évidemment la concentration des défauts ponctuels.

II. 4. Ségrégation liée aux défauts

Si les conditions nécessaires à la diffusion augmentée sous faisceau sont remplies, la ségrégation liée aux défauts peut aussi avoir lieu.

Les différentes espèces constituant la cible peuvent avoir des affinités différentes pour les défauts (énergie d'interaction). Par conséquent un déplacement des défauts induira un déplacement différent des différentes espèces.

En présence d'un flux net de défauts, ce qui se produit si, comme lors de l'implantation, les défauts sont créés de façon non homogène, les flux nets des différentes espèces ne seront pas égaux et par conséquent induiront un déplacement des espèces les unes par rapport aux autres.

II. 5. Précipitation de phases

L'implantation de certains ions dans certaines matrices est susceptible de former des précipités (ex. : C dans Fe : Fe_3C , O dans Al : Al_2O_3). Ces précipités ne sont pas forcément ceux prédits par la thermodynamique car l'implantation est un procédé hors équilibre. Dans notre cas, la solubilité du carbone dans l'argent est de l'ordre de $0,2 \cdot 10^{-6}$ poids %C au voisinage du point de fusion de l'argent⁶. La thermodynamique ne prévoit pas la formation de composés mais pourtant il se forme des nanoparticules possédant une symétrie exceptionnelle.

En conclusion, au cours d'une implantation, nous avons vu que des lacunes et des interstitiels étaient formés dans la cible. Cette sursaturation par rapport à l'équilibre thermique en lacunes et interstitiels accélère le processus de diffusion. L'importance de cette diffusion accélérée par l'irradiation varie avec la température. On peut distinguer 3 régimes :

- ✓ À basse température, on a un mécanisme de diffusion purement balistique sans énergie d'activation.
- ✓ À température intermédiaire, les défauts ponctuels sont mobiles et s'éliminent entre eux et sur les puits fixes (joints de grains, dislocations, impuretés, surface).
- ✓ À haute température, la diffusion par les lacunes thermiques domine le coefficient de diffusion qui est égal au coefficient de diffusion thermique en l'absence d'irradiation.

III. Références bibliographiques

1. E. Balanzat, S. Bouffard, *Materials under Irradiation*, Ed. A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier, et J. Davenas, Trans. Tech. Publication, 1993, n° 9
2. J.P. Zigler, J.P. Biersack et V. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, I et II Pergamon Press, New York, 1986
3. M.W. Guinian et J. H. Kinney, *J. Nucl. Mater.*, 1981, n° 103-104, p. 1319
4. R. Behrisch et K. Wittmarck, *Sputtering by Particle Bombardment III*, Ed. R. Behrisch et K. Wittmarck, Springer Verlag Berlin, 1991, n° 3
5. P. Sigmund, *Phys. Rev. B*, 1969, Vol. 184, n° 2, p. 383
6. G. Chaudron, *Monographie sur les métaux de très haute pureté, Tome III*, Ed. Masson, 1977

Annexe II :
Modélisation des profils de
concentration

Dans l'annexe I, nous avons décrit les phénomènes qui se produisent lors d'une implantation. Nous avons constaté que les profils de concentration donnés par TRIM ne rendent pas compte du pic de concentration situé en surface. Nous avons donc entrepris une modélisation qui prendra en compte les trois processus les plus importants : la création de défauts par collisions, le réarrangement local des atomes dans la matrice et enfin la diffusion. Nous supposons que les processus dominants, comme le mélange, la pulvérisation et la production de défauts, sont gouvernés par la densité de courant des ions incidents. Ces phénomènes résultent de la déstabilisation d'une région du solide où les pertes d'énergie nucléaires sont maxima. Le processus de réarrangement local (ou relaxation) qui suit, tend à minimiser l'énergie du système. Quand au processus de diffusion, il inclut la diffusion thermique et la diffusion due aux effets d'irradiation. Il est important de noter que tous ces processus supposent que le transfert d'atomes se produit dans la zone de collisions et à travers l'interface solide-vide. Cela conduit à la redistribution des atomes dans la matrice et à la surface.

On s'intéresse aux variations dans le temps de la composition d'un solide à plusieurs composants soumis à un bombardement ionique. Les ions carbone incidents sont incorporés dans l'argent et induisent des déplacements atomiques dans le solide. Pour un solide à plusieurs composants, les concentrations relatives en atomes i du massif et de la surface sont définies par :

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_{j=1}^m N_j} \text{ et } c_i = \frac{C_i}{\sum_{j=1}^m C_j}, \quad (\text{AII-1})$$

$$\sum_{i=1}^m n_i = 1 \text{ et } \sum_{i=1}^m c_i = 1 \quad (\text{AII-2})$$

où m est le nombre de constituants de la cible.

Nous utiliserons l'approximation de la monocouche qui simplifie les calculs et conduit à des résultats qualitatifs plutôt que quantitatifs. On suppose que la cible est divisée en monocouches d'épaisseur h_0 , la première couche contenant tous les atomes

de la surface. Les variations de composition du solide sont liées au processus de mélange par cascades collisionnelles entre les atomes de toutes les monocouches et les atomes du vide. Ainsi, la monocouche K est constituée de tous les atomes situés à la distance $(K-1)h_0$ de la surface, le terme d'atome étant aussi utilisé pour désigner un volume moyen. Chaque monocouche contient un nombre constant d'atomes. On supposera que chaque monocouche est formée d'atomes de même volume moyen et on considèrera deux types d'atomes : le premier est un atome de la matrice d'argent ($i = 1$) et l'autre un atome de carbone ($i = 2$). Cela revient à considérer un modèle de sphères dures avec deux types de sphères : la première représentant un atome d'argent et l'autre un atome de carbone. Par commodité, on utilisera l'appellation d'atome pour désigner une sphère dure ainsi définie et une monocouche d'atomes représentera une monocouche de sphères dures.

Les variations de concentration entre la surface ($K = 1$) et le matériau massif vont résulter des différents processus intervenant simultanément pendant l'implantation, à savoir :

- l'implantation,
- la relocalisation et la relaxation,
- la diffusion.

I. Implantation

Si I_0 est la densité de flux d'ions carbone incidents (en $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et C la concentration atomique de surface (en cm^{-2}), on définit le flux relatif i_0 des ions carbone incidents (en s^{-1}) par :

$$i_0 = \frac{I_0}{C} \quad (\text{AII-3})$$

Les variations dans le temps de la concentration des atomes de type i dues au processus d'implantation peuvent s'écrire :

$$\frac{dc_i^{(K)}}{dt} = w_i^{(K)} i_0 \quad (\text{AII-4})$$

où $w_i^{(K)}$ est la probabilité qu'un atome de type i a d'arriver à la monocouche K et elle est définie par :

$$w_i^{(K)} = w_{i,0} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{h_0(K-1) - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right] \quad (\text{AII-5})$$

R_p étant le parcours moyen projeté et ΔR_p la déviation standard, alors que $w_{i,0}$ est un coefficient de collage qui dépend de l'énergie des ions, du substrat et des interactions entre les ions et les atomes du substrat.

Les distributions gaussiennes sont les plus adaptées pour la plupart des cas mais les profils de concentration expérimentaux, que nous avons obtenus, présentent une asymétrie. Pour rendre compte de cette asymétrie, trois cas sont à considérer :

- Si $h_0(K-1) > R_p$, alors $w_i^{(K)} \approx \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{h_0(K-1) - R_p}{\Delta R_{p2}} \right)^2 \right]$ (AII-6)

- Si $h_0(K-1) < R_p$, alors $w_i^{(K)} \approx \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{h_0(K-1) - R_p}{\Delta R_{p1}} \right)^2 \right]$ (AII-7)

- Si $h_0(K-1) = R_p$, alors $w_i^{(K)} = w_{i,0}$

II. Relocalisation et relaxation

L'irradiation aux ions provoque le mouvement des atomes dans les couches profondes du solide ainsi que près de la surface. La relocalisation implique que le nombre d'atomes de type i dans chaque monocouche n'est plus constant. En effet, quand un ion incident ralentit dans la matrice, il provoque une série de collisions. Si les atomes de la matrice reçoivent une énergie supérieure à l'énergie seuil de déplacement, ils seront éjectés de leur site initial pour se positionner en interstitiels et créeront donc des lacunes. Pour remplir les sites vides et conserver la normalisation du

nombre d'atomes pour chaque monocouche, il faut considérer le processus de relaxation qui traduit le mouvement des lacunes et des interstitiels.

Phénoménologiquement, le processus de relocalisation peut être décrit par un paramètre $w_i^{(KL)}$ qui représente la probabilité de saut d'un atome de la monocouche K vers la monocouche L. Ce paramètre est proportionnel au flux des ions incidents et dépend de l'énergie et du mécanisme d'interaction des atomes avec le solide.

La variation dans le temps de la concentration des atomes de type i dans la monocouche K s'écrit :

$$\left(\frac{dc_i^{(K)}}{dt} \right) = \left(\frac{dc_i^{(K)}}{dt} \right)_{Reloc} + \left(\frac{dc_i^{(K)}}{dt} \right)_{Relax} \quad (AII-8)$$

où le terme décrivant la relocalisation s'écrit comme suit :

$$\left(\frac{dc_i^{(K)}}{dt} \right)_{Reloc} = \sum_{L=1}^{\infty} w_i^{(LK)} c_i^{(L)} - \sum_{L=-\infty}^{\infty} w_i^{(KL)} c_i^{(K)} \quad (AII-9)$$

Le premier terme décrit le flux d'atomes de type i arrivant sur la monocouche K en provenance de toutes les autres monocouches comprises entre la surface ($K = 1$) et le volume ($K = +\infty$).

Le second terme correspond au flux d'atomes de type i quittant la monocouche K. On considère une somme de $(-\infty)$ à $(+\infty)$ car les atomes peuvent être transférés du volume $(+\infty)$ au vide $(-\infty)$.

Si la distribution des atomes dans les monocouches est connue au temps t, la concentration au temps $t+\Delta t$, en atomes de type i dans la monocouche K, après relocalisation, est donnée par :

$$\tilde{c}_i^{(K)}(t + \Delta t) = c_i^{(K)}(t) + \left(\sum_{L=1}^{\infty} w_i^{(LK)} c_i^{(L)} - \sum_{L=-\infty}^{\infty} w_i^{(KL)} c_i^{(K)} \right) \cdot \Delta t \quad (AII-10)$$

Il en résulte que le nombre total d'atomes dans une monocouche n'est pas constant :

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^m c_i^{(K)} \right) \neq 0 \quad (AII-11)$$

m étant le nombre de constituants dans la monocouche K.

Le processus de relaxation permet de satisfaire la condition :

$$\sum_i c_i^{(K)} = 1 \quad (\text{AII-12})$$

La normalisation s'effectue pendant le processus de relaxation où il y a deux cas à considérer :

- Si l'équation (AII-9) donne $\tilde{c}_i^{(K)} < 1$, alors la pulvérisation est le phénomène prépondérant et l'équation (AII-9) comportera un autre terme correspondant à la fraction d'atomes $(1 - \tilde{c}^{(K)})$ qui est transférée de la monocouche K vers la monocouche (K+1) :

$$\Delta \tilde{c}_i^{(K)} = (1 - \tilde{c}^{(K)}) \frac{\tilde{c}_i^{(K+1)}}{\tilde{c}^{(K+1)}} \quad (\text{AII-13})$$

- Si $\tilde{c}^{(K)} > 1$, alors la totalité des atomes est transférée de la monocouche (K+1) vers la monocouche K et la concentration devient :

$$\Delta \tilde{c}_i^{(K)} = (\tilde{c}^{(K)} - 1) \frac{\tilde{c}_i^{(K)}}{\tilde{c}^{(K)}} \quad (\text{AII-14})$$

La relocalisation est proportionnelle aux pertes d'énergie qui peuvent être décrites par des fonctions gaussiennes. On définit donc le taux de relocalisation par :

$$w_i^{(KL)} \approx \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{h_0(K-1) - R_{pd}}{\Delta R_{pd}} \right)^2 \right] \quad (\text{AII-15})$$

Il faut considérer deux cas :

- Si $h_0(K-1) > R_{pd}$, alors $w_i^{(KL)} \approx \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{h_0(K-1) - R_{pd}}{\Delta R_{pd2}} \right)^2 \right]$ (AII-16)

- Si $h_0(K-1) < R_{pd}$, alors $w_i^{(KL)} \approx \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{h_0(K-1) - R_{pd}}{\Delta R_{pd1}} \right)^2 \right]$ (AII-17)

De plus, la probabilité de fréquence de saut décroît quand la longueur de relocalisation entre les monocouches K et L croît. En introduisant une longueur caractéristique de relocalisation λ_i , la probabilité de relocalisation s'écrit :

$$w_i^{(KL)} = w_{i,o} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{h_0(K-1) - R_{pd}}{\Delta R_{pd}} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{h_0(K-L)}{\lambda_i} \right)^2 \right] \quad (\text{AII-18})$$

Si $K = L$ et $h_0 \cdot (K-1) - R_{Pd} = 0$, alors $w_{i,0} = w_i^{(KL)}$ pour le mélange dû aux cascades de déplacement. Le facteur $w_{i,0}$ peut être défini comme représentant la vitesse de déplacement maximum et il est proportionnel à la densité de courant et à l'énergie seuil de déplacement du cristal.

Pour tenir compte des interactions entre les atomes quittant le solide et les atomes du solide, nous introduisons une distance caractéristique $L_{s,i}$.

- Si les atomes éjectés sont à une distance inférieure à $L_{s,i}$, ils reviendront sur la surface et seront distribués aléatoirement.
- Si les atomes éjectés sont à une distance supérieure à $L_{s,i}$, ils quitteront le solide (pulvérisation).
- Si les atomes éjectés n'interagissent pas avec le solide, alors $L_{s,i}$ est nulle.

Cela implique que dans la 1^{ère} monocouche, il faut ajouter le nombre d'atomes de type i relocalisés Δc_i^R . Ce nombre est défini par :

$$\Delta c_i^R = \sum_{L=0}^{-L_{s,i}} \sum_{K=1}^{\infty} w_i^{(KL)} c_i^{(K)} \quad (\text{AII-19})$$

En fait la relocalisation de surface est la combinaison de deux processus : le mouvement stochastique et l'adsorption. Cela conduira à l'enrichissement ou à la diminution de la composition de surface. Il peut donc être considéré comme un processus de ségrégation.

III. Diffusion

La pulvérisation préférentielle et la relocalisation des atomes changent la composition dans le solide et créent des gradients de concentration entre les monocouches. Ceci provoque une redistribution des atomes entre monocouches par un processus de diffusion thermique.

Le flux d'atomes, en présence d'un gradient de concentration, suit la loi de Fick qui s'écrit :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (\text{AII-20})$$

Pour la monocouche K ($K \geq 2$), les cinétiques de concentration des atomes de type i peuvent s'écrire sous forme d'incrément finis avec un pas équivalent à h_0 , épaisseur d'une monocouche :

$$\left(\frac{dc_i^{(K)}}{dt} \right)_{diff} = \frac{D^{(K)}}{h_0^2} (c_i^{(K+1)} - c_i^{(K)}) + \frac{D^{(K-1)}}{h_0^2} (c_i^{(K+1)} - c_i^{(K)}) \quad (\text{AII-21})$$

où $D^{(K)}$ est le coefficient de diffusion moyen entre les monocouches voisines. Cette équation ne peut pas s'appliquer pour la 1^{ère} monocouche, sachant que la diffusion ne peut pas changer le nombre d'atomes dans le substrat. L'équation pour la 1^{ère} monocouche s'écrit donc :

$$\left(\frac{dc_i^{(1)}}{dt} \right)_{diff} = \frac{D^{(1)}}{h_0^2} (c_i^{(2)} - c_i^{(1)}) \quad (\text{AII-22})$$

Si l'on considère que le coefficient de diffusion D est le même dans toutes les monocouches et pour tous les éléments du solide, la diffusion thermique peut s'écrire :

- Pour la 1^{ère} monocouche : $\left(\frac{dc_i^{(1)}}{dt} \right)_{diff} = \frac{D}{h_0^2} (c_i^{(2)} - c_i^{(1)}) \quad (\text{AII-23})$

- Pour les monocouches K : $\left(\frac{dc_i^{(K)}}{dt} \right)_{diff} = \frac{D}{h_0^2} (c_i^{(K+1)} - c_i^{(K-1)} - 2c_i^{(K)}) \quad (\text{AII-24})$

La solution stationnaire aux équations (AII-4), (AII-9) et (AII-21) donne les profils de concentration des éléments de la couche altérée par diffusion thermique et diffusion due aux irradiations. Ceux-ci sont dépendants des paramètres R_{pd} et ΔR_{pd} .

Annexe III :
Traitements d'images

```
var { global }  
  FilterSize: real; { 0-100% of image size }  
  TransitionWidth: real; { 0-100% of filter radius }  
  PlotFilter: boolean;
```

macro 'Autocorrelation';

```
var  
  fft1, fft2: integer;  
begin  
  fft('foreward');  
  fft1 := pidNumber;  
  ImageMath('cmul', fft1, fft1, 1, 0, 'FFT2');  
  fft2 := pidNumber;  
  SelectPic(fft1);  
  Dispose;  
  SelectPic(fft2);  
  fft('Inverse');  
  fft('Swap Quadrants');  
  SetPicName('Autocorrelation')  
end;
```

macro 'radial average';

{Effectue une moyenne radiale, trace la droite correspondant à la coupe}

```
VAR  
  dim,xmini,xmaxi,ymini,ymaxi : INTEGER;  
  angle,ncut,i,width,incx,incy : INTEGER;  
  pasanglerad:REAL;  
  name:STRING;
```

```
BEGIN
    width:=2;
    dim:= GETNUMBER('dimension de l image',128);
    name:= GETSTRING('nom du fichier de sauvegarde','profile');
    ncut:=GETNUMBER('nombre de coupes ', 5);
    angle:=GETNUMBER('pas angulaire', 10);
    pasanglerad:=3.14159*angle/180;
    xmini:=0;
    ymini:=0;
    xmaxi:=0;
    ymaxi:=0;
    FOR i:=0 TO ncut DO
        BEGIN
            xmini:=TRUNC(dim*(1000-1000*COS(i*pasanglerad))/2)/1000;

            xmaxi:=TRUNC(dim*(1000+1000*COS(i*pasanglerad))/2)/1000;□
            ymini:=TRUNC(dim*(1000-1000*SIN(i*pasanglerad))/2)/1000;
            ymaxi:=TRUNC(dim*(1000+1000*SIN(i*pasanglerad))/2)/1000;
            { GETLINE(xmini,ymini,xmaxi,ymaxi,width); }
            KILLROI;
            MAKELINEROI(xmini,ymini,xmaxi,ymaxi);
            { DrawBoundary; }
        PLOTPROFILE;
        EXPORT(name,i);
    END
END;
```

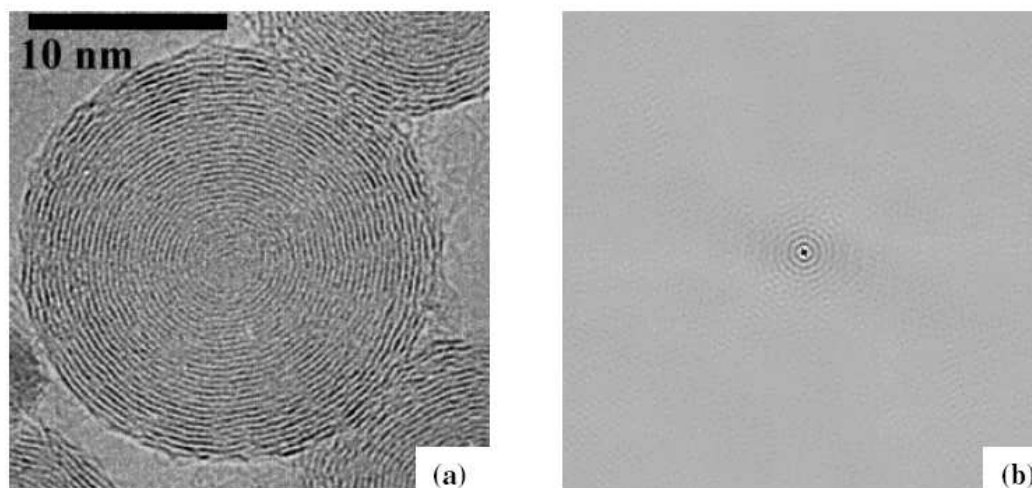


Figure AIII-1 : (a) Micrographie de METHR d'un oignon et (b) Image après traitement par auto-corrélation

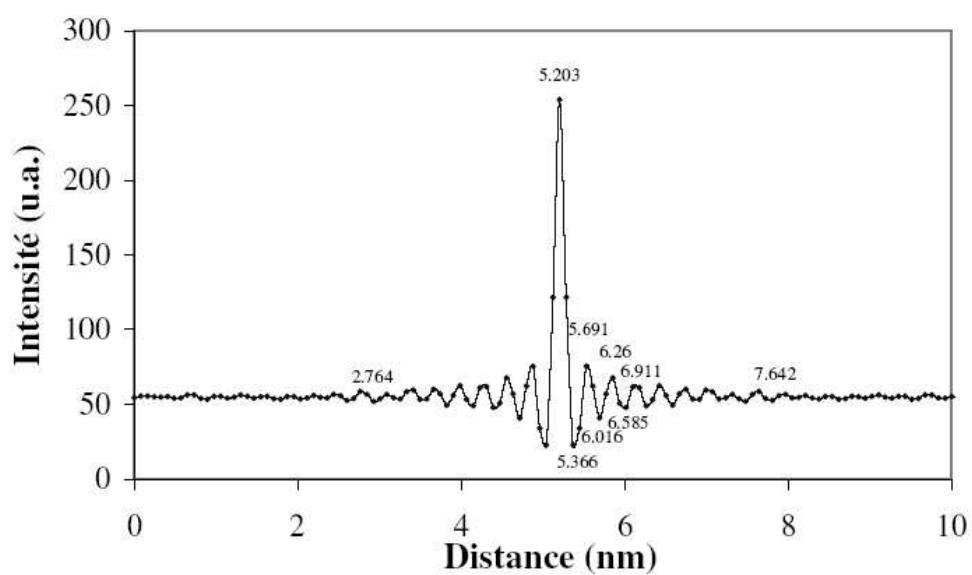


Figure AIII-2 : Coupes moyennées sur l'image obtenue après auto-corrélation