



HAL
open science

Croissance de nanofilaments d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de gallium dans un arc électrique : étude microstructurale et propriétés optiques

Claire Arnoult

► To cite this version:

Claire Arnoult. Croissance de nanofilaments d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de gallium dans un arc électrique : étude microstructurale et propriétés optiques. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL081N . tel-01752546

HAL Id: tel-01752546

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752546>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité : Sciences et Ingénierie des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Claire ARNOULT

Le 27 octobre 2005

**Croissance de nanofilaments d'oxyde d'aluminium et
d'oxyde de gallium dans un arc électrique.
Etude microstructurale et propriétés optiques.**

Membres du jury :

M. M. Piecuch	, Président
M. H. Scherrer	, Directeur de thèse
Mme S. Begin	, Rapporteur
M. C. Laurent	, Rapporteur
Mme D. Mercurio	, Examineur
M. X. Devaux	, Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux (UMR CNRS-INPL-UHP 7556) à l'Ecole des Mines de Nancy.

Je remercie mon Directeur de Thèse, le Professeur Hubert Scherrer, du groupe de thermoélectricité, pour avoir accepté cette responsabilité. Je le remercie aussi pour sa disponibilité et ses conseils.

Cette thèse fut co-dirigée par Xavier Devaux, Chargé de Recherche CNRS. Je le remercie pour m'avoir accordé sa confiance et pour m'avoir guidée dans mon travail. Je le remercie aussi pour les précieuses discussions que j'ai pu avoir avec lui.

J'exprime également mes remerciements au Professeur Sylvie Begin de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg) et au Professeur Christophe Laurent de l'Université Paul Sabatier (Toulouse) d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire.

Le Professeur Danièle Mercurio de l'Université de Limoges m'a fait l'honneur de participer à ce jury. Je la remercie de l'intérêt qu'elle a montré pour mes travaux.

Je remercie aussi le professeur Michel Piecuch, Directeur du Laboratoire de Physique des Matériaux, pour avoir examiné ce travail et présidé ce jury.

L'étude de cathodoluminescence a été réalisée au Laboratoire de Spectroscopie Physique de Grenoble. Je remercie Jean Michel Gérard de m'avoir permis d'établir cette collaboration et Fabian Rol pour son soutien technique et sa disponibilité.

Tous mes remerciements aussi à Hervé Rinnert pour avoir effectué les mesures de photoluminescence et pour ses remarques pertinentes sur leurs exploitations.

Je tiens à remercier aussi Patrick Weisbecker et le Professeur Michel François pour leurs conseils sur l'interprétation des résultats RX, Lionel Aranda pour avoir réalisé les mesures ATD-ATG, Christine Clément pour avoir subi sans sourciller le développement de la tonne de négatifs MET que j'ai du faire et Valérie Demange pour avoir grandement contribué à l'indexation de certains clichés de diffraction électronique.

Je voudrais remercier tous ceux du laboratoire qui m'ont permis de tenir la distance par leur gentillesse et leurs encouragements (ils se reconnaîtront). Une pensée spéciale pour Sylvie, colloc de bureau, qui a partagé son tout petit bureau et pour Thomas, colloc d'appart, spécialiste de la ratatouille (Hé ! N'oublies pas : la réponse est 42 !).

Une spéciale dédicace pour Pascal « Papy », encore MERCI pour tout ! ;-p

Merci aussi à tous mes amis qu'ils soient de Nancy ou d'ailleurs, de l'Ecole des Mines ou non, que je ne peux pas citer tous sous peine de ne jamais terminer ces remerciements. Je les remercie pour les bons moments passés ensemble : les gâteaux du vendredi soir, les soirées jeux de cartes, les virées en rollers, les cascades qui vont avec, la danse, la grimpe, les soirées diverses et variées,...

Ma dernière pensée va à ma famille que je ne remercierais jamais assez pour tout et pour ce qui reste à venir.

Sommaire

Introduction	8
Chapitre 1 : Introduction bibliographique.....	11
1. Croissance unidimensionnelle	11
1.1. Méthodes « top to bottom »	11
1.2. Méthodes utilisant un moule (« template »).....	11
1.3. Croissance à partir d'une interface liquide – solide	12
1.4. Croissance imposée par la structure cristallographiques.....	13
1.4.1. Matériaux ayant une structure anisotrope	13
1.4.2. Contrôle des vitesses de croissances des différentes facettes du germe	14
1.5. Assemblage de nanoparticules	14
2. Les oxydes d'aluminium	14
2.1. Introduction	14
2.2. Alumines les plus courantes.....	15
2.2.1. α -Al ₂ O ₃	15
2.2.2. Structure spinelle.....	16
2.2.3. γ -Al ₂ O ₃ et η -Al ₂ O ₃	17
2.2.4. δ -Al ₂ O ₃	18
2.2.5. θ -Al ₂ O ₃	18
2.2.6. Transitions entre les alumines métastables	18
2.3. Alumines métastables particulières.....	19
2.3.1. γ -Al ₂ O ₃ (Fm-3m).....	19
2.3.2. γ -Al ₂ O ₃ (I4 ₁ /amd)	20
2.3.3. δ^* -Al ₂ O ₃ (P222)	21
2.4. Méthodes plasma pour l'élaboration d'oxydes et de nitrure d'aluminium	21
2.4.1. Généralité sur l'arc électrique	21
2.4.2. Synthèse de poudres nanométriques à base d'aluminium par plasma	22
2.5. Synthèses de nanofils d'oxyde d'aluminium	22
3. L'oxyde de gallium	24
3.1. Cristallographie des oxydes de gallium et transitions de phases	24
3.2. Synthèses de nanofils d'oxyde de gallium	25
3.3. Méthodes plasma pour l'élaboration d'oxyde et de nitrure de gallium.....	26

Chapitre 2 : Techniques expérimentales..... 29

1. Elaboration des poudres	29
1.1 Dispositif expérimental	29
1.2. Protocole expérimental.....	30
2. Techniques de caractérisation.....	32
2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	32
2.1.1. Poudres collectées sur le filtre.....	32
2.1.2. Morphologies des « volcans ».....	33
2.2. Caractérisation microstructurale des poudres	34
2.2.1. Diffraction des rayons X	34
2.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	39
2.2.3. Attaques chimiques	42
2.2.4. Analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD/ATG)	42
2.3. Caractérisation des propriétés optiques.....	42
2.3.1. Photoluminescence (PL)	42
2.3.2. Cathodoluminescence (CL).....	44

Chapitre 3 : Influence des conditions d'élaboration sur la croissance des nanofils 47

1. Nanofils d'oxyde d'aluminium.....	47
1.1. Présentation des expériences de pulvérisation	47
1.1.1. Déroulement de l'élaboration.....	47
1.1.2. Morphologie des poudres	48
1.1.3. Morphologie du coeur des « volcans ».....	52
1.1.4. Identification et quantification des phases par diffraction des rayons X	52
1.2. Influence de la composition du gaz.....	55
1.2.1. Evolution morphologique en fonction de composition du gaz	56
1.2.2. Compositions des poudres en fonction du mélange gazeux utilisé.....	58
1.2.3. Bilan sur l'influence de la composition du milieu réactionnel.....	61
1.3. Influence du débit.....	62
1.4. Influence de la pression à l'intérieur de l'enceinte	63
1.5. Influence de la puissance d'arc	64
1.6. Principales conclusions sur la synthèse de nanofils d'oxyde d'aluminium	66
2. Nanofils d'oxyde de gallium	67
2.1. Présentation d'un essai caractéristique.....	67

2.1.1. Déroulement de l'élaboration.....	68
2.1.2. Morphologie des poudres	68
2.1.3. Structure du cœur du « volcan ».....	71
2.1.4. Etude par diffraction des rayons X.....	71
2.2. Influence de la composition du gaz.....	72
2.3. Influence de la puissance d'arc	75
2.4. Bilan sur la synthèse de nanofils d'oxyde de gallium.....	76

Chapitre 4 : Caractérisation microstructurale des poudres, Mécanisme de croissance 79

1. Poudres élaborées à partir de l'aluminium.....	79
1.1. Etude microstructurale des nanofils	79
1.2. Microstructure des particules	86
1.2.1. Particules sphériques	86
1.2.2. Particules « agglomérées »	89
1.2.3. Particules frittées	90
1.2.4. Particules facettées et « baguettes »	91
1.2.5. Amas de grains	92
1.3. Localisation des nanofils.....	92
1.4. Germination des nanofils	96
2. Poudres élaborées à partir du gallium	98
2.1. Étude microstructurale	98
2.1.1. Les nanofils	98
2.1.2. Les particules.....	99
2.2. Localisation et germination des nanofils.....	100
3. Mécanismes de croissance	101

Chapitre 5 : Propriétés optiques 105

1. Poudres d'alumines	105
1.1. Centres de luminescence dans les alumines.....	105
1.2. Propriétés de photoluminescence des poudres synthétisées.....	106
1.2.1. Evolution en fonction de la quantité d'aluminium présent dans la poudre	107
1.2.2 Evolution en fonction du pourcentage d'alumine δ^*	108
1.2.3. Influence du traitement thermique	109
1.2.4. Mesures en température	110
1.2.5. Identification des bandes de luminescence	110

1.3. Etude de l'influence de la morphologie par cathodoluminescence.....	111
1.4 Perspectives.....	115
2. Poudres d'oxyde de gallium	116
2.2. Photoluminescence et cathodoluminescence des poudres d'oxyde de gallium	116
2.3. Perspectives.....	118
Conclusion.....	121
Références bibliographiques	124

Introduction

Introduction

Les nanomatériaux sont définis comme des systèmes pour lesquels au moins une de leurs dimensions est inférieure ou égale à 100 nm. On distingue les nanomatériaux à deux dimensions (super réseaux, plaquettes d'épaisseur nanométrique), ceux à une dimension (nanofils, nanotubes) et ceux à zéro dimension (nanosphères, nanoparticules).

Leur principale caractéristique, en raison d'une réduction de taille, se situe au niveau de leurs propriétés qui sont différentes de celles des matériaux massifs. Ces propriétés « nouvelles » peuvent provenir de l'intensification des effets de surface ou de l'apparition d'effet de confinement quantique. En diminuant les dimensions des matériaux, le rapport surface / volume est augmenté. Les phénomènes de surface prennent une place de plus en plus importante dans le comportement global du matériau et vont, par exemple, modifier les conditions de stabilité des matériaux^[1]. En dessous d'une certaine dimension critique, de quelques nanomètres, il peut apparaître des phénomènes directement liés au confinement quantique.

Actuellement, de nombreux rapports ou revues font état de l'avancée de la recherche sur les matériaux nanostructurés tant sur leurs synthèses, leurs caractérisations, leurs propriétés que sur leurs utilisations dans des dispositifs nanotechnologiques^[2-7]. Ils témoignent de l'intérêt grandissant pour ces « nouveaux » matériaux à la fois pour une compréhension fondamentale et une vérification expérimentale des phénomènes physiques et chimiques qui interviennent à ces ordres de grandeur (nanosciences), mais aussi pour des applications potentielles dans des dispositifs technologiques (nanotechnologie).

La condensation de vapeurs produites par un arc électrique est une méthode pouvant générer facilement des structures unidimensionnelles (nanotubes de carbone^[8], nanotubes de BN^[9], nanofils de SiC^[10]...) même si les produits obtenus ne sont pas uniquement composés de nanofils. Le premier objectif de cette étude consiste à développer une recherche expérimentale autour de l'élaboration de nanofils d'oxydes par arc électrique afin d'en maîtriser la croissance et d'en comprendre le mécanisme. Le deuxième objectif concerne l'étude de leurs propriétés optiques de luminescence, les oxydes sous forme nanométrique présentant le plus souvent des propriétés optiques intéressantes pour des applications dans les dispositifs optoélectroniques.

Les oxydes d'aluminium et de gallium ont été choisis car ils possèdent tous les deux des comportements d'émetteurs de lumière dans l'ultraviolet et le visible. Les alumines peuvent présenter des bandes d'émissions ultraviolettes dues à la présence de lacunes d'oxygène dans leurs structures. De plus lorsqu'une faible proportion de métaux de transition est substituée aux aluminiums, l'alumine émet à des longueurs d'onde précises dépendant de l'impureté introduite et de sa concentration. Par exemple, l'alumine dopée au chrome (rubis) ou avec du titane émet dans le rouge^[11-14]. Les bandes de luminescence de l'oxyde de gallium sont situées du vert à l'ultraviolet^[15-18]. L'émission peut être intense, ce qui en fait un bon candidat pour des dispositifs optoélectroniques de petites dimensions nécessitant une émission énergétique. Il paraît être une bonne alternative au nitrure de gallium. Comme l'aluminium et le gallium ont une chimie voisine, il est permis de supposer qu'ils auront des réactivités et modes de croissances similaires.

Ce mémoire est divisé en cinq parties. L'étude bibliographique présentée dans le premier chapitre est axée sur les différents mécanismes de croissances à une dimension déjà identifiés. Elle donne aussi les caractéristiques des oxydes d'aluminium et de gallium (cristallographie, techniques d'élaboration employées à leur élaboration sous forme de nanofils).

Le deuxième chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental mis en œuvre pour élaborer les poudres contenant des nanofils. Les différentes techniques de caractérisation des poudres sont ensuite décrites.

L'influence des paramètres expérimentaux sur la nature et la morphologie des poudres est exposée dans le troisième chapitre. Les poudres contenant des nanofils ont été obtenues par pulvérisation réactive d'un lingot d'aluminium ou de gallium au moyen d'un arc électrique. L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X a permis d'identifier et de quantifier les phases formées. La morphologie des poudres a été définie par observation par microscopie électronique à balayage et transmission. Le lien entre les conditions d'élaboration et la nature et la morphologie des poudres est présenté.

Le quatrième chapitre présente l'analyse microstructurale locale des poudres. Elle est réalisée dans le but de déterminer la phase constituant chaque type de particules et de nanofils présents dans les poudres. Cette étude est réalisée par microscopie électronique à transmission et les techniques associées (diffraction électronique, EDS, EELS). L'étude est poursuivie par la détermination des sites de croissance de fils. Après l'analyse comparative des résultats obtenus pour les nanofils d'oxyde d'aluminium et de gallium, un mécanisme de croissance des nanofils est proposé.

Les propriétés optiques de photoluminescence et cathodoluminescence des poudres et des nanofils sont introduites dans le dernier chapitre. Cette étude permettra de déterminer si les propriétés de luminescence des oxydes d'aluminium et de gallium proviennent d'une caractéristique intrinsèque des oxydes nanostructurés ou si la morphologie de nanofils intervient sur les propriétés optiques.

Chapitre 1 :

Introduction bibliographique

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

1. Croissance unidimensionnelle

La difficulté rencontrée dans la synthèse de nanoéléments unidimensionnelles réside dans un bon contrôle de leurs morphologies, des dimensions, de leurs compositions et puretés chimiques. Il n'existe pas de méthode générale pour la croissance à une dimension mais de nombreuses techniques d'élaboration sont déjà employées.

1.1. Méthodes « top to bottom »

Pour générer des nanostructures unidimensionnelles, des méthodes dites « top to bottom » peuvent être utilisées. Leur principe général consiste à générer des nanostructures à partir de matériaux de taille micrométrique en réduisant leurs dimensions.

Ces objets micrométriques sont fabriqués par des techniques conventionnelles de microfabrication. Leurs dimensions sont réduites par déformations isotropes (étirement, traction) lorsque les matériaux sont amorphes ou polycristallins ou par attaques chimiques anisotropes sur un monocristal^[7]. Leurs dimensions peuvent être réduites de quelques micromètres à moins de 100 nm.

Il peut être cité aussi comme exemples les nombreuses techniques de nanolithographie avancées faisant intervenir des faisceaux d'électrons (« electron beam writing »), des ions (« focused-ion beam writing ») ou des rayonnements, rayons X ou d'extrême ultraviolet^[19].

1.2. Méthodes utilisant un moule (« template »)

L'utilisation d'un moule va permettre de confiner la croissance selon une direction. Deux types de moules peuvent être distingués :

- Les moules « durs » :

Ce sont des substrats composés de pores ou canaux plus ou moins ordonnés entre eux (film polymère, membrane d'alumine anodisée...)^[20-22] ou des substrats solides présentant en surface des reliefs de structure^[23]. Ces reliefs peuvent être naturels ou créés artificiellement par lithographie ou attaques chimiques. Différentes techniques de remplissage de ces moules sont utilisées : dépôt en phase vapeur (CVD, pulvérisation cathodique) ou en solution (électrodéposition).

Des nanostructures unidimensionnelles préalablement synthétisées (nanotubes de carbone, nanofils) peuvent aussi être utilisées. Le principe consiste à introduire le matériau désiré à l'intérieur des structures tubulaires (nanotubes de carbone^[24-25]) ou à le déposer à la surface des structures nanofilamentaires^[26-27]. Il se forme alors un nanocable coaxial. Une dernière méthode consiste à modifier la composition chimique du nanofil de départ par

transformation de phases ou réaction chimique tout en conservant la morphologie filamenteuse^[28].

L'utilisation d'un moule permet de maîtriser certaines caractéristiques des nanofils, et nanotubes : le diamètre des fils ou des tubes est directement lié au diamètre du moule et l'aspect de leurs surfaces correspond à celui du guide. En général les nanostructures obtenues sont polycristallines et leur diamètre est important. Il peut se poser le problème d'élimination des moules par post traitement (attaque chimique, calcination..).

- Les guides « mous » :

C'est le cas des molécules de surfactant qui s'organisant en micelles cylindriques peuvent être alors utilisées comme nanoréacteur. Si les réactifs appropriés ont été introduits dans la préparation, les micelles vont confiner la croissance de fils tout en empêchant leurs coalescences^[29].

1.3. Croissance à partir d'une interface liquide – solide

Le principe général de cette stratégie de croissance est d'introduire une interface liquide-solide par le biais d'une nanoparticule généralement métallique. La nature de cette particule est choisie de façon à ce qu'il puisse se former un alliage de composition eutectique avec la phase que l'on veut faire croître. Une fois la nanogouttelette d'alliage formée, elle devient le site préférentiel de dissolution du réactif. Lorsque la gouttelette est saturée, il y a précipitation du matériau. Le processus de dissolution/précipitation étant continu, il y a formation d'un fil au niveau de l'interface entre la gouttelette d'alliage liquide et le substrat solide. La nanoparticule sert de vecteur à la croissance unidirectionnelle en devenant un site de dissolution préférentiel du réactif à condenser et en réduisant la dimension de l'interface de croissance. L'apport du matériau à faire croître peut être sous forme vapeur, sous forme liquide ou encore solide.

- Mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

Dans le cas présent, le matériau à faire croître est apporté sous forme de vapeur. Il se dissout dans les nanogouttelettes qui ont été déposées au préalable sur un support. Au fur et à mesure de la saturation de la nanogoutte d'alliage, il y a formation du nanofil. Les nanofils poussent à la surface du substrat, la particule d'alliage se retrouvant à l'extrémité flottante. Cette méthode est souvent employée pour la synthèse de nombreux nanofils semiconducteur (Si, Ge, GaN,...)^[30-32].

- Mécanisme Solution-Liquide-Solide (SLS)

Les nanoparticules « vecteurs » sont dispersées dans une solution contenant un précurseur du matériau que l'on va faire croître. En chauffant ce mélange, le précurseur se décompose et se dissout dans les nanoparticules « vecteurs ». Lorsque la composition de l'alliage particule - matériau atteint celle de l'eutectique, il y a précipitation et croissance de

nanofils. Les nanofils sont en suspension dans la solution et conservent une particule de composition voisine à celle de l'eutectique à l'une de leurs extrémités. On peut citer comme exemple la croissance en solution de nanofils de silicium en utilisant des nanoparticules d'or comme « vecteurs »^[33]

- Mécanisme Solide-Liquide-Solide (SLS)

L'apport de matière se fait ici par le substrat lui-même. Le substrat, recouvert de nanoparticules métalliques allant servir de « catalyseur » de croissance, est placé dans un four. Le matériau composant le substrat et les nanoparticules forment des gouttelettes d'alliage. Quand il y a sursaturation de matériau cible, il y a création d'une deuxième interface liquide - solide et précipitation. La croissance du nanofil se fait par la base. Contrairement au mécanisme VLS, la gouttelette se situe entre le substrat et le fil formé. En utilisant ce principe que des nanofils de silicium ont été synthétisés à partir d'un substrat de silicium recouvert de nickel^[34]

Que les réactifs soient apportés sous forme de vapeur, liquide ou solide, les nanofilaments ont une morphologie très uniforme. Ils sont généralement monocristallins, et présentent toujours une gouttelette à l'une de leurs extrémités. Les diamètres des nanoparticules « vecteur » déterminent le diamètre des nanofils. Ces caractéristiques communes signent un mécanisme L-S.

Ces méthodes permettent de synthétiser de très nombreux nanomatériaux à une dimension dès qu'il est possible de former un alliage de composition eutectique avec un catalyseur approprié (détermination avec le diagramme des phases). Mais les particules « vecteur » à l'extrémité des fils peuvent modifier potentiellement les propriétés des nanofils. Il peut se poser alors le problème d'élimination par post traitement.

1.4. Croissance imposée par la structure cristallographique

1.4.1. Matériaux ayant une structure anisotrope

Certains matériaux forment naturellement des structures à une dimension. Cette caractéristique est une conséquence de leur structure cristallographique qui est hautement anisotrope. Par exemple^[7], le sélénium a une structure électronique qui lui permet de former des liaisons covalentes ou de Van der Waal. Lorsqu'il cristallise sous sa forme trigonale, il s'organise en chaînes hélicoïdales d'atomes liés par des liaisons covalentes. Ces chaînes forment un réseau hexagonal lié par des liaisons de Van der Waal. La cristallisation se fait naturellement selon un axe favorisé par les liaisons de covalence. Ce phénomène est une conséquence de la structure électronique de l'atome qui induit une anisotropie des liaisons et par conséquent de la structure cristallographique.

1.4.2. Contrôle des vitesses de croissances des différentes facettes du germe

La forme d'un monocristal est déterminée par les énergies de surfaces de ces faces. A l'équilibre, les faces sont celles qui minimisent l'énergie totale de surface. Lorsqu'on fait croître un cristal, la matière apportée se dépose de préférence sur les faces dont l'énergie de surface est la plus élevée de façon à augmenter la surface des plans les plus énergétiquement favorables. En terme cinétique, les plans ayant l'énergie de surface la plus faible ont tendance à s'accroître rapidement, leur vitesse de croissance perpendiculaire aux plans étant minimale.

Si l'apport en matière est isotrope, la croissance se fait dans les trois directions de l'espace. Par contre si l'apport en matière est anisotrope, seule une croissance colonnaire peut avoir lieu. C'est le principe utilisé par le mécanisme appelé vapeur – solide (VS) : le matériau est apporté sous forme vapeur et déposé à la surface d'un substrat plan. Dans un premier temps, il y a formation de germes localisés. En contrôlant l'apport de matière (contrôle de la sursaturation), la croissance va être favorisée aux dépens de la germination. La vapeur arrivant « par le haut », il se forme des structures colonnaires. Dès qu'elles sont formées, la croissance latérale en est d'autant plus limitée que la concentration en vapeur à la base du fil est faible. Une condition nécessaire à ce mode de croissance est que la germination soit plus lente que la croissance des germes déjà formés.

Il est parfois observé une dislocation vis le long de l'axe du fil^[35]. Dans ce cas particulier, cette dislocation sert de site d'incorporation privilégié. La croissance se fait alors selon l'axe de la dislocation. Les filaments obtenus par ce mode de croissance sont appelés des « whiskers ».

1.5. Assemblage de nanoparticules

Il a été constaté que des nanoparticules pouvaient s'assembler spontanément sous forme de fil^[36-37]. Ce phénomène peut se produire sous l'effet d'interactions électrostatiques ou par agrégation orientée dictée par les énergies de surface^[5]. Si l'assemblage de nanoparticules présente beaucoup d'intérêt, le contrôle des morphologies est encore difficile.

2. Les oxydes d'aluminium

2.1. Introduction

L'alumine présente différentes variétés allotropiques : une phase stable (α), plusieurs phases métastables (η , γ , δ , θ , κ) et amorphe. Les domaines de stabilité des alumines et leurs séquences de transformation de phase sont présentés figure 1.1^[38]. Chaque transformation de phases est irréversible.

Les séquences de transformations de phases dépendent des précurseurs utilisés, de leurs cristallinité initiale, des impuretés présentes et du traitement thermique. Il arrive que les températures de transformation ou les phases intermédiaires soient différentes de celles

présentées figure 1.1. Par exemple, il est fréquent que la forme alumine θ ne soit pas observée lors de la transformation $\gamma \rightarrow \theta$.

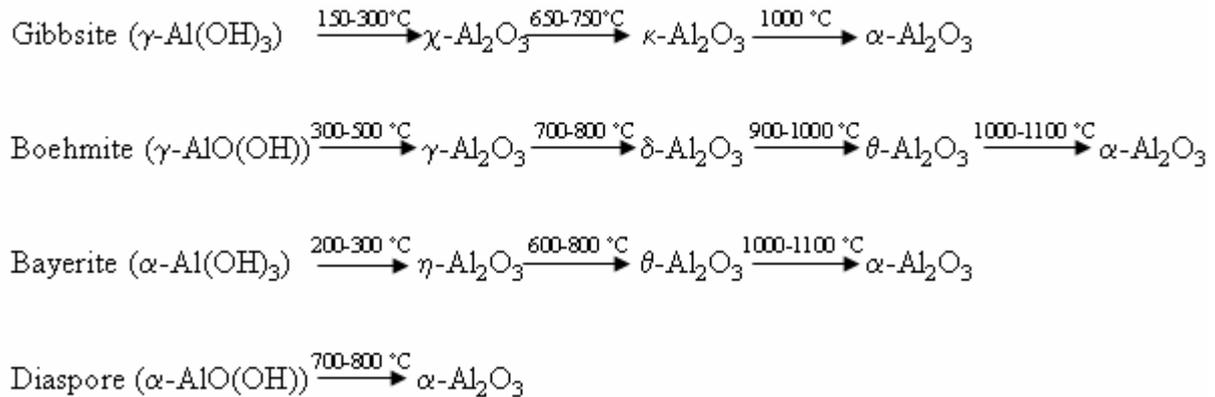


Fig.1.1 : Séquences de transformations des hydroxydes d'aluminium vers la phase α .

Toutes les structures stables ou métastables d'alumine peuvent être identifiées comme un sous réseau d'ions oxygène approximativement cubique compact ou hexagonal compact à l'intérieur duquel les cations se répartissent parmi les sites octaédriques et tétraédriques. Dans notre étude, nous nous intéresserons à celles dérivant d'un empilement cubique compact d'oxygène et à la forme stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Les phases métastables résultant d'un empilement cubique compact d'oxygène sont les formes d'alumine η , γ , θ et δ . Les différences entre ces variétés allotropiques proviennent la distribution des ions Al^{3+} dans le sous réseau d'oxygène, le désordre des cations provenant du précurseur et du procédé d'élaboration. Les phases deviennent plus ordonnées au fur et à mesure des transitions thermiques.

De nombreuses études ont été réalisées sur la détermination des structures et des mécanismes de transition entre les aluminés. Cependant il reste de nombreuses incertitudes sur les mécanismes de transition et sur la distribution exacte des aluminés dans toutes les structures métastables d'alumine. C'est pourquoi les structures les plus courantes sont d'abord présentées avant de décrire celles identifiées dans nos poudres.

2.2. Alumines les plus courantes

2.2.1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

L'alumine stable α cristallise selon une structure rhomboédrique. Son groupe d'espace est R-3c avec comme paramètres de mailles $a = 4,75 \text{ \AA}$ et $c = 12,97 \text{ \AA}$.

Le sous réseau d'oxygène est décrit par une structure hexagonale compacte d'ion oxygène occupant les positions 18c. Les cations Al^{3+} occupent 2/3 des sites octaédriques 12c (Fig.1.2)^[39].

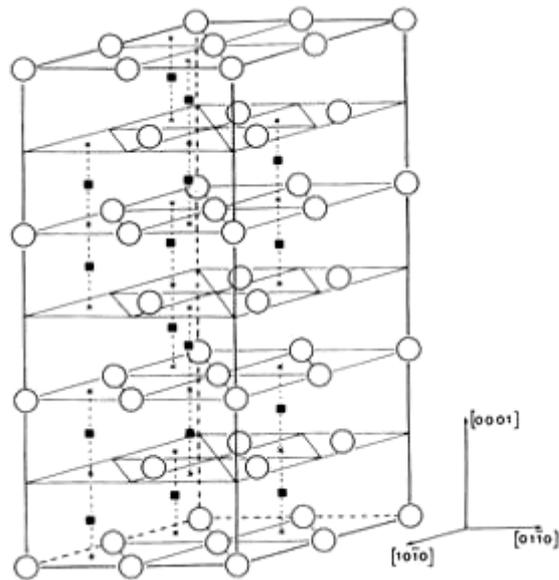


Fig.1.2 : Vue en perspective de la structure de l'alumine α . Les cercles blancs correspondent aux ions oxygène et les carrés noirs aux ions aluminium.

2.2.2. Structure spinelle

Les structures des alumines métastables peuvent être décrites comme des structures spinelle lacunaires.

La structure de la spinelle normale, AB_2O_4 , peut être décrite comme un sous réseau cubique $2 \times 2 \times 2$ compact d'oxygène dans lequel les cations A et B occupent les sites tétraédriques (cations A) et les sites octaédriques (cations B). Chaque maille comprend 8 unités formulaires AB_2O_4 soit 32 anions d'oxygène et 24 cations. La symétrie de la spinelle est décrite par le groupe d'espace Fd-3m.

La maille élémentaire peut être divisée en huit octants (Fig.1.3.a). Ces octants sont de deux types structuraux différents. Le premier type est centré sur un site tétraédrique. Ils renferment un tétraèdre AO_4 et $4/8$ d'ions A. Le deuxième type d'octant contient 4 ions B en sites octaédriques et 4 ions oxygène disposé en cube B_4O_4 et $4/8$ d'ions A. Les ions oxygènes occupent les même positions dans chacun des huit octants et forment un réseau cubique à faces centrées qui coordonne tétraédriquement les ions A et octaédriquement les ions B^[39].

Parfois il est utile de décrire la spinelle selon les plans $\{111\}$. Elle correspond à un empilement ABCABC d'oxygène et les empilements de cations correspondent à types deux couches, la première avec tous les cations dans des sites octaédriques, la deuxième pour laquelle les cations sont à la fois dans sites octaédriques et tétraédriques (tétraèdres pointant soit vers le haut soit vers le bas) comme le montre la figure 1.3.b.

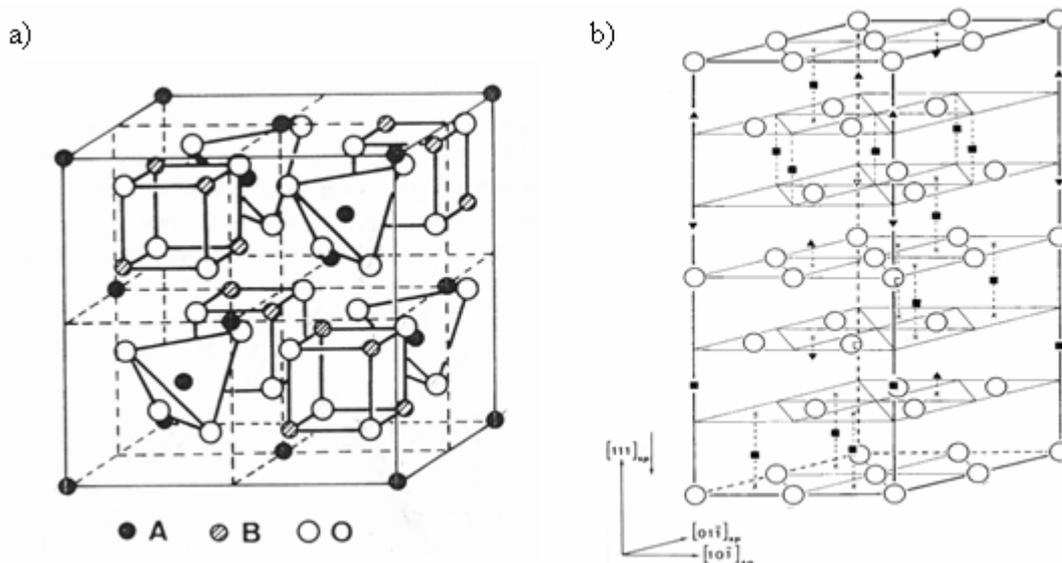


Fig.1.3 : Représentations de la structure spinelle AB_2O_4
 a) Représentation basée sur le réseau cubique faces centrées des cations A,
 b) Représentation basée sur le réseau oxygène selon l'axe $\{111\}$.

2.2.3. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

L'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est couramment décrite comme une spinelle lacunaire. Les 32 ions oxygène occupent tous les sites dédiés aux ions oxygènes de la structure spinelle (32e) qui est approximativement cubique compact. Les $21\frac{1}{3}$ ions aluminium ($21\frac{1}{3}$ afin de respecter la stœchiométrie des alumines) sont répartis sur les sites 16d octaédriques et 8a tétraédriques, les $2\frac{2}{3}$ lacunes sont distribuées aléatoirement dans les sites tétraédriques. Les réseaux de cations et de lacunes sont partiellement désordonnés. Mais malgré ce désordre, les relations de symétries entre les cations équivalents reste en accord avec celles du groupe d'espace de la spinelle : Fd-3m. Son paramètre de maille est de 7,90 Å.

L'occupation des sites octaédriques et tétraédriques par les ions Al^{3+} et surtout de la distribution des lacunes varient selon les auteurs^[38, 40-42]. En synthétisant les résultats obtenus lors des différentes études, il est possible de dire que 62 à 75 % des ions Al^{3+} occupent les sites 16d octaédriques avec un taux d'occupation de 100 %. Les autres ions Al^{3+} sont situés dans les sites 8a tétraédriques avec un taux d'occupation de 66,67 % à 84 %.

Il a été remarqué que la structure de l'alumine γ peut être considérée comme une structure cubique déformée ou tétragonale déformée^[38, 40-41]. Le sous réseau d'oxygène n'est pas toujours parfaitement cubique mais légèrement distordu ($a/c = 0,983 - 0,987$). Pourtant cette structure tétragonale reste encore décrite comme une symétrie Fd-3m.

L'alumine η de structure très proche de celle de l'alumine γ . Elle ne diffère de celle-ci que par une répartition des lacunes et des cations encore moins ordonnée que l'alumine γ ^[41].

2.2.4. $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

La phase δ est considérée comme une phase intermédiaire lors de la transformation $\gamma \rightarrow \theta$. Cependant cette phase n'est pas toujours observée lors de cette transition. Il n'existe pas pour cette phase de modèle structural bien défini^[38].

Elle peut cependant être considérée comme une surstructure de la phase γ . Sa maille élémentaire est composée de trois mailles spinelle avec 160 ions. La répartition des lacunes est plus ordonnée que la phase γ .

Deux descriptions ont été proposées :

- une maille tétragonale avec comme paramètres de maille : $a = b = a_\gamma$ et $c = 3a_\gamma$. Le groupe d'espace est de type P41. Elle est notée δ' .
- une maille orthorhombique de paramètres de maille: $a = a_\gamma$, $b = 2 a_\gamma$ et $c = 1.5 a_\gamma$. Le groupe d'espace correspondant est $P2_1 2_1 2_1$. Elle est noté δ .

Il n'est pas explicite qu'elles existent toutes les deux ou que l'une ne soit pas une déformation de l'autre. En effet leurs existences semblent très liées à la méthode de synthèse.

2.2.5. $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

C'est la dernière forme d'alumine métastable avant la stabilisation en phase α . L'alumine θ cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace C2/m. Ses paramètres de maille sont $a = 11,85 \text{ \AA}$ ($1,5 a_\gamma$), $b = 2,90 \text{ \AA}$ ($a_\gamma \sqrt{2}/4$), $c = 5,62 \text{ \AA}$ ($a_\gamma \sqrt{2}/2$). Les cations Al^{3+} sont répartis également sur les sites octaédriques et tétraédriques^[41].

2.2.6. *Transitions entre les aluminés métastables*

Excepté pour la transition $\theta \rightarrow \alpha$ qui s'accompagne d'une réorganisation du sous réseau d'oxygène, les transformations $\gamma \rightarrow \theta$ peuvent se décrire comme une réorganisation du sous réseau cationique et des lacunes, le réseau d'anions demeurant sensiblement inchangé. Toutes les études par diffraction des rayons X montrent que les réflexions provenant du sous réseau d'oxygène restent approximativement identiques durant les transformations ($\{400\}$ $\{440\}$ $\{222\}$), les changements arrivant sur les réflexions spécifiques $\{hkl\}$ avec $h, l = 2n + 1$ et $\{hk0\}$ avec $h = 2n$ provenant du réseau des cations^[38].

La tendance générale est la diminution progressive du nombre de Al^{3+} dans les sites tétraédriques et l'établissement d'un ordre dans la distribution des lacunes. Le tableau 1.1, inspiré du rapport de résumé les caractéristiques des aluminés métastables ayant un sous réseau d'anion cubique compact. Il est réduit aux phases précédemment présentées. Il permet de mettre en évidence les relations cristallographiques entre la phase γ et les autres phases aluminés. Les paramètres des phases δ , θ , sont des multiples du paramètre de la phase γ . Il existe aussi des relations simples d'orientation des plans et directions entre elles.

Phase	Paramètres de maille	Groupe d'espace	Nombre de cation par cellule unitaire	Relations d'orientation par rapport à l'alumine γ
γ -Al ₂ O ₃ η -Al ₂ O ₃	$a\gamma \approx 7,9 \text{ \AA}$	Fd-3m	64 / 3	
δ -Al ₂ O ₃	$a \approx a\gamma$ $b \approx 2 a\gamma$ $c \approx 1,5 a\gamma$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	64	[100] δ // [001] γ (100) δ // (100) γ
δ' -Al ₂ O ₃	$a \approx a\gamma$ $c \approx 3 a\gamma$	P 41	64	[001] δ // [001] γ (100) δ // (100) γ
θ -Al ₂ O ₃	$a \approx 1,5 a\gamma$ $b \approx a\gamma \sqrt{2/4}$ $c \approx a\gamma \sqrt{2/2}$ $\beta = 104^\circ$	C2/m	8	[010] θ // [110] γ (100) θ // (001) γ

Tableau 1.1 : Caractéristiques des quatre phases alumines métastables ayant un sous réseaux d'oxygène cubique compact.

2.3. Alumines métastables particulières

Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, les structures cristallographiques des alumines qui ont été obtenues ne correspondent pas à celles des phases courantes d'alumines. Leurs groupes d'espace, Fm-3m, I4₁/amd et P222, indiquent que leurs structures dérivent probablement des symétries précédentes.

I. Levin et D. Brandon^[38] proposent de traiter les modifications de symétries qui accompagnent les transformations de phases comme une chaîne formelle d'opérations de symétrie entre les groupes de symétrie (théorie de Landau)^[38, 42]. Il est observé que la transformation de la symétrie Fd-3m à C2/m ($\gamma \rightarrow \theta$), figure 1.4, passe par la symétrie intermédiaire de groupe d'espace Fm-3m correspondant à la symétrie d'une de nos phases identifiées.

Le groupe d'espace I4/mmm, qui est une des symétries intermédiaires de cette transformation, fait partie du même groupe de symétrie que la phase identifiée comme I4₁/amd.

La dernière phase alumine présente dans nos échantillons, l'alumine P222, a une structure proche de l'alumine δ (P2₁2₁2₁) décrite précédemment.

2.3.1. γ -Al₂O₃ (Fm-3m)

Cette forme d'alumine correspond à une symétrie intermédiaire lors de la transformation $\gamma \rightarrow \theta$. Les groupes d'espace Fm-3m et Fd-3m (γ -Al₂O₃) appartiennent au même groupe ponctuel. Le groupe d'espace Fm-3m étant le groupe d'espace de symétrie maximale. Cette forme d'alumine correspondrait à une augmentation de l'ordre cationique à

l'intérieur de la phase spinelle lacunaire $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[38, 42]. Cependant E.J.W. Verwey^[43] décrit cette phase comme une structure moins ordonnée.

La structure de cette alumine peut être décrite comme un réseau cubique faces centrées avec 4 ions oxygène dans la maille en position 4b dans lequel les ions Al^{3+} sont distribués pour 70% sur les sites de coordination octaédrique 8c et 30% sur les sites tétraédriques 4a. Son paramètre de maille $a = 3,95 \text{ \AA}$ correspond à la moitié de celui de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dans la suite du manuscrit, elle est dénommée alumine γ_C , C correspondant à « cubique ».

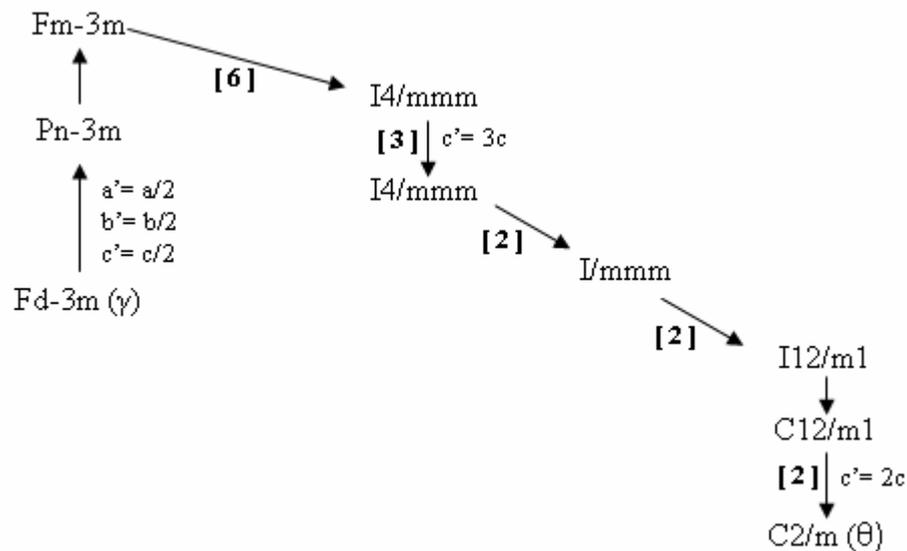


Fig. 1.4 : Relations de symétrie entre $Fd\text{-}3m$ et $C2/m$ correspondant à la transformation de phases $\gamma \rightarrow \theta$. Les flèches dirigées vers le haut indiquent une augmentation de symétrie, celles dirigées vers le bas une diminution de la symétrie du groupe d'espace. Celles verticales correspondent aux changements de symétries par translation uniquement dus à un changement dans l'occupation des sites. Les flèches inclinées correspondent à des changements de groupe par symétries de rotations dues à un déplacement atomique et un changement d'occupation des sites. Les nombres entre crochets correspondent aux nombres de variables cristallographiques attendues pour accompagner la réduction de symétrie.

2.3.2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($I4_1/amd$)

Cette forme d'alumine est décrite par un système tétragonal avec un groupe espace $I4_1/amd$ ^[40]. Ses paramètres de mailles sont $a = 5,60 \text{ \AA}$ ($\approx a_\gamma\sqrt{2}/2$) et $c = 7,83 \text{ \AA}$ ($\approx a_\gamma$). L'axe a est parallèle à l'axe $\{110\}$ de la phase cubique. Dans ce modèle il y a un plus grand ordre des lacunes sur toutes les positions de sites, tétraédrique et octaédrique.

En raison de sa structure tétragonale, cette phase d'alumine sera appelée γ_T .

2.3.3. δ^* - Al_2O_3 (P222)

Cette forme d'alumine n'a été observée qu'une fois par Fargeot et al^[44]. Leur étude a montré que cette phase métastable a une structure légèrement orthorhombique avec des paramètres de maille $a = 7,936 \text{ \AA}$ ($\approx a_\gamma$), $b = 7,956 \text{ \AA}$ ($\approx a_\gamma$), $c = 11,711 \text{ \AA}$ ($\approx 1,5 a_\gamma$). Elle correspond à un groupe d'espace P222 proche de l'alumine δ de groupe d'espace $P2_12_12_1$.

Les diagrammes de RX montrent qu'elle dérive d'une structure spinelle puisque l'on retrouve les réflexions provenant du sous réseau d'oxygène ($\{400\}$ $\{440\}$ $\{222\}$) de type spinelle. Elle présente un réseau périodique de défauts provenant de la réorganisation des sites cationiques et lacunaires. Cette réorganisation résulte d'une augmentation du nombre de cation occupant un site octaédrique et d'une diminution pour ceux occupant un site tétraédrique. La structure δ^* peut s'écrire $(Al_{0,833}) (Al_{1,833})O_4$.

2.4. Méthodes plasma pour l'élaboration d'oxydes et de nitrure d'aluminium

2.4.1. Généralité sur l'arc électrique

Un plasma DC (courant continu) se caractérise par une décharge électrique entre deux électrodes dans un gaz. La densité de courant est élevée et la différence de potentiel entre les électrodes est faible. Excité par une tension continue, il est constitué d'un flux d'électrons et d'ions circulant en sens inverse. Ces flux d'ions et d'électrons constituent le noyau de l'arc, ou colonne d'arc. La température, difficilement mesurable, peut atteindre des températures élevées dépendant de la nature des électrodes et des gaz plasmagènes présents dans l'environnement. Autour de la colonne d'arc, il se trouve une gaine gazeuse dont la température décroît rapidement quand on s'éloigne de l'arc. Elle est fréquemment appelée « zone chaude ». Dans la colonne d'arc, le flux des espèces n'est induit qu'électriquement, les phénomènes de convection étant négligeables. Hors de cette zone, les flux sont de plus en plus influencés par la convection naturelle.

Lors de la synthèse de poudres par arc, le matériau à évaporer est placé sur l'anode. La tâche anodique induit un échauffement localisé intense qui entraîne la fusion et la vaporisation du métal. La vapeur métallique produite est transportée par un flux gazeux et se condense en s'éloignant de la colonne d'arc. La nucléation et la croissance des poudres se fait par condensation des vapeurs métalliques. Lorsque le gaz plasmagène introduit est un gaz inerte, les particules formées sont métalliques. Si l'on introduit un gaz réactif, par exemple de l'oxygène ou de l'azote, la vapeur métallique peut réagir avec le gaz dissocié si les conditions thermodynamiques sont favorables. Il y a alors formation de particules d'oxyde ou de nitrure.

L'arc électrique fournit un environnement haute température chimiquement pur. La pureté du produit dépend uniquement de la pureté du matériau et des gaz utilisés. Le temps de rétention dans le plasma est court (de l'ordre de la milliseconde) ce qui favorise les réactions à cinétiques rapides. Les vitesses de refroidissement rapides permettent la formation de particules ultrafines pouvant être constituées de phases métastables.

2.4.2. Synthèse de poudres nanométriques à base d'aluminium par plasma

Lors de la formation de poudres ultrafines d'alumine par plasma, il a été souvent remarqué que les phases métastables sont préférentiellement formées plutôt que la forme stable α .

P.V. Ananthapadmanabhan et al.^[45] ont synthétisé des poudres ultrafines d'alumines à partir d'aluminium par torche plasma. La poudre obtenue est constituée de particules sphériques de diamètre allant de 10 nm à quelques centaines de nanomètres. Elles sont composées d'alumine γ .

En pulvérisant de l'aluminium par arc DC dans une atmosphère oxydante, P. Madhu Kumar et al.^[46] ont obtenu des poudres composées de particules sphériques (50 nm) d'alumine δ . Lors de recuits thermiques, réalisés pour observer la transition de phase $\delta \rightarrow \alpha$, ils ont remarqué que la transformation commence vers 1200 °C sans qu'il y ait de modification de la morphologie des particules. Les poudres conservent leur nature ultrafine. Lors des recuits à plus hautes températures, 1400 °C et 1600 °C, la poudre est composée d'alumine α . La taille des cristallites augmente de 50 nm à quelques centaines de nanomètres.

La formation des phases métastables plutôt que de la phase stable α est typique des méthodes ayant des vitesses de trempe élevées. La vitesse de nucléation d'un solide est déterminée par son énergie libre de nucléation (énergie d'interface liquide-solide). La vitesse relative de nucléation des différentes formes d'alumines dépend du rapport de leur énergie libre de nucléation. A partir d'estimations^[45], il a pu être montré que l'alumine γ se forme préférentiellement à l'alumine α à des températures inférieures à 1740 °C.

Lors de pulvérisation de lingot d'aluminium sous atmosphère contenant de l'azote, la poudre obtenue est composée de particules sphériques d'aluminium et de particules facettées de nitrure d'aluminium^[47-52]. H. Li et al.^[48] ont aussi observés la formation de baguettes striées de nitrure dont le diamètre est de 100 nm en moyenne pour des longueurs de 800 nm. H. Ageorges^[51-52] remarque que simultanément à la production de poudre, il se forme un gros « cristal » sur le lingot d'aluminium pouvant atteindre 5 cm de haut. L'étude de leur structure montre qu'ils sont constitués d'un ensemble complexe de particules de nitrure d'aluminium à l'intérieur d'une matrice d'aluminium.

2.5. Synthèses de nanofils d'oxyde d'aluminium

- Introduction d'un catalyseur

V. Valcarcel et al.^[53] ont synthétisé des fibres d'alumine α à partir d'aluminium et de poudre de SiO₂. Le mélange est déposé dans un creuset d'alumine à l'intérieur d'un four et chauffé pendant plusieurs heures à 1300 °C dans une atmosphère d'argon. Des fibres sont observées à la surface du creuset d'alumine. Les fibres obtenues font plusieurs centaines de micromètres de long. Leurs sections, hexagonales, mesurent de 0,1 μm à 10 μm de large. Ils sont monocristallins. Systématiquement une particule composée d'aluminium et de silicium,

est observée à l'extrémité flottante des fibres. Ils font la remarque que si un faible pourcentage de Fe_2O_3 est ajouté au mélange initial, les fibres obtenues sont plus longues. Ils proposent un mécanisme de croissance VLS.

C.C. Tang et al.^[54] ont repris ce procédé pour produire des nanofils d'alumine α . Ils remarquent que des nanofils poussent aussi à la surface des réactifs. Leurs diamètres varient de 30 à 60 nm pour des longueurs supérieures à 100 nm. Une particule contenant du silicium et du fer est présente au bout des fils. Ils précisent qu'il est possible de synthétiser des nanofils en chauffant à 1150 °C sous atmosphère d'argon et d'oxygène un mélange contenant uniquement de l'aluminium et de l'oxyde de fer.

J. Zhou et al.^[55] ont synthétisé des nanofils parfois ramifiés d'alumine α en utilisant le fer comme catalyseur. Ils ont chauffé un mélange de poudres d'aluminium, de carbure de silicium et de fer à 1700 °C sous argon. Les nanofils poussent à la surface des particules de SiC. Leur diamètre est d'environ 50 nm et leur longueur de 2 microns. Une nanoparticule contenant du fer est observée au bout de leur extrémité flottante. S'ils proposent un mécanisme de croissance des nanofils par un procédé VLS, ils n'expliquent pas la croissance des ramifications.

- Attaque chimique d'une membrane d'alumine

Z.L. Xiao et al.^[56] et Z. Yuan et al.^[57] ont synthétisé des nanofils et nanotubes d'alumine en réalisant des attaques chimiques sur des membranes d'alumine. Ces membranes, obtenues par anodisation de l'aluminium, sont plongées dans une solution diluée de soude. Selon les dimensions des pores constituant les membranes, le temps d'attaque, il est possible d'obtenir des nanofils ou nanotubes orientés de différentes dimensions.

- Utilisation de moules (« template »)

Y. Zhang et al.^[58] ont utilisé des nanotubes de carbone pour élaborer des nanotubes d'alumines. En chauffant à 1473 °K, sous argon ou ammoniac, des poudres d'aluminium et de nanotubes de carbone, ils obtiennent des nanofils ou des nanotubes d'alumines γ . L'oxygène ayant servi à l'oxydation de l'aluminium proviendrait de l'oxygène résiduel présent dans l'enceinte d'élaboration.

- Evaporation thermique sans ajout d'éléments catalyseur de croissance

Q. Zhao et al.^[59] ont fait croître des nanofils orientés d'alumine sur un substrat de silicium par simple évaporation thermique d'un mélange de poudres d'aluminium et d'alumine. Le mélange de poudre est chauffé à 1000 °C sous balayage d'argon. La pression dans l'enceinte est maintenue à 150 Torr. L'analyse par diffraction des rayons X montre que les nanofils sont composés d'une phase alumine ayant une structure orthorhombique. Les nanofils, poussant à la surface du substrat, ont des diamètres de 40 nm environ pour des longueurs de 2 à 3 microns. Ils ont observé que des nanofils aussi poussaient à la surface de grosses particules (10 μm de diamètre) qui se sont formées sur le substrat. La densité de nanofils est importante. Ils sont de plus parfaitement alignés les uns par rapport aux autres. La composition de ces grosses particules n'est pas explicitement précisée, les auteurs supposant

qu'elles se forment au début de l'expérience. Aucune nanoparticule n'a été retrouvée à l'extrémité flottante des nanofils ce qui exclut un mécanisme VLS. Le mécanisme proposé est de type VS. Cependant les auteurs n'expliquent pas la formation des grosses particules, ni la croissance des fils à partir de celles-ci.

3. L'oxyde de gallium

3.1. Cristallographie des oxydes de gallium et transitions de phases

Comme l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de gallium existe sous plusieurs formes allotropiques, α , β , δ , ε et γ ^[60]. Ces variétés présentent de grandes similitudes cristallographiques avec les alumines. La principale différence est dans l'ordre des transitions de phases et dans la cristallographie de la phase finale.

La phase stable, la forme β , est l'isomorphe de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[61]. Sa structure cristalline correspond à une structure monoclinique de groupe d'espace $C2/m$. Les paramètres de maille sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 12,23 \text{ \AA} \\ b &= 3,04 \text{ \AA} \\ c &= 5,80 \text{ \AA} \\ \beta &= 103,7^\circ \end{aligned}$$

Il y a quatre unités Ga_2O_3 par maille. L'arrangement des ions dans la structure $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ est montré figure 1.5. Les ions oxygène sont arrangés dans un réseau distordu cubique compact. Les ions Ga^{3+} sont disposés soit dans les sites tétraédriques ou octaédriques distordus formés par les ions oxygène.

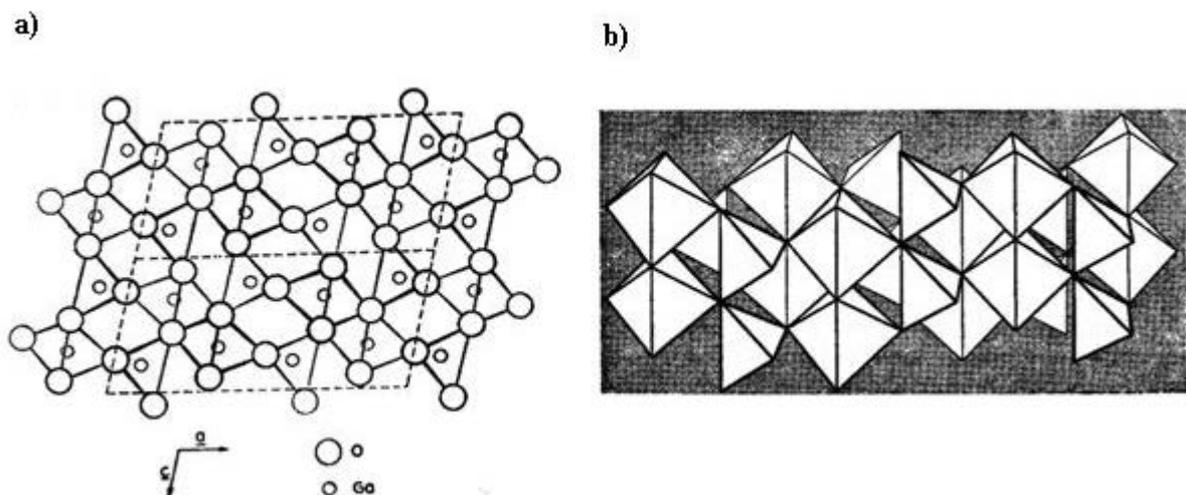


Fig.1.5 : Représentation de la structure cristallographique de l'oxyde de gallium β .
a) Projection de la structure de l'oxyde de gallium β , les lignes connectant les atomes indiquent la construction des octaèdres et tétraèdres.
b) Vue en perspective de l'arrangement des octaèdres et tétraèdres d'oxygène.

L'oxyde de gallium α est l'isomorphe de l'alumine α . Sa structure est rhomboédrique de groupe d'espace R-3c. Les paramètres de maille, a et c, sont respectivement de 4,98 Å et 13,43 Å. Les ions oxygène sont approximativement arrangés en un sous réseau hexagonal compact. Le gallium occupe les sites octaédriques.

Les autres formes allotropiques d'oxyde de gallium sont moins bien définies. On peut dire cependant que l'oxyde de gallium γ est l'isomorphe de l'alumine γ , que l'oxyde de gallium δ a un réseau cristallin cubique centré avec une maille de 10 Å et l'oxyde de gallium ε est l'isomorphe de l'alumine κ .

La figure 1.6 représente les séquences des transformations de phases des oxydes de gallium.

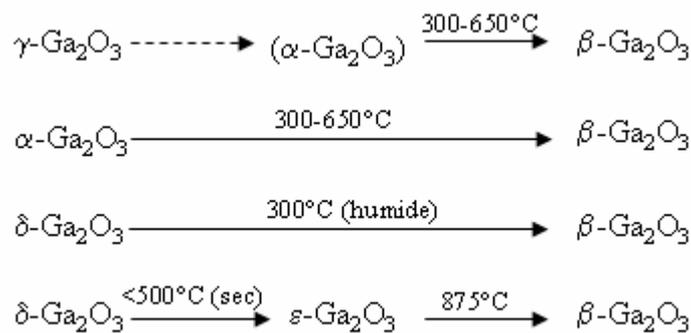


Fig.1.6 : Séquences de transformation de phase métastable d'oxyde de gallium.

3.2. Synthèses de nanofils d'oxyde de gallium

- Croissance catalysée

C.C. Tang et al.^[62] ont synthétisé des nanofils d'oxyde de gallium β en utilisant un substrat d'alumine sur lequel a été déposées de fines particules de Fe_2O_3 . Le mélange de départ, composé de poudres de gallium et de SiO_2 , est chauffé à 1200 °C pendant 2h sous un flux d'argon. Les nanofils ont des diamètres allant de 20 à 60 nm pour des longueurs de quelques micromètres. Une particule composée de gallium, de silicium et de fer est systématiquement observée à l'une des extrémités des fils. A partir de cette observation, les auteurs proposent un mécanisme de croissance de type VLS.

J. Zhang et al.^[63] ont utilisé de la poudre de nitrure de gallium et un substrat d'alumine recouvert de nanoparticules d'indium. En chauffant l'ensemble à 960 °C pendant 1 h dans un balayage d'argon et 20 % d'oxygène, ils ont synthétisé des nanofils d'oxyde de gallium β de diamètre variant de 20 à 60 nm dont les longueurs atteignent plusieurs centaines de micromètres.

D.P. Yu et al.^[64] et H.J. Chun et al.^[65] ont synthétisé des nanofils et nanorubans par évaporation d'un mélange de gallium, d'oxyde de gallium et de catalyseur à base de nickel.

L.Dai et al.^[66] et Z.X. Yang et al.^[67] ont obtenus des nanofils, des nanorubans et des chaînes de particules reliées entre elles par un nanofil. Ils ont évaporé un mélange de gallium et de silice vers des substrats de silicium recouverts de catalyseur d'or ou de gallium.

- Croissance non catalysée

X.C. Wu et al.^[68] ont synthétisé des nanofils d'oxyde de gallium β par réduction carbothermique. Ils ont utilisé un mélange d'oxyde de gallium et de graphite chauffé à 980 °C sous atmosphère d'azote. Les nanofils obtenus ont un diamètre de 60 nm pour des longueurs d'une centaine de microns. Le mécanisme proposé est un mécanisme VS.

H.Z. Zhang et al.^[69], en évaporant un mélange de poudre de gallium et de quartz sous argon, ont fait croître des fils de diamètre moyen de 60 nm pour des longueurs supérieures à cent microns. Ils ont mis en évidence la présence de nombreux défauts de structures (macles) parallèles à l'axe de croissance. Le mécanisme est de type VS, les macles favorisant la croissance selon une direction.

Y. Wang et al.^[70] en poursuivant l'étude réalisée par H.Z. Zhang et al.^[69] ont observé que la morphologie des nanofils dépend de la position relative des prélèvements par rapport à la source de matériaux. Lorsque les prélèvements sont réalisés à proximité de la source de matériaux, les structures observées sont constituées de fils à partir desquels ont poussées de nombreuses ramifications. En s'éloignant de la source de matériaux, les nanofils sont de moins en moins ramifiés. Ils expliquent cette évolution de morphologie des fils par le gradient de concentration en vapeurs. Plus la concentration de vapeur est élevée, plus la probabilité de nucléation inhomogène est importante d'où création de fils ramifiés.

3.3. Méthodes plasma pour l'élaboration d'oxyde et de nitrure de gallium

Les méthodes plasma sont plus rarement employées pour l'élaboration d'oxyde ou de nitrure de gallium que pour l'oxyde et nitrure d'aluminium.

A notre connaissance, les rapports faisant état d'élaboration d'oxyde de gallium par méthodes faisant intervenir un plasma correspondent à la synthèse catalysée de nanofils :

G.S. Park et al.^[71-72] ont pulvérisé par arc électrique de la poudre de nitrure de gallium dans laquelle ont été ajoutés des métaux de transition, nickel ou cobalt. Le mélange gazeux utilisé était composé d'argon et de 20 % d'oxygène. La pression de l'enceinte est de 500 Torr. La poudre contenant les nanofils a été collectée sur la cathode. Ils précisent que si la pression est inférieure à 450 Torr ou s'il n'y a pas de catalyseur, il n'y a pas formation de nanofils. Les nanofils obtenus sont composés d'oxyde de gallium β . Leurs analyses microstructurales montrent que la surface des nanofils n'est pas lisse mais présente de nombreuses marches. Il n'y a pas de particule aux extrémités des fils ce qui exclu une croissance par mécanisme VLS. Les métaux de transition étant localisés à la surface des fils, ils proposent une croissance par paliers : les métaux de transition servent à diminuer la barrière de diffusion en surface au niveau des marches et à favoriser une croissance anisotropique le long d'un axe.

W.Q. Han et al.^[73] ont utilisé le même procédé, par arc électrique, pour former des nanocorde d'oxyde de gallium β . A la différence de G.S. Park et al.^[9,76], ils ont pulvérisé un mélange de nitrure de gallium dans lequel avaient été ajouté du nickel et du graphite. Le balayage gazeux est constitué d'hélium. La poudre qui s'est déposée sur la cathode et les parois de l'enceinte est constituée de nanofils et de quelques nanotubes de carbone. Les nanofils, de diamètre allant de 5 à 50 nm pour des longueurs supérieures à 30 μm , présentaient de nombreux nanomacles et défauts d'empilement. Comme G.S. Park et al.^[71-72], aucune particules n'est retrouvée à l'extrémité des fils. L'oxygène servant à la formation de l'oxyde proviendrait de l'oxygène résiduel dans l'enceinte.

On peut noter que les travaux réalisés sur la synthèse de nitrure de gallium par arc électrique montrent que sous azote pur la formation de nitrure est faible. La présence d'ammoniac dans l'atmosphère réactionnelle permet d'optimiser la production de nitrure.

H.D. Li et al.^[74] ont synthétisé des poudres ultrafines de nitrure de gallium par arc électrique. Ils ont pulvérisé un lingot de gallium par arc sous atmosphère d'ammoniac et d'azote dans diverses proportions. La puissance d'arc utilisée était de 2400 W et les pressions dans une gamme allant de 100 à 600 Torr. Ils ont observé que lorsque l'atmosphère réactionnel était composée d'azote pur, la poudre obtenue est constituée essentiellement de particules de gallium amorphe et de quelques particules de nitrure. Lorsque de l'ammoniac est ajouté à l'azote, la proportion de nitrure est augmentée. La proportion optimale d'ammoniac dans l'azote est comprise entre 15 et 40 %.

S.Yu et al.^[74] ont obtenu des cristaux de nitrure de gallium par arc à partir de gallium et d'un mélange hydrogène et ammoniac. Les conditions expérimentales sont les suivantes : pression de 0,1 à 10 Pa, courant d'arc de 100 à 500 A. Les particules de nitrure de gallium obtenues ont des dimensions variant de quelques nanomètres à quelques micromètres.

Chapitre 2 :

Techniques expérimentales

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

1. Elaboration des poudres

1.1 Dispositif expérimental

Les poudres ultrafines contenant des nanofils sont élaborées dans un four à arc. La figure 2.1. présente un schéma du dispositif utilisé.

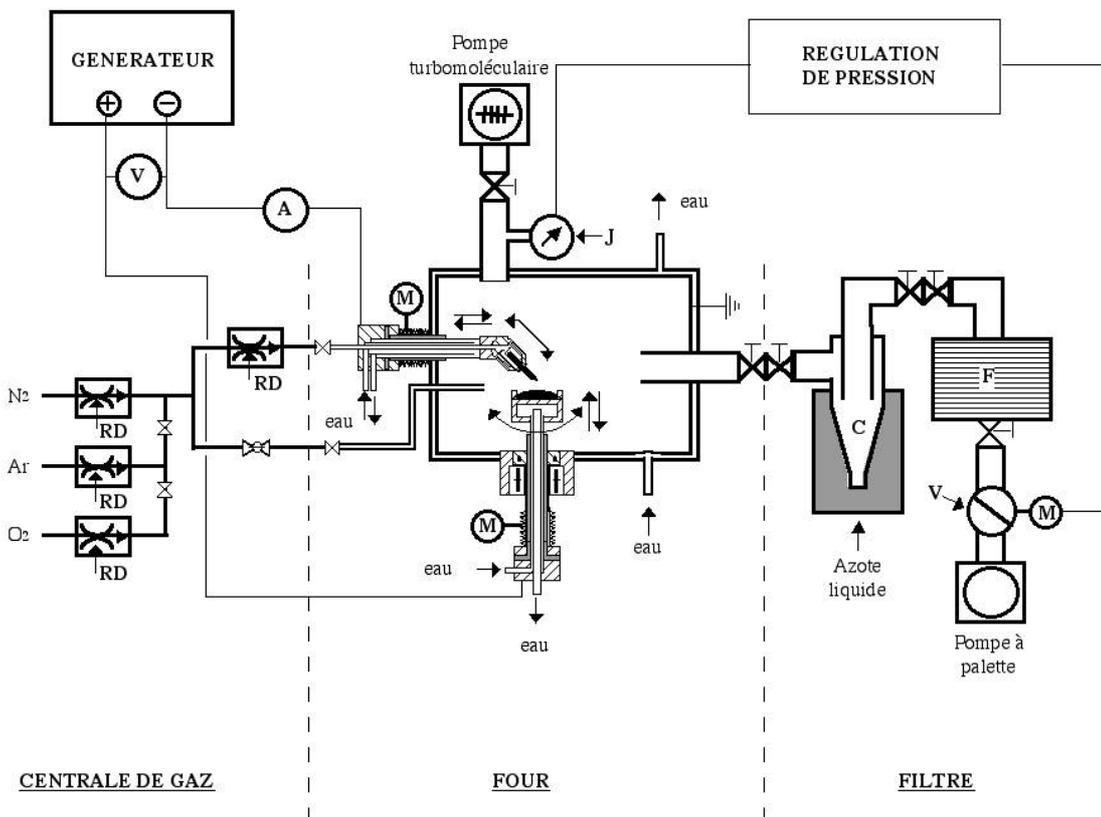


Fig. 2.1. : Four à arc électrique utilisé.

Le four est constitué d'une enceinte cylindrique en inox de 30 cm de diamètre, fermée par deux portes. L'enceinte possède une double paroi dans laquelle circule de l'eau afin d'en assurer le refroidissement. Le four est doté de deux hublots en verre qui permettent d'observer l'intérieur de l'enceinte. Un groupe de pompage turbomoléculaire permet de purger l'ensemble de l'installation.

L'anode est constituée d'un creuset conique en cuivre refroidi par circulation d'eau. Elle est fixée verticalement sur l'enceinte. Une petite tige de graphite est fixée sur le côté du creuset pour servir d'électrode d'amorçage. La cathode est constituée d'une tige en tungstène thorié taillée en pointe de 3 mm de diamètre. Son support horizontal est aussi refroidi par circulation d'eau. L'angle anode-cathode est fixé à 60°. Le réglage de la distance anode –

cathode est assuré par le déplacement horizontal de la cathode (± 8 cm) et vertical de l'anode (± 5 cm). L'anode peut également effectuer une rotation de $\pm 180^\circ$ autour de son axe vertical. Les mouvements de translation des électrodes sont motorisés et commandés à distance pour faciliter leur manipulation simultanée.

Lors d'une expérience de pulvérisation, la majorité des gaz du plasma est introduit au niveau de l'anode, tangentiellement au creuset afin de favoriser l'extraction des poudres. L'autre partie des gaz est introduite par la cathode de façon à limiter sa pollution et son érosion. Les débits gazeux sont contrôlés par des débitmètres massiques et régulés par des électrovannes commandées par des régulateurs multivoie (RD). Les gaz utilisés sont de grande pureté ($O_2 : H_2O < 5$ ppm, $CH_4 < 5$ ppm ; $N_2 : H_2O < 3$ ppm, $O_2 < 2$ ppm ; Ar : $O_2 < 0.5$ ppm, $H_2O < 1$ ppm, $N_2 < 1$ ppm, $CO_2 < 0.1$ ppm).

La pression dans l'enceinte est réglée par une vanne papillon (V) et une pompe à palette. La vanne papillon règle la conduction des gaz d'après les informations de pression données par une jauge capacitive (J) monté sur le four. La pompe à palette permet de travailler à des pressions comprises entre la pression atmosphérique et 60 Torr. Ce système de pompage et de régulation de pression permet de travailler à pression et flux gazeux constants durant toute la durée des expériences.

Une partie des poudres produites est entraînée hors du four par le flux gazeux. Elle traverse dans un premier temps un condenseur cryogénique refroidi à l'azote servant à la trempe des gaz de plasma tout en arrêtant une partie de la poudre. La poudre restante est récupérée sur une membrane filtrante (F) en Téflon, de porosité $0,2 \mu m$, montée en amont de la vanne papillon.

En raison de leur très grande surface spécifique, les poudres ultrafines s'oxydent très rapidement au contact de l'air. La récupération des poudres doit donc se faire sous atmosphère contrôlée. Pour cette raison, le condenseur cryogénique et le porte-filtre peuvent être désolidarisés du reste de l'appareillage et être introduits en boîte à gants pour permettre la manipulation des poudres sous argon. Les teneurs en oxygène et vapeur d'eau sont contrôlées et maintenues inférieures à 1 ppm par un système de circulation et d'épuration de l'argon.

1.2. Protocole expérimental

Après d'avoir déposé le métal de départ dans le creuset, l'installation est mise sous vide, jusqu'à $5 \cdot 10^{-5}$ Torr, pendant une dizaine d'heures afin de vérifier son étanchéité et permettre un bon contrôle de l'atmosphère d'évaporation. L'enceinte est ensuite remplie d'argon jusqu'à une pression de 650 Torr. L'arc est amorcé sur la tige de graphite et transféré sur la cible métallique. Il y est maintenu jusqu'à tout le métal soit entièrement fondu et forme un lingot homogène. L'enceinte est alors remise sous vide primaire.

Le réacteur est ensuite balayé avec le mélange gazeux choisi pour la production de poudres (argon-oxygène ou azote-oxygène). Une fois que la pression d'élaboration désirée est atteinte et stabilisée, l'arc est à nouveau allumé. L'intensité est fixée à la valeur sélectionnée, la tension de l'arc maintenue constante en contrôlant la distance cathode-anode durant toute la durée de l'expérience. En fin d'évaporation, l'installation est remise sous vide primaire, puis remplie d'argon. Le condenseur cryogénique et le porte-filtre sont isolés par la fermeture

des vannes. Ils sont alors désolidarisés du dispositif et introduits dans la boîte à gants où les poudres sont récupérées et stockées.

Deux métaux sources ont été utilisés : aluminium et gallium.

- Dans le cas de l'aluminium, le lingot, d'environ 30 g, est déposé dans le creuset chemisé d'une coupelle de graphite qui permet de diminuer les pertes thermiques et d'augmenter la production de poudre. Dès que l'arc est amorcé, on observe une forte production de poudres. Cette poudre circule dans l'enceinte, une partie est entraînée par le flux gazeux et collectée sur le filtre, le reste se déposant sur les parois du four et les conduits. La durée de la pulvérisation dépend de la quantité de métal cible, de la visibilité à travers les hublots qui s'opacifient au fur et à mesure à cause de la poudre qui s'y dépose. Simultanément, des dendrites croissent instantanément à la surface initialement plane des lingots. Ces dendrites forment rapidement une sorte de « volcan » qui pousse progressivement au cours de l'élaboration. Au niveau de la zone chaude de l'arc électrique, il est possible de voir l'aluminium perler à la surface de ce « volcan » comme s'il émergeait de petits canaux.

- Le lingot de gallium, d'environ 70 g, est déposé directement sur le creuset de cuivre car le gallium réagit avec le graphite dans ces conditions d'expérimentation. Les parois de l'enceinte ont été chemisées d'une feuille d'aluminium pour éviter d'attaquer les parois par des projections de gouttelettes de gallium. Comme avec l'aluminium, une forte production de poudre est observée dès que l'arc est transféré sur le lingot. Au niveau de l'arc, un bain de gallium liquide bouillonne sous l'effet de l'arc. De nombreuses gouttelettes métalliques sont projetées hors du bain. Tout autour de cette zone bouillonnante se forme un « volcan » d'allure similaire à ceux observés avec l'aluminium quoique plus petits. Le principal facteur limitant la durée des pulvérisations est l'érosion de la cathode de tungstène. Les gouttelettes de gallium projetées par l'arc réagissent avec le tungstène de la cathode. Il se forme alors une goutte liquide au niveau de la cathode. Au fur et à mesure de l'essai, la géométrie de la pointe de tungstène se modifie formant peu à peu une goutte. Lorsque cette goutte se détache et tombe dans le bain de gallium, l'essai est immédiatement arrêté.

La figure 2.2 présente l'allure de ces « volcans ».

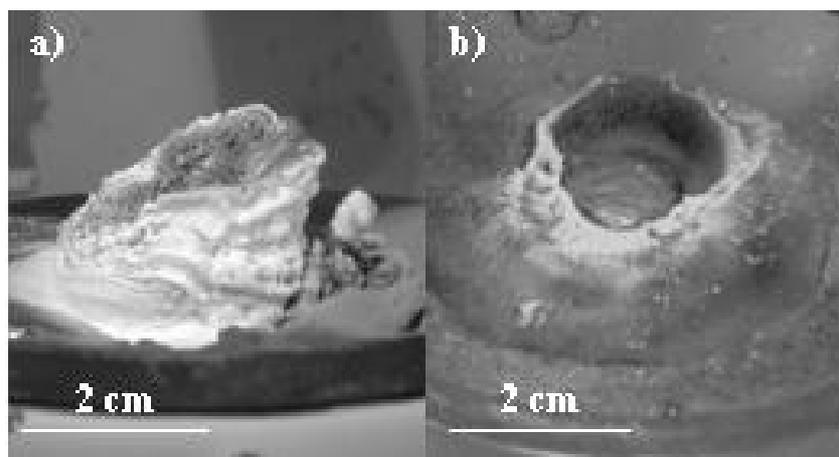


Fig. 2.2 : Photographies des « volcans » qui ont poussés à la surface des lingots durant la pulvérisation a) avec l'aluminium, b) avec le gallium.

Dans les deux cas, les « volcans » sont composés d'un agglomérat fragile de poudres en surface qui peuvent être facilement détachées en grattant avec une spatule. En dessous le cœur de ce monticule, poreux, forme un ensemble moins friable. La description plus détaillée de ces formations est réalisée ultérieurement.

Compte tenu de ces observations, les analyses microstructurales ont été réalisées à partir des poudres collectées sur le filtre et de celles prélevées à la surface des « volcans ». Les prélèvements de poudres à la surface du « volcan » ont été réalisés sur une moitié du « volcan » de façon à préserver l'autre moitié intacte pour permettre l'analyse même de la surface du « volcan ».

Une attention particulière a été faite pour le stockage et l'analyse des « volcans » de gallium. La température de fusion du gallium étant de 29,8°C, il a été nécessaire de les conserver dans un réfrigérateur pour éviter que la liquéfaction du lingot de gallium ne détruise la morphologie des « volcans » et de réagir avec les supports d'analyse en aluminium.

Dans les deux cas les poudres obtenues sont très électrostatiques.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin d'obtenir des informations sur la morphologie générale de chaque poudre produite. De plus l'observation directe des « volcans » par MEB, nous a permis définir leur structure et de localiser les zones de croissance des nanofils.

Le microscope utilisé est un microscope à balayage XL30S-FEG Philips équipé d'un canon à émission de champ. Les micrographies ont été réalisées sur des électrons secondaires en mode haute résolution avec une tension d'accélération de 5 kV et un spot 3 (8 nm) ou 2 (4 nm) pour les plus forts grossissements.

2.1.1. Poudres collectées sur le filtre

Différents types de préparations d'échantillons de poudre ont été testés, les premiers ne permettant pas d'obtenir une observation suffisamment représentative de nos poudres :

- Dans un premier temps, la poudre a été déposée sur du scotch de carbone collé sur le plot d'aluminium. L'ensemble est métallisé à l'or dans un évaporateur sous vide. Les échantillons préparés ainsi n'ont pas permis une bonne observation de la morphologie générale des poudres car trop épais et leur surface trop « rugueuse ». Malgré la métallisation et l'utilisation d'une tension d'accélération faible (1 kV), de nombreux phénomènes de charges sont apparus empêchant une observation satisfaisante des échantillons.

- Les échantillons ont été ensuite préparés en dispersant aux ultrasons la poudre dans un solvant (éthanol, acétone...). Une goutte du mélange est déposée sur le plot d'analyse puis mis à l'étuve pour accélérer l'évaporation du solvant. Avec ce mode de préparation, nous avons rencontré un phénomène de ségrégation des fils et des différentes particules. Les fils sédimentant en premier, ils sont entièrement recouverts par les particules. Il est impossible d'avoir une vue générale de la morphologie des poudres obtenues.

- Finalement, les grilles de microscopie à transmission ont été utilisées en les collant sur le film de carbone après l'étude au MET. La poudre étant suffisamment bien dispersée et l'échantillon suffisamment fin, il est possible d'avoir une vue d'ensemble satisfaisante des différentes morphologies des fils et particules constituant les poudres en limitant les effets de charge.

Pour chaque prélèvement, une vingtaine de micrographies ont été prises à des grossissements de 20 000 à 80 000 fois dans le but d'avoir une observation la plus fidèle possible de la morphologie de la poudre. Sur chaque photo, les formes et dimensions des éléments de la poudre ont été relevées manuellement, la séparation des différents éléments n'étant pas suffisante pour permettre une analyse numérique automatique. La morphologie moyenne de chaque type de particules ou nanofils a été déterminée en effectuant une cinquantaine de mesures de dimensions pour avoir une statistique de données suffisante.

2.1.2. Morphologies des « volcans »

L'étude de la morphologie des « volcans » a été réalisée de deux manières :

- Dans un premier temps, l'étude a été menée à partir de la poudre prélevée à la surface du « volcan ». Les prélèvements ont été réalisés en grattant une partie de la surface des « volcans » avec une spatule. Comme précédemment les échantillons ont été préparés à partir de grilles de microscopie à transmission, les observations MEB étant réalisées après analyses au MET. Une vingtaine de micrographies ont été prises afin d'assurer une représentation la plus exacte possible de la morphologie des poudres.

- Pour une étude plus approfondie sur la croissance des nanofils et la structure des « volcans », les cibles ont été placées directement dans le MEB. Un support abaissé a été spécialement fabriqué pour qu'elles puissent entrer à l'intérieur du microscope. Les cibles ont été systématiquement métallisées à l'or sous différents angles de dépôt pour permettre une meilleure évacuation des charges. Les prélèvements de poudres ayant été réalisés uniquement sur une moitié des « volcans », il a donc été possible d'étudier à la fois l'organisation structurale de la surface du « volcan » par observation des zones intactes et d'avoir une représentation de son organisation interne en menant l'observation dans les zones « abîmées » par les prélèvements de poudre.

2.2. Caractérisation microstructurale des poudres

Parallèlement à l'étude sur la morphologie des poudres, une étude microstructurale des différents éléments constituant les poudres a été effectuée avec un intérêt particulier pour les nanofils.

2.2.1. Diffraction des rayons X

- Préparation des échantillons et acquisition des diagrammes

La diffraction des rayons X permet d'identifier les différentes phases composant les poudres, de quantifier ces phases.

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur un diffractomètre automatique SIEMENS D500 installé au Laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux et de Métallurgie. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode de cobalt et muni d'un monochromateur avant qui sélectionne la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$). Les diagrammes ont été enregistrés sur tout le domaine angulaire à notre disposition (15° à 150° en 2θ) avec un pas d'acquisition de $0,032^\circ$, en une boucle d'acquisition.

Le diffractomètre utilisant des portes échantillons verticaux, la poudre est fixée sur des supports de verre. Pour cela, la poudre à analyser est homogénéisée dans un mortier d'agate et pesée au milligramme près (150 mg) avant d'être déposée sur une première lame de verre. Le support est recouvert d'un film épais de graisse à vide puis pressée sur la lame de verre recouverte de poudre jusqu'à l'obtention d'un film poudre-graisse à vide d'1 mm d'épaisseur environ. Ce mode de préparation permet d'obtenir des échantillons homogènes et suffisamment épais pour avoir une quantité de matière analysée suffisante et réduire le bruit de fond provenant du support.

Cette préparation présente des limites dont il faut tenir compte lors de l'analyse des diagrammes :

- Pour tenir compte du signal de la graisse à vide qui s'ajoute à celui de la poudre, il a été nécessaire d'estimer cette composante supplémentaire en comparant chaque diagramme poudre-graisse à vide avec celui de la graisse à vide seule.

- Les portes échantillon à disposition et la géométrie du diffractomètre impliquent que le plan de diffraction correspond à la surface du support de verre de nos échantillons. La surface de l'échantillon ne se trouve donc pas parfaitement dans le plan eucentrique du goniomètre d'où une erreur systématique sur les positions des réflexions. Cette erreur peut être corrigée avec les logiciels de dépouillement. Deux méthodes peuvent être utilisées. La première consiste à utiliser un matériau étalon que l'on mélange à la poudre de départ. Les pics de diffraction de cet étalon servent alors à « replacer » le diagramme. Lorsque la poudre analysée est composée de plusieurs phases, il est possible de se servir d'une des phases déjà présentes pour corriger le déplacement du diagramme (méthode d'autocalibration).

- Traitement des diagrammes

Les diagrammes de diffractions de rayon X obtenus présentent un profil complexe, particulièrement dans les cas des poudres composées d'oxydes d'aluminium. La figure 2.3 présente le diagramme obtenu pour la poudre collectée sur le filtre lors de la pulvérisation d'un lingot d'aluminium sous atmosphère d'azote et 15 % d'oxygène.

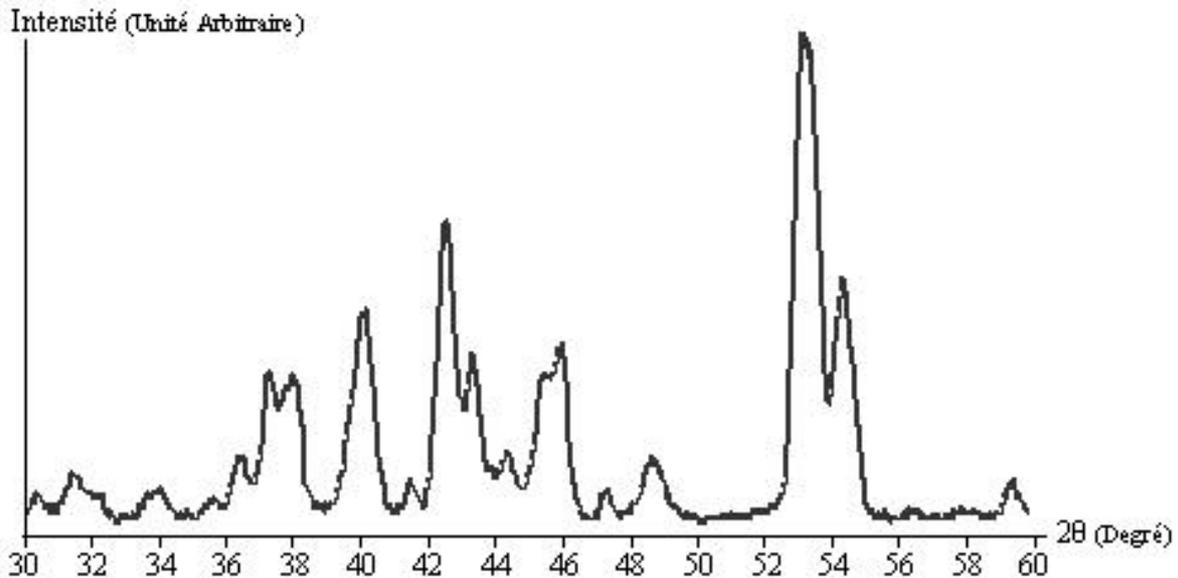


Fig.2.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre collectée sur le filtre après la pulvérisation d'un lingot d'aluminium sous atmosphère d'azote et 15 % d'oxygène.

De nombreux pics se superposent dans les mêmes domaines angulaires et on peut observer que les pics de réflexions sont élargis. Cet élargissement des pics peut provenir à la fois d'effets instrumentaux (monochromatisme imparfait de la longueur d'onde utilisée, taille des fentes...) et d'effets provenant de l'échantillon analysé (effet de taille des cristaux diffractant, contraintes, désordre local de la structure cristalline...).

Les diagrammes ont été interprétés à l'aide du logiciel EVA et du programme Fullprof utilisant la méthode de Rietveld.

* Etude préliminaire avec le logiciel EVA

Le logiciel EVA permet une recherche graphique semi automatique des phases constituant l'échantillon. Il permet de dresser une liste de phases probablement présentes dans la poudre à partir des informations fournies (éléments chimiques présents dans la poudre, Al, O, N, Ga...) en passant en revue les diagrammes de sa banque de données (PDF : Powder Diffraction File).

Dans un premier temps le bruit de fond a été estimé en soulignant le diagramme sans tronquer les pics et en tenant compte de celui obtenu avec l'échantillon composé de graisse à vide pure. L'erreur systématique de décalage des pics est ensuite corrigée par autocalibration en utilisant soit les pics de réflexions de l'aluminium ou du gallium. Pour les échantillons de poudres ne présentant aucune de ces phases, la phase majoritaire a été alors utilisée comme

étalon. Enfin, les phases les plus probables ont été listées en vérifiant pour chacune d'elles que chacun de leurs pics sont représentés et que leurs intensités relatives correspondent à celles des diagrammes expérimentaux.

L'utilisation de ce logiciel nous a permis de déterminer plusieurs combinaisons probables de phases composant nos échantillons, en particulier dans le cas des poudres composées d'oxyde d'aluminium (jusqu'à six phases différentes). Afin de déterminer exactement celles composant nos échantillons et de les quantifier, il a été nécessaire de compléter l'étude en utilisant la méthode d'analyse de Rietveld.

* Analyse des diagrammes avec FULLPROF (RIETVELD)

En 1968, H.M. Rietveld^[75-76] a inventé une méthode d'analyse des diagrammes de diffraction de neutrons qui consiste à ajuster un profil calculé $y_{calc}(2\theta)$ à un profil expérimental $y_{exp}(2\theta)$ en minimisant l'écart entre les profils par la méthode des moindres carrés :

$$d = \sum_{2\theta} w(2\theta) \cdot |y_{exp}(2\theta) - y_{calc}(2\theta)|^2$$

avec $w(2\theta) = 1/y_{exp}(2\theta)$

L'intensité calculée $y_{calc}(2\theta)$ à un point i du diagramme de diffraction est définie comme étant la somme des contribution des réflexions avoisinantes plus le bruit de fond :

$$y_{calc}(2\theta) = \sum_{i=1...N} S_i \sum_{(hkl)_i} \left(m_{(hkl)_i} \cdot |F_{(hkl)_i}|^2 \cdot H_{(hkl)_i}(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)_i}) \cdot P_{(hkl)_i} \cdot AS_{(hkl)_i} \right) \cdot L(2\theta) + y_b(2\theta)$$

avec	N	Nombre de phases dans l'échantillon
	(hkl) _i	Les indice de Miller hkl d'une réflexion de Bragg de la phase i
	m _{(hkl)_i}	Facteur de multiplicité
	S _i	Facteur d'échelle de la phase i
	L	Facteur de Lorentz, polarisation
	F _{(hkl)_i}	Facteur de structure
	H _{(hkl)_i}	Fonction analytique modélisant le profil du pic de réflexion
	P _{(hkl)_i}	Facteur d'orientation préférentielle
	AS _{(hkl)_i}	Facteur d'asymétrie
	y _b	Bruit de fond

La qualité de l'ajustement est mesurée par différents facteurs de confiance^[77] :

- Le facteur de profil « pondéré »

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{2\theta} w(2\theta) \cdot |y_{exp} - y_{calc}|^2}{\sum_{2\theta} w(2\theta) \cdot |y_{exp}|^2}}$$

- Le facteur « attendu » (expected)

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{2\theta} w(2\theta) \cdot y_{exp}(2\theta)^2}}$$

avec N Le nombre de points expérimentaux
P Le nombre de paramètres ajustés

- Le facteur « de qualité » (goodness of fit) $\chi = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$

Ces critères d'affinement sont très importants pour l'estimation de l'ajustement mais ce sont des nombres « aveugles ». Il est nécessaire durant l'ajustement de comparer graphiquement les diagrammes théoriques et expérimentaux et de vérifier que les différents paramètres d'ajustement utilisés ne prennent pas des valeurs physiquement aberrantes même si mathématiquement elles optimisent l'ajustement.

La méthode de Rietveld permet de nombreuses applications. Elle peut être utilisée non seulement pour déterminer ou affiner les structures cristallographiques mais aussi pour obtenir d'autres informations comme paramètres de maille, tailles des cristallites, microdéformation ou effectuer une quantification des phases présentes. Dans le premier cas, il est nécessaire d'avoir un échantillon monophasé. Dès que l'échantillon est multiphasé, il est très difficile voire impossible d'effectuer un affinement structural correct, ce d'autant plus lorsqu'il y a superposition des pics. Dans le second cas, il faut que les différentes phases composant l'échantillon aient été identifiées et que leur structures cristallographiques soient bien résolues^[78-80].

Dans un premier temps nous avons utilisé la méthode de Rietveld pour déterminer quelle était la combinaison de phases parmi celles identifiées comme possible avec le logiciel EVA. Chaque combinaison de phases a été testée sur trois diagrammes et nous avons retenu celle qui décrivait le mieux ces trois diagrammes. Puis nous nous sommes intéressés à la quantification de ces phases pour les différentes conditions d'élaboration. La fraction massique x_i de la phase i est définie comme :

$$x_i = \frac{(S_i \cdot ZM_i \cdot V_i)/t_i}{\sum_k (S_k \cdot ZM_k \cdot V_k)/t_k}$$

avec ZM : Masse de la maille élémentaire
V : Volume de la maille élémentaire
t : Coefficient de Brindley prenant en compte les différences d'absorption
S_i : Facteur d'échelle de la phase i

Le protocole d'ajustement que nous avons utilisé est le suivant^[81-82] :

- L'ajustement du bruit de fond produit par l'échantillon et les supports (graisse à vide, plaquette de verre)
- Les facteurs d'échelle de chaque phase
- Le positionnement des pics de diffraction dû au positionnement non eucentrique de l'échantillon et à la transparence des échantillons
- Les paramètres de maille de ou des phases majoritaires
- Les paramètres de la fonction de profils des phases majoritaires
- Les paramètres de maille et quand cela était possible ceux de la fonction de profils des phases minoritaires
- Les paramètres qui tiennent compte des variations des positions atomiques soit le facteur de température global et les paramètres thermiques anisotropes individuels

La fonction de profil de pics de réflexion, $H_{(hkl)_i}$, permet d'approximer les effets dus aux caractéristiques instrumentales et à l'échantillon (transparence, taille des cristallites, effet de microdéformation...). Les profils analytiques disponibles sont des fonctions gaussienne ou lorentzienne ou des combinaisons des deux. En raison de la complexité de nos diagrammes, nous avons utilisé la fonction Gaussienne, G , les autres profils proposés n'apportant pas d'améliorations notables sur les ajustements :

$$G = \frac{(4 \cdot \ln 2)^{1/2}}{H_K \cdot \pi^{1/2}} \cdot \exp\left(-4 \cdot \ln 2 \cdot (2\theta_k - 2\theta_K)^2 / H_K^2\right)$$

avec la fonction H_K définissant la largeur à mi-hauteur :

$$H_K = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (\text{Fonction de Caglioti})$$

Seuls les paramètres U et W ont été ajustés, V n'apportant pas d'amélioration notable. Pour les phases minoritaires, il a été parfois impossible d'ajuster U et W . Dans ce cas nous avons arbitrairement posé $U = 0,1$ et $W = 0,3$. Ces valeurs correspondent aux valeurs moyennes des paramètres U et W obtenus pour lors des ajustements des phases majoritaires.

Ce protocole permet d'optimiser les facteurs de confiance. Il a été possible d'obtenir des facteurs de qualité χ^2 inférieurs à 30. Notons que dans le cas d'échantillons constitués d'une ou deux phases au maximum, de cristaux de taille micronique, le facteur de qualité χ^2 est généralement proche de 1. Les ajustements ne sont qu'approchés. Cela s'explique par la complexité des diagrammes, le nombre de phases présentes (jusqu'à six phases différentes) et la nature nanométrique des poudres. Il a été rapporté que les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à partir de poudres nanométriques présentaient parfois des différences notables au niveau des intensités relatives des pics par rapport aux diagrammes des matériaux massifs correspondant^[69, 83].

Pour valider nos résultats, trois mélanges test ont été réalisés. Deux de ces mélanges ont été préparés en mélangeant 30 % d'alumine α commerciale à deux poudres différentes produites lors de pulvérisation de lingot d'aluminium. Le dernier mélange a été préparé à partir de poudre produite à partir du gallium.

2.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Pour compléter les analyses morphologiques et cristallographiques obtenues par MEB et diffraction des rayons X, nous avons utilisé la microscopie électronique à transmission. Elle nous a permis de déterminer les phases constituant chaque morphologie de particules ou de nanofils. Les analyses ont été ciblées sur les zones des échantillons où la poudre était suffisamment dispersée pour que les nanofils et particules soient isolés. Des clichés des nanofils et particules ont été pris avec un plus fort grandissement et une meilleure résolution qu'au MEB permettant de compléter l'analyse morphologique des poudres réalisée par MEB (longueurs, diamètres des nanofils, formes des particules...). Simultanément des analyses locales de la composition chimique ont été menées par spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) et spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (EELS). Les phases ont été identifiées par diffraction électronique et haute résolution. Le microscope à transmission utilisé est un Philips CM200 fonctionnant avec une tension d'accélération fixée à 200 kV équipé d'un EDS et EELS.

- Généralités

* Formation de l'image

L'image d'un échantillon est formée soit à partir du faisceau transmis (champ clair) soit à partir d'un des faisceaux diffractés (champ sombre).

En champ clair, le contraste de l'image a deux origines : le contraste d'absorption et le contraste de diffraction. Le contraste d'absorption provient de l'absorption des électrons incidents lorsqu'ils traversent l'échantillon. L'absorption est d'autant plus intense et l'image d'autant plus sombre que l'échantillon est épais et constitué d'éléments lourds. Le contraste de diffraction dépend de l'orientation du cristal ou des défauts locaux dans la structure par rapport au faisceau incident. Lorsque l'élément diffractant est dans une position de Bragg, l'intensité du faisceau transmis est diminué par la formation de faisceaux diffractés. L'image est alors plus sombre.

En champ sombre, l'image est formée à partir d'un faisceau diffracté en le sélectionnant à l'aide d'un diaphragme. Les parties de l'échantillon diffractant beaucoup et qui sont en position de Bragg par rapport au faisceau diffracté sélectionné donnent une image claire, le reste étant sombre. Cette technique permet de distinguer les parties diffractantes.

* Diffraction électronique

La diffraction électronique va servir ici à déterminer les phases constituant localement nos échantillons en utilisant les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. En traversant l'échantillon, une partie des électrons du faisceau incident va être diffractée par les plans respectant la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hjk}) = \lambda$$

avec λ La longueur d'onde du faisceau incident (0,025 Å à 200 kV)
 d_{hkl} La distance interréticulaire des plans (h k l)
 θ_{hkl} L'angle de diffraction (quelques dixièmes de degré au maximum)

La longueur d'onde du faisceau incident étant très petite, la sphère d'Ewald peut être considérée comme plane. Les diagrammes de diffraction vont donc correspondre à des plans du réseau réciproque. Lorsque le faisceau incident est orienté selon la direction [uvw], le diagramme de diffraction correspond au plan (uvw)* du réseau réciproque qui passe par 0.

Un système de lentilles permet de projeter la figure de diffraction sur l'écran. Les angles θ_{hkl} étant de quelques dixièmes de degré, la distance interréticulaire correspondant à la réflexion (hkl) peut être obtenue par la formule :

$$d(hkl) = L\lambda / R_{hkl}$$

avec L Distance entre l'écran et l'échantillon virtuel créé par le système de lentilles
R_{hkl} Distance entre la tache de diffraction au centre du diagramme
 λ Longueur d'onde du faisceau incident

* Image en haute résolution

Les images de haute résolution sont des images qui ont la symétrie et l'aspect de la structure cristallographie projetée. Elles sont réalisées en faisant interférer le faisceau direct et au moins un des faisceaux diffractés (h k l). La distance entre les franges d'interférence est directement proportionnelle à la distance entre les plans de type (h k l).

* Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

L'analyse EDS dans un microscope électronique à transmission ou à balayage permet une détermination de la composition chimique locale d'un échantillon. Lorsque les électrons du faisceau incident frappent l'échantillon, ils arrachent un électron d'une couche profonde de l'atome constituant la cible (électrons secondaires). L'atome est alors dans un état excité. Lors du processus de désexcitation, il y a production de photons X dont les énergies sont caractéristiques des transitions électroniques de l'atome considéré. Le détecteur EDS permet d'obtenir un spectre d'intensité en fonction de l'énergie des photons. L'analyse des raies caractéristiques permet de déterminer la composition chimique du matériau.

* Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons transmis (EELS)

Lors des chocs inélastiques avec les atomes de la cible, l'électron incident perd une quantité d'énergie ΔE qui correspond au niveau d'excitation de l'atome. Le spectre d'énergie $I(\Delta E)$ est caractéristique de l'élément cible et permet de déterminer la composition. Le spectre obtenu présente un fond continu décroissant fortement d'où émergent des discontinuités appelées arêtes ou pics. Elles correspondent à un seuil d'excitation de niveau atomique, dont la valeur permet d'identifier l'atome. La structure fine des pics fournit de plus des informations sur les plus proches voisins de l'atome. L'avantage de cette méthode est que tous les éléments produisent un spectre de pertes d'énergie exploitable, notamment les éléments légers.

- Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés en utilisant une grille de microscopie électronique composée d'une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone. Chaque poudre a été dispersée par ultrasons dans de l'éthanol. Une goutte de la suspension est déposée sur la grille puis séchée à l'air.

- Protocole d'analyse

Le porte-échantillon utilisé pour l'étude est un porte-échantillon « rot-tilt ». Il permet, comme schématisé figure 2.4, d'incliner l'échantillon selon y, axe du porte échantillon et de faire tourner l'échantillon selon l'axe z, axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

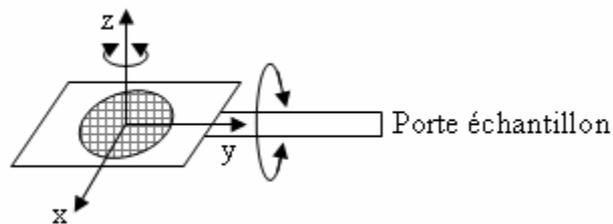


Fig.2.4 : Schéma du porte-échantillon « rot-tilt ».

Une même campagne d'analyse a été réalisée pour chaque échantillon :

- Une quinzaine de micrographies en champ clair ont été prises permettant de compléter les observations réalisées au MEB.

- Sur les éléments isolés, des analyses EDS ont été effectuées sur la gamme d'énergie allant de 0,01 keV à 40 keV. A cause de la nature nanométrique des poudres, ces mesures ont été réalisées en mode nanoprobe qui permet de travailler avec des sondes de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Les spectres obtenus ont permis une analyse qualitative de la composition chimique locale. L'analyse quantitative est limitée par la faiblesse du signal (peu de matière sondée) et par la présence d'éléments légers (oxygène, azote) dont le signal émis est trop faible pour pouvoir être étalonné.

- De nombreux clichés de diffraction électronique ont été pris pour chaque morphologie de particules et de nanofils présente dans les poudres. Ces clichés ont permis de déterminer la phase composant chaque morphologie des poudres. Systématiquement, il a été tenté d'orienter l'élément analysé dans le but d'obtenir des figures de diffraction symétriques et, si possible, plusieurs coupes du réseau réciproque provenant de la même zone de diffraction. L'orientation des éléments est particulièrement délicate du fait de leurs dimensions nanométriques et de leur positionnement les trois directions de l'espace et non dans le plan du porte-échantillon. Il s'est posé aussi le problème de l'instabilité des phases obtenues et de la dégradation du support de carbone sous le faisceau d'électrons durant l'orientation. Les dimensions des éléments diffractants étant nanométriques, les figures de diffraction sont souvent de faible intensité par rapport au fond diffus provenant du support de carbone. Avec un temps de pose court (2 à 5 s) seul le fond diffus du carbone et les premiers spots de diffraction sont fixés sur la micrographie. Lorsque le temps de pose est long (plus de 10 s), la partie centrale de la figure de diffraction est masquée par le fond continu du support.

Lorsque la figure de diffraction est de faible intensité, il a été systématiquement pris plusieurs micrographies avec des temps de pose de 5, 7,5 et 10 secondes. Lorsque l'intensité semblait suffisante, le temps de pose utilisé est de 7,5 secondes.

Des analyses complémentaires en haute résolution et EELS ont aussi été réalisées sur les nanofils.

2.2.3. Attaques chimiques

Des attaques chimiques ont été réalisées afin d'éliminer l'aluminium résiduel présent dans les poudres. Le protocole suivant a été utilisé : 15 mg de poudre a été placée dans un bécher contenant 50 mL d'acide chlorhydrique (1 mol.L^{-1}). Elle y a été maintenue sous agitation magnétique durant une nuit. L'ensemble est ensuite filtré sur une membrane PTFE de porosité $0,2 \mu\text{m}$.

La poudre obtenue a été systématiquement analysée par diffraction de rayons X pour vérifier que l'aluminium n'est plus détectable. Lorsque l'aluminium métallique était encore détecté, un nouveau traitement d'attaque est réalisé. Lorsque l'aluminium n'est plus détecté par diffraction des rayons X, la poudre est alors rincée à l'eau distillée. Elle est maintenue dans 50 mL d'eau distillée sous agitation durant une nuit. Puis elle est filtrée de nouveau avant d'être utilisée pour les observations et caractérisations par microscopie.

L'opération est renouvelée jusqu'à l'obtention d'une quantité suffisante de poudre.

2.2.4. Analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD/ATG)

Des analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été réalisées sur les poudres d'oxyde d'aluminium afin d'analyser les transitions de phases. Pour cette étude nous avons utilisé un calorimètre fluxmétrique du type SETARAM Setsys 16/18 pouvant travailler jusqu'à 1500°C . Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de Solide Minérale.

Environ 80 mg de poudre est placée dans le creuset d'alumine. L'ensemble est chauffé jusqu'à 1450°C à 10°C par minute sous air ou argon. Après un maintien en température de 10 minutes, l'échantillon est refroidi à température ambiante. Un deuxième cycle est alors réalisé pour avoir la ligne de base du système et pouvoir effectuer la correction du signal.

2.3. Caractérisation des propriétés optiques

2.3.1. Photoluminescence (PL)

Les propriétés optiques des poudres ont été étudiées par photoluminescence. La figure 2.5. présente le schéma du dispositif utilisé.

La lumière excitatrice est produite par une lampe à mercure. La lampe de mercure émet plusieurs longueurs d'onde : dans l'ultraviolet (312,5 et 334,1 nm), dans le visible (435,8, 546 et 577 nm). Des filtres, filtre passe bande et interférentiel, permettent de ne laisser passer que les longueurs d'onde ultraviolettes. Cependant le système laisse encore passer environ 10 % des raies d'émission visibles. Les longueurs d'onde d'excitation sont principalement les raies ultraviolettes.

Le faisceau incident est amené à la surface de l'échantillon par un système combinant une lentille ultraviolette (L_{UV}) et un miroir réfléchissant le rayonnement ultraviolet (M_{UV}). Avec ce système le faisceau est focalisé à la surface de l'échantillon.

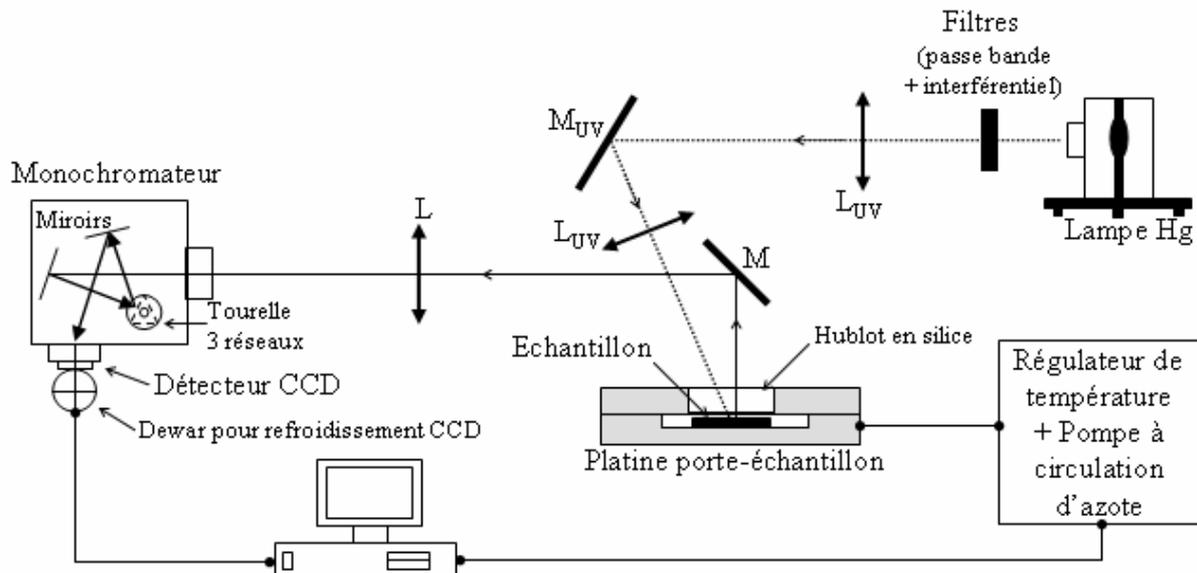


Fig.2.5: Schéma du dispositif de photoluminescence.

Le faisceau émis est collecté par un miroir (M) et dirigé vers le monochromateur d'un spectromètre Raman de type Jobin Yvon T 64000. La lentille (L) permet de focaliser le faisceau sur celui-ci. Par un système de miroirs, le faisceau est envoyé sur une tourelle composée de trois réseaux qui permettent de sélectionner le domaine spectral de mesure. Deux réseaux ont été utilisés : le réseau avec 300 tr/mm permettant une observation de 400 à 900 nm et celui avec 150 tr/mm pour un domaine de 250 à 1100 nm. Le détecteur CCD refroidi à 140 K est couplé à un ordinateur qui permet d'enregistrer le spectre collecté.

Les échantillons sont déposés dans une enceinte fermée comportant un hublot en silice. La platine porte-échantillon est régulée en température de 77 K à 800 K grâce à une résistance et un système de refroidissement à l'azote.

Chaque poudre analysée a été déposée dans un creuset cylindrique de silice amorphe de 1 cm de diamètre sur 1 mm de haut. La quantité de poudre utilisée correspond à la quantité de poudre nécessaire pour remplir entièrement le creuset de silice en tassant légèrement à la spatule dans le but d'avoir des échantillons ayant des surfaces planes afin de diminuer la diffusion. Cependant les poudres étant très électrostatiques, il n'a pas été toujours possible d'obtenir une surface uniforme, des amas de poudre se collant à la spatule ou « explosant » lors des prises de mesures.

Le dispositif permet de caractériser les propriétés de photoluminescence de l'ensemble de la poudre, toutes morphologies et phases confondues. L'influence de la composition des poudres sur les propriétés de photoluminescence a été étudiée. Le choix des poudres a été effectué en se basant sur les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Cette campagne d'étude a été réalisée à l'ambiante et sous air. Des mesures en température de 77 K à 500 K ont été effectuées afin de voir l'évolution des émissions de photoluminescence avec la température de mesure.

2.3.2. Cathodoluminescence (CL)

Les mesures de cathodoluminescence ont été réalisées au Laboratoire de Spectroscopie Physique de Grenoble.

La figure 2.6. présente le schéma général du dispositif utilisé. L'instrument est constitué d'un microscope électronique à balayage de type Quanta 200 couplé à un dispositif de collection de lumière émise. L'énergie du faisceau électronique peut être choisie entre 1 keV et 30 keV afin de fournir aux électrons une énergie importante afin de créer des paires électrons-trous.

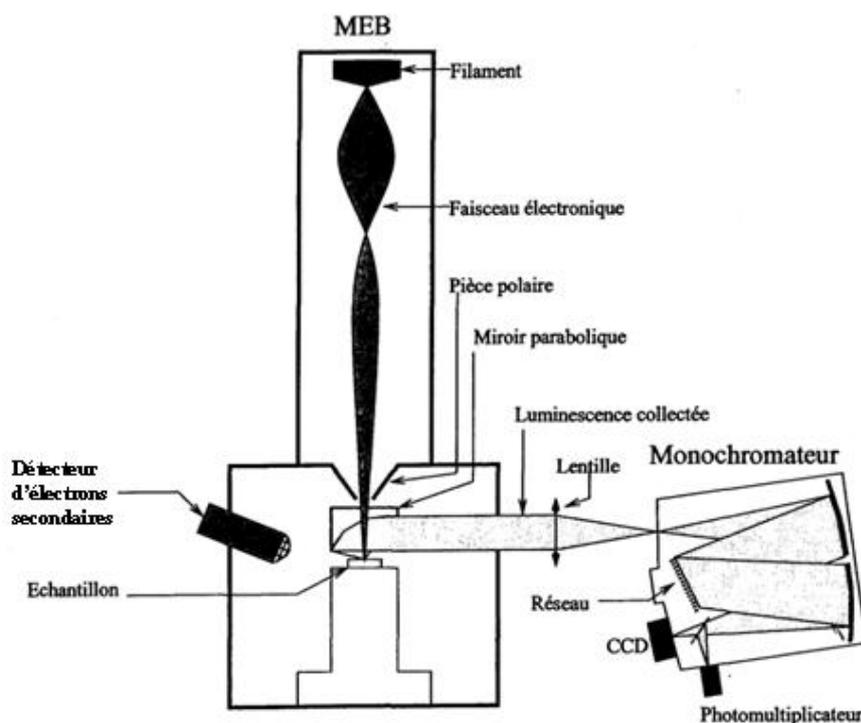


Fig. 2.6. Montage expérimental utilisé pour les mesures de cathodoluminescence.

Pour collecter la lumière émise par la recombinaison des paires électrons-trous créées, un miroir parabolique, percé d'un trou pour laisser passer les électrons du faisceau incident, a été placé au-dessus de l'échantillon. Une lentille focalise alors la lumière émise sur la fente d'entrée d'un monochromateur Jobin Yvon HR 460. Le dispositif permet d'enregistrer la totalité du spectre de lumière émise sur un capteur CCD. Il est possible aussi d'obtenir une cartographie de l'émission de l'échantillon à une longueur d'onde précise en couplant le balayage du faisceau d'électron à la réponse du photomultiplicateur.

Pour étudier les propriétés de cathodoluminescence à basse température, il est possible de placer dans le MEB un porte-échantillon refroidit à l'hélium liquide. L'hélium circule en permanence et refroidit le porte-échantillon. Une résistance permet de chauffer le porte-échantillon et de réguler ainsi la température de l'ensemble.

Les échantillons ont été préparés en prélevant des petits morceaux des cibles (moins de 2 mm) et en les collant avec de la laque de carbone sur les plots cylindriques de 1 cm de diamètre sur 2 mm de haut en aluminium. Les échantillons étant isolants, un film d'or de quelques nanomètres a été déposé sous vide pour permettre l'évacuation des charges au prix d'une faible perte de luminosité.

Dans un premier temps, l'étude a consisté à caractériser les propriétés de luminescence en fonction des morphologies sur le domaine spectral allant de 220 nm à 920 nm. Le positionnement de l'échantillon au foyer image du miroir parabolique détermine la qualité du signal collecté. La zone d'étude a d'abord été positionnée à partir de l'image en électrons secondaires. Le dispositif expérimental et les phénomènes de charges ne permettant pas d'obtenir une image en électrons secondaires avec une résolution suffisante, le positionnement a été ensuite optimisé à partir de la figure d'intensité. En parallèle la tension d'accélération et l'intensité du faisceau électronique optimales ont été déterminées expérimentalement. Un compromis a été trouvé avec une tension d'accélération de 5 kV et une taille de spot 3 soit une intensité de 50 pA. Ces paramètres permettent d'avoir un rapport signal sur bruit satisfaisant. Ils limitent aussi la dégradation des zones étudiées et l'apparition des phénomènes de charges lors des réglages et prises de mesures.

L'influence de la température de mesures sur les spectres de luminescence a été étudiée. L'ensemble échantillon et porte-échantillon est d'abord refroidit à 4,8 K. Lorsque la température est stabilisée, la prise de mesures débute. Puis l'échantillon est réchauffé par palier. Lors du réchauffement, le porte-échantillon se dilate et la zone d'étude est déplacée. Il est continuellement nécessaire de rectifier les réglages ce qui augmente le temps pendant lequel la zone d'étude est sous le faisceau (15 min par réglage). La principale conséquence est l'augmentation des problèmes dus aux phénomènes de charge et de dégradation de la zone étudiée.

Chapitre 3 :

**Influence des conditions
d'élaboration sur la croissance
des nanofils**

Chapitre 3 : Influence des conditions d'élaboration sur la croissance des nanofils

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les paramètres d'élaboration influençant la croissance de nanofils et d'optimiser leur croissance. Les paramètres d'élaboration étudiés sont la composition chimique du plasma, le débit des gaz, la pression dans l'enceinte et la puissance de l'arc électrique.

1. Nanofils d'oxyde d'aluminium

1.1. Présentation des expériences de pulvérisation

Les expériences détaillées ci-dessous permettent de décrire les phénomènes observés en cours de l'élaboration. Ils introduisent toutes les phases et les morphologies de particules qui seront observées par la suite, les proportions variant selon les conditions d'élaboration.

1.1.1. Déroulement de l'élaboration

Les conditions d'élaboration de cette expérience sont les suivantes :

- Puissance d'arc : 1560 W
- Pression : 200 Torr
- Composition du gaz vecteur : N_2 10 l / min, O_2 0,5 l / min (environ 4,8 % O_2)

Dès que l'arc est transféré sur le lingot d'aluminium, on observe une forte production de poudres en partie collectée sur le filtre monté en aval. Simultanément, il y a croissance instantanée de sorte de « dendrites » à la surface initialement plane du lingot. Ces « dendrites » forment rapidement un monticule en forme de « volcan » qui pousse progressivement au cours de l'élaboration. Ce « volcan » peut atteindre 2,5 cm de haut sur 3 cm de diamètre (Fig.3.1.a).

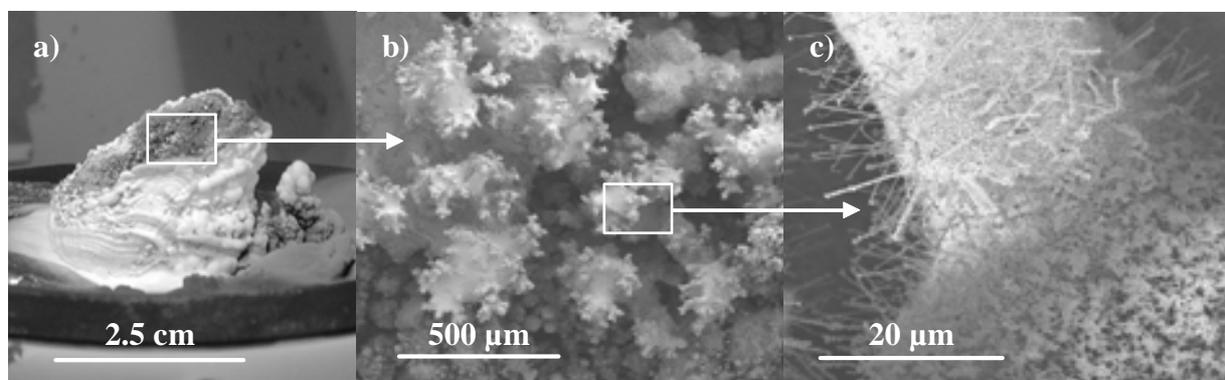


Fig.3.1 : a) Photographie du « volcan ». b) et c) Micrographies MEB des « dendrites » qui croissent au sommet du « volcan ».

Sa surface est composée d'un agglomérat fragile de poudres blanches ou grises qui sont facilement détachées en grattant avec une spatule. En dessous, le cœur de ce monticule, poreux, est moins friable.

L'observation par MEB du cratère du « volcan » montre que sa structure est complexe. A faible grandissement (Fig.3.1.b) le sommet du « volcan » ressemble à un massif corallien. A plus fort grandissement, de nombreux nanofils et particules sont observés à la surface de ces excroissances (Fig.3.1.c). Compte tenu de ces observations, l'ensemble des analyses est réalisé à la fois à partir de la poudre provenant de la surface du « volcan » et celle collectée sur la membrane filtrante. Cette dernière permet d'avoir plus facilement une poudre moins agglomérée, plus facile à analyser par microscopie.

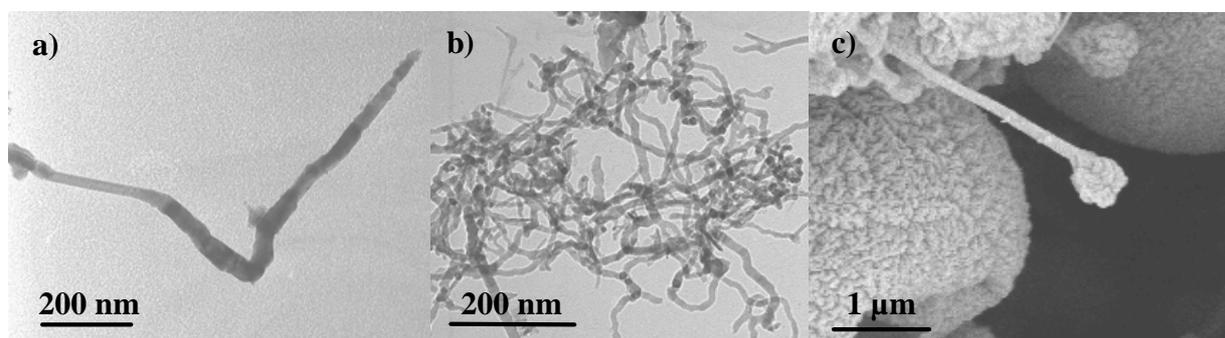
1.1.2. Morphologie des poudres

Quelle que soit la provenance de la poudre, filtre ou « volcan », il est possible de regrouper les différentes particules et fils en huit morphologies types.

- La première morphologie de nanofils, que l'on dénommera « nanofils coniques », est présentée par les figures 3.2. Leur caractéristique principale provient de leur diamètre qui peut varier de 10 nm à 100 nm le long du même fil ce qui leur confère souvent un profil conique. Leurs longueurs excèdent rarement quelques micromètres. Ils présentent presque toujours des formes tortueuses (Fig.3.2.a). Par l'observation MEB on peut voir qu'ils présentent de nombreux changements de direction de croissance dans les trois dimensions de l'espace.

Les nanofils « coniques » les plus petits forment généralement des écheveaux de fils. Leurs diamètres sont de l'ordre d'une dizaine de nanomètres et leurs longueurs ne dépassent pas quelques centaines de nanomètres (Fig.3.2.b).

Une particule est parfois observée à l'une de leurs extrémités. Ces particules ont toujours un diamètre très supérieur à celui des nanofils. Lorsqu'on les observe au MEB, elles paraissent morellées (Fig.3.2.c).



*Fig.3.2 : a) b) Micrographies MET des nanofils observés dans la poudre collectée sur le filtre
a) nanofil « conique », b) écheveau de nanofils,
c) Micrographie MEB d'une particule présente à l'extrémité d'un fil.*

Cette morphologie de nanofils est observée aussi bien dans les poudres collectées sur le filtre que dans celles prélevées à la surface du « volcan ». Notons cependant qu'ils constituent l'essentiel des nanofils observés dans les poudres provenant du filtre.

- Une deuxième morphologie de nanofils est distinguée. Ces nanofils peuvent atteindre des longueurs de l'ordre de la dizaine de micromètres pour des diamètres de 100 nm au maximum (Fig.3.3.a). Contrairement à ceux précédemment décrit, leur diamètre est assez uniforme tout du long. Ils sont plutôt rectilignes ou constitués de portions rectilignes. Certains d'entre eux peuvent être ramifiés (Fig.3.3.b). Ils seront dénommés par nanofils « longs » à cause de leurs longueurs micrométriques.

Cette morphologie de nanofils est systématiquement observée dans les poudres prélevées à la surface des « volcans », mais très rare à l'intérieur des poudres collectées sur le filtre.

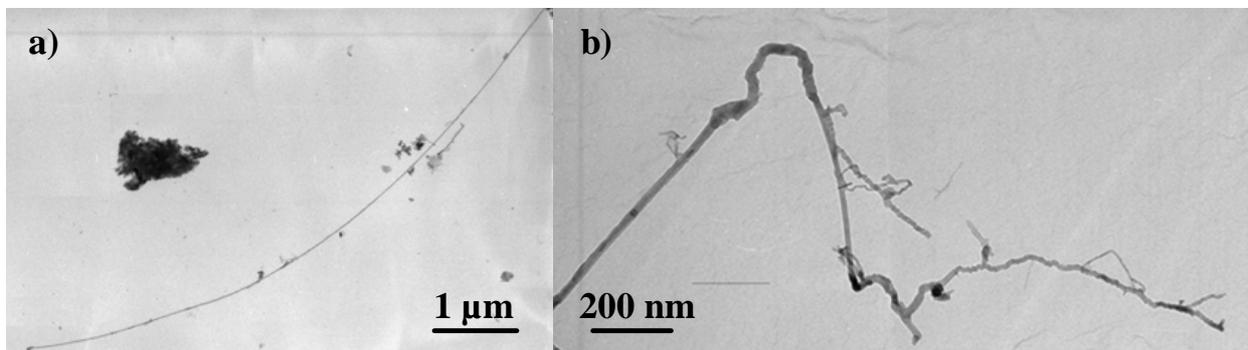


Fig.3.3 : a) Micrographies MET des nanofils « longs » observés dans la poudre prélevée sur le « volcan », b) Nanofils « longs » présentant des ramifications.

- Il est quelques fois observé une troisième morphologie unidimensionnelle dont le rapport longueur/diamètre est plus faible que celui des nanofils décrits ci-dessus. Cette morphologie en forme de « baguettes » est uniquement observée dans les poudres prélevées sur la cible (Fig.3.4). Leurs largeurs varient de 100 à 500 nm pour des longueurs de plusieurs micromètres. Leur surface n'est pas lisse, les nombreuses « marches » sont les témoins d'un mode de croissance particulier.

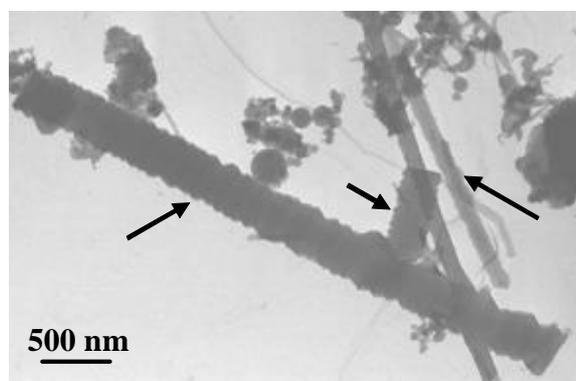


Fig.3.4 : Micrographie MET des « baguettes » (poudre prélevée sur le « volcan »).

La poudre est aussi composée de nombreuses particules.

- Des particules frittées forment des ensembles ramifiés (Fig.3.5.a). Leurs dimensions varient de 100 à 200 nm de large. Leurs ramifications peuvent faire jusqu'à plusieurs micromètres de long. Elles ne présentent pas systématiquement de facettes et sont souvent contrastées au MET. Elles sont fréquemment observées dans les poudres provenant du cratère du « volcan » et plus rarement présente dans la poudre collectée sur le filtre.

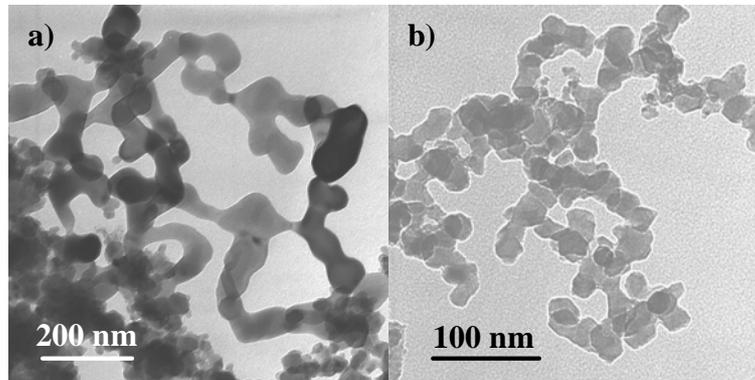


Fig.3.5 : Micrographies MET de la poudre collectée sur le filtre et provenant du « volcan ».
a) Particules frittées, b) Particules « agglomérées ».

- Les particules « agglomérées » présentées figure 3.5.b sont différenciées des précédentes par leurs dimensions, toujours inférieures à 40 nm, et la présence de nombreuses facettes. Elles ne sont jamais isolées les unes des autres et forment généralement des agrégats qui peuvent parfois être ramifiés. Elles sont systématiquement observées dans les poudres qu'elles proviennent du filtre ou de la surface du « volcan ».

- Une morphologie de particules parfaitement « sphériques » (Fig.3.6.a) est uniquement observée dans la poudre collectée sur le filtre. Ces particules « sphériques » présentent une grande dispersion de taille, leur diamètre variant de 10 à 200 nm. Elles sont peu agglomérées ou frittées et peuvent être plus facilement isolables que les deux types de particules précédemment définies.

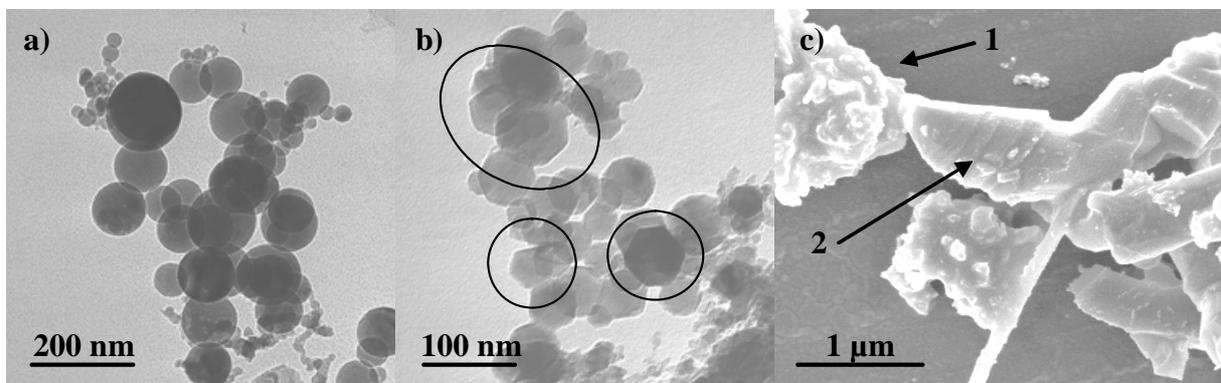


Fig.3.6 : Micrographies MET a) des particules sphériques (filtre), b) des particules hexagonales (filtre) et c) des blocs ou amas de grains (« volcan »).

- Les particules encerclées sur la figure 3.6.b seront appelées particules « hexagonales » car leurs projections dans le plan de la micrographie sont toujours de forme hexagonale. Leurs dimensions varient de 50 à 100 nm. Elles sont rarement observées dans les poudres collectées sur le filtre et toujours au milieu d'un ensemble de particules. Elles sont difficilement isolables.

- La dernière morphologie que l'on peut retrouver, figure 3.6.c, correspond à des amas compact de grains (flèche 1) ou de gros grains (flèche 2) de plus de 500 nm. Ces amas de grains sont principalement observés dans les poudres provenant du « volcan », plus rarement dans celles collectées sur le filtre.

Les pourcentages du tableau 3.1 donnent les proportions des nanofils et particules de l'essai décrit ce dessus, les proportions variant d'un essai à l'autre selon les conditions d'élaboration. La proportion de nanofils et de particules constituant les poudres a été évaluée visuellement à partir des micrographies MET et MEB. L'estimation des pourcentages n'est donc qu'approchée car elle est réalisée sur des projections à deux dimensions. Elle ne tient compte que des zones où la poudre est suffisamment dispersée. La quantification effectuée par Rietveld couplée à l'analyse microstructurale des différentes morphologies permettront d'affiner ces évaluations. Cependant les pourcentages présentés sont représentatifs des évolutions des différentes morphologies.

	« Volcan »		Filtre	
Nanofils « coniques »	20%	40 %	40%	40 %
Nanofils « longs »	20%		< 1 %	
« Baguettes »	5 %	5 %	< 1 %	< 1 %
Particules frittées	5 %	55 %	< 1 %	60 %
Particules « agglomérées »	30 %		30 %	
Particules hexagonales	10 %		< 1 %	
Particules sphériques	<1 %		20 %	
Amas de grains	10 %		10 %	

Tableau 3.1 : Proportions des différentes morphologies constituant les poudres.

Il est important de noter que la proportion de nanofils dans la poudre du filtre dépend de la manière dont l'élaboration a été réalisée. Plus l'arc a été déplacé à la surface de l'anode, abîmant le « volcan », plus il y a eu de nanofils observés à l'intérieur de la poudre collectée sur le filtre. Si l'arc a été maintenu immobile lors de l'élaboration, la proportion de fils dans la poudre collectée sur le filtre est fortement diminuée (quelques pourcents) alors qu'elle est reste identique dans la poudre prélevée au niveau du « volcan ». Les fils observés dans la poudre du filtre sont probablement arrachés par l'arc électrique au cours de la pulvérisation.

Afin d'avoir des critères objectifs de comparaison, l'étude de l'influence des conditions d'élaboration sur la croissance des nanofils a été réalisée à partir des prélèvements réalisés à la surface du « volcan ». La poudre collectée sur la membrane filtrante permet de confirmer les observations et d'avoir une poudre moins agglomérée, plus facile à analyser au MET pour les analyses chimiques locales et l'identification des phases composant chaque morphologie de nanofils et particules.

1.1.3. Morphologie du coeur des « volcans »

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la structure interne du « volcan ». Les micrographies MEB ont été réalisées sur les parties du « volcan » qui ont été dénudées de la poudre en surface.

La figure 3.7 présente deux micrographies MEB de la structure interne des « volcans ». La première, Fig.3.7.a, a été prise au centre du cratère du « volcan » près de l'endroit où était accroché l'arc électrique. A ce niveau, la structure du « volcan » est constituée de particules dont les dimensions peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Ces particules présentent généralement de facettes et sont engluées dans une matrice. La deuxième micrographie, Fig.3.7.b, correspond à la structure lorsque l'on est au bord du « volcan ». Il est toujours constitué de nombreuses particules engluées dans une matrice. Cependant les dimensions de ces particules sont toujours plus petites qu'au centre du cratère. Leurs tailles ne dépassent pas quelques microns.

La structure en forme de « volcan » provient d'empilement de particules cimentées par une matrice, probablement d'aluminium qui s'est infiltré entre les particules.

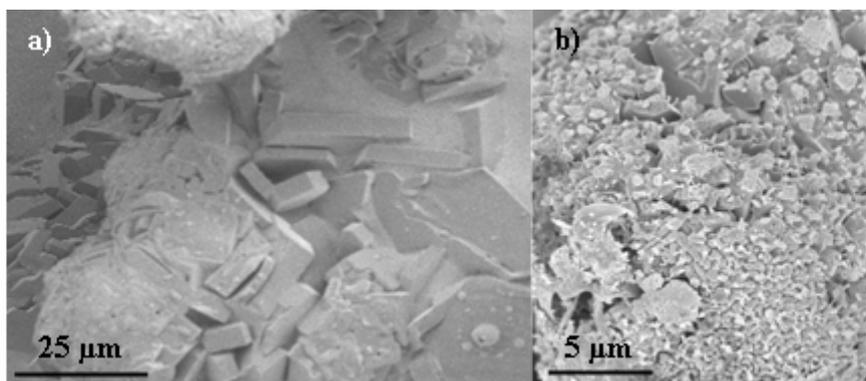


Fig. 3.7 : Micrographies MEB obtenues à partir de l'observation directe des zones des « volcans » abîmées par le prélèvement des poudres présentes en surface.
a) au centre du « volcan », b) près du bord.

1.1.4. Identification et quantification des phases par diffraction des rayons X

Chaque poudre, prélevée sur le filtre et sur le « volcan », a été analysée par diffraction des rayons X avec pour objectif d'identifier les différentes phases composant les poudres et d'en faire une quantification. Les diffractogrammes ont été exploités avec la méthodologie présentée dans le chapitre 2 en utilisant la méthode de Rietveld. Le protocole mis en place permet d'optimiser les ajustements des diagrammes expérimentaux et d'obtenir une quantification des différentes phases suffisamment précise pour notre étude. Les facteurs de confiance obtenus, le facteur de profil pondéré R_{wp} et le facteur qualité d'ajustement χ^2 , sont respectivement de 17,37 et 25,84 en moyenne. Les erreurs absolues sur la quantification des phases ont été évaluées à ± 2 . Cette valeur a été établie à partir des ajustements test réalisés sur les diagrammes obtenus avec les mélanges poudres + 30 % alumine α commerciale, les pourcentages d'alumine α obtenus après ajustement étant de 30 ± 2 %.

Les figures 3.8 et 3.9 présentent une partie des diagrammes expérimentaux et les profils calculés des poudres élaborées avec le mélange gazeux de composition $N_2 + 15\% O_2$. Ils correspondent respectivement aux poudres collectées sur le filtre et celles prélevées à la surface du « volcan ». En parallèle les différentes contributions des phases présentes sont représentées. Ces deux figures permettent de présenter l'allure générale des diagrammes obtenus et les différentes phases composant les échantillons. Les diagrammes ont un profil complexe avec des pics élargis en raison de la nature nanocristalline des poudres. De plus de nombreux pics sont superposés dans les mêmes domaines angulaires car les poudres sont composées de plusieurs phases d'alumines métastables, de structures et de distances interréticulaires très proches. Certains pics ne sont pas parfaitement ajustés. Cependant aucune autre phase ou combinaison de phases n'a pu améliorer l'ajustement des diagrammes. La qualité des ajustements est limitée par la présence systématique d'alumines métastables peu fréquemment observées. Il a été aussi remarqué que, lorsque la poudre est nanostructurée, l'intensité relative des pics était parfois différente de celles obtenues avec des matériaux massifs^[69, 83].

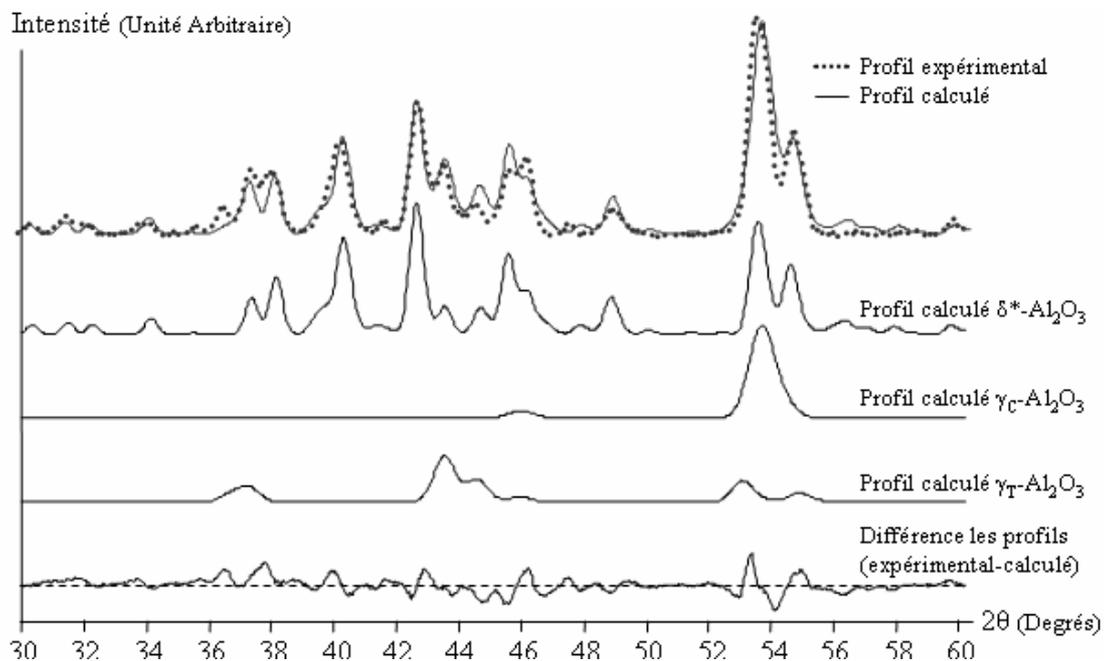


Fig.3.8 : Diffractogrammes expérimentaux, calculés et contributions des phases constituant la poudre prélevée sur le filtre (15 % O₂ dans N₂).

Le diagramme de la figure 3.8 met en évidence la présence des trois phases d'alumine métastable qui seront trouvées dans les poudres : l'alumine $\delta^*-Al_2O_3$ de structure orthorhombique, dont le groupe d'espace est P222, l'alumine de $\gamma_T-Al_2O_3$, tétragonale, de groupe d'espace I4₁/amd, et l'alumine de $\gamma_C-Al_2O_3$, cubique, de groupe d'espace Fm-3m. La présence systématique de phases métastables d'alumines est cohérente avec la nature hautement hors équilibre du procédé. La formation d'alumines métastables plutôt que de la forme stable d'alumine est fréquemment observée lors de l'élaboration de poudres ultrafines préparées avec d'autres techniques à vitesse de trempe élevée.

Le diagramme de la figure 3.9 donne un exemple de diagramme lorsque la poudre est composée des six phases qui ont été identifiées dans les poudres. Il correspond généralement aux diagrammes des poudres prélevées à la surface des « volcans ». Les poudres sont

constituées de trois phases alumines métastables, δ^* , γ_T , γ_C , de la phase alumine stable, l'alumine α , d'aluminium et de nitrure d'aluminium.

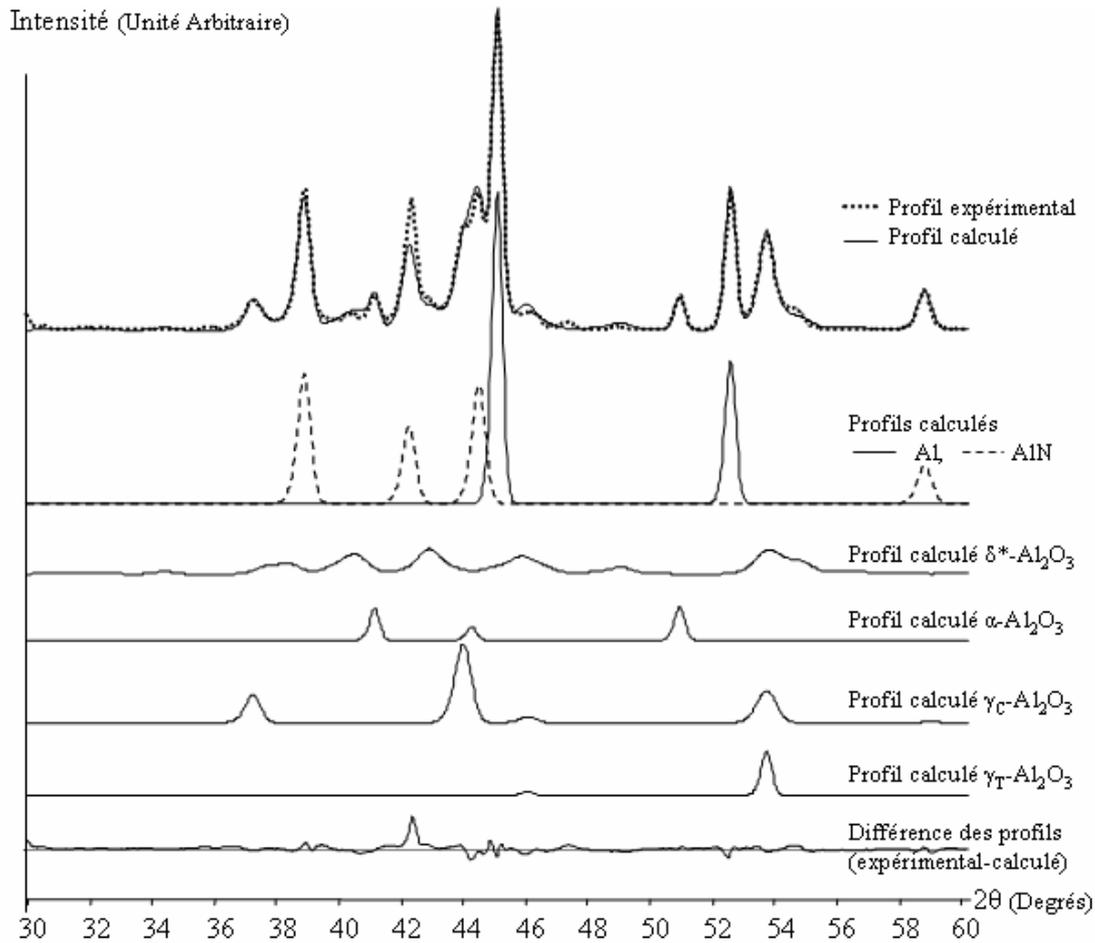


Fig.3.9 : Diffractogrammes expérimental calculés et contributions des phases de la poudre prélevée sur le « volcan » (15 % O₂ dans N₂).

L'élargissement des raies de diffraction peut être relié à la taille des cristallites diffractantes. La formule de Scherrer permet d'avoir une évaluation de ces dimensions :

$$L = \sqrt{L_1^2 - L_0^2} = (0,9 \cdot \lambda) / (d \cdot \cos \theta)$$

- avec L_1 Largeur à mi-hauteur mesurée (en radians)
 L_0 « Largeur » à mi-hauteur expérimentale (fentes, eucentrisme) (en radians)
 λ Longueur d'onde (nm)
 d Taille du domaine diffractant selon la direction perpendiculaire aux plans diffractants (nm)

Plus les particules diffractantes seront petites, plus la largeur à mi-hauteur va être grande. Le tableau 3.2 donne les largeurs à mi-hauteur mesurées en degrés. Elles ont été obtenues lors de l'ajustement des deux diagrammes des figures 3.8 et 3.9.

	γ_C -Al ₂ O ₃	γ_T -Al ₂ O ₃	δ^* -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	Al	AlN
Filtre	1,1°	0,9°	0,6°			
« Volcan »	0,6°	0,4°	1,0°	0,4°	0,4°	0,6°

*Tableau 3.2 : Largeurs à mi-hauteur mesurées des phases constituant les poudres
Les valeurs sont obtenues à partir des ajustements des diagrammes (fig. 3.8 et 3.9).*

On peut remarquer que les largeurs à mi-hauteur sont différentes selon les phases. Elles diffèrent aussi pour une même phase selon l'endroit de prélèvement, filtre ou « volcan ». Cependant vu la dispersion de tailles et de morphologies, ces données ne pourront pas être directement exploitables mais elles pourront donner des indications sur les dimensions moyennes des particules diffractantes pour une phase donnée. Par exemple, dans la poudre collectée sur le filtre, les alumines γ_C et γ_T , dont les largeurs à mi-hauteur sont de 1,1° et 0,9°, correspondent probablement aux particules ou morphologies composées cristallites diffractantes de plus petites dimensions présentes dans la poudre.

1.2. Influence de la composition du gaz

La composition du mélange gazeux introduit pour générer le plasma peut influencer la réactivité du plasma sur l'aluminium donc influencer fortement la composition chimique et la nature des phases préparées.

En raison de la grande stabilité de la molécule d'azote dans un arc électrique et de la décomposition du nitrure d'aluminium à partir de 2500 K, les poudres élaborées dans une atmosphère d'azote pur seront probablement composées d'aluminium et de nitrure d'aluminium^[47-52].

En ajoutant à l'azote une faible proportion d'oxygène, il va pouvoir y avoir à la fois nitruration et oxydation de l'aluminium. En augmentant la proportion d'oxygène dans l'azote, l'oxydation sera favorisée au dépend de la nitruration. Plus le milieu sera oxydant, plus il y aura formation d'oxyde d'aluminium.

En utilisant un mélange argon et oxygène, on prévoit la formation d'oxydes et d'aluminium.

Il est à noter que la composition des gaz plasmagènes influe aussi sur la température du plasma. Selon les potentiels d'ionisations, il y aura plus ou moins de « pertes » d'énergies pour ioniser le gaz (potentiel d'ionisation : Ar 15,76 V, O₂ 12,07 V, N₂ 15,58 V). Plus il y aura d'oxygène dans l'azote, plus le plasma sera chaud et les températures de la zone chaude à proximité de la colonne d'arc seront importantes. La formation de la phase stable, l'alumine α , ou de phases métastables devrait dépendre des conditions d'élaboration.

1.2.1. Evolution morphologique en fonction de composition du gaz

Différents mélanges gazeux ont été utilisés, un mélange argon et 5 % d'oxygène et six mélanges azote et oxygène avec des teneurs en oxygène allant de 0 à 15 %. Les autres paramètres ont été fixés tel que la puissance d'arc soit de 1560 W et la pression de 200 Torr. Le débit total ayant été maintenu à 10,5 l/min.

Sous azote pur, lorsque que l'arc a été transféré sur le lingot d'aluminium, on observe la croissance d'un « volcan ». La production de poudre est importante de l'ordre de 0,2 g/min. La poudre obtenue est noire.

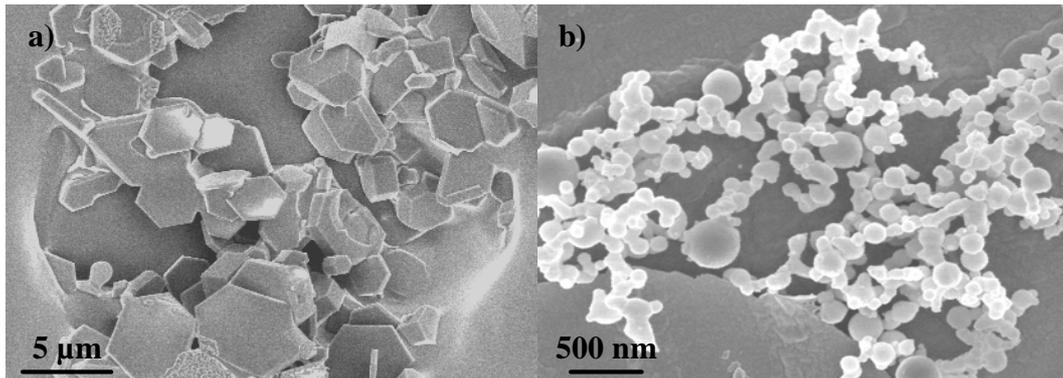


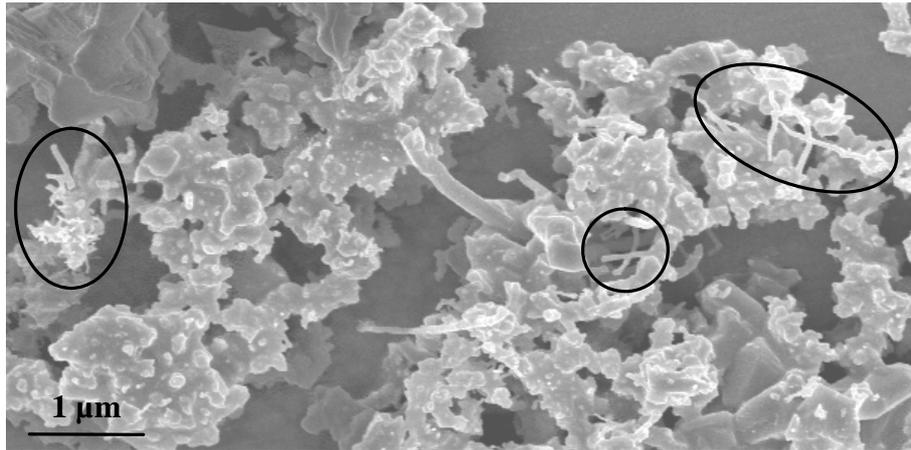
Fig.3.10 : Micrographies MEB du « volcan » (a) et de la poudre collectée sur le filtre (b) lors de l'élaboration sous N_2 pur

L'observation au MEB du « volcan » montre qu'il est composé de particules hexagonales, de quelques microns, qui sont partiellement emprisonnées dans une matrice (Fig.3.10.a). Aucune structure formant des fils n'est observée. La poudre collectée sur le filtre est composée de particules frittées entre elles. Leurs dimensions n'excèdent pas 500 nm (Fig.3.10.b).

Lorsqu'on ajoute une faible quantité d'oxygène (2,5 %) dans l'azote, la croissance d'un « volcan » est toujours observée. La production de poudre est de l'ordre de 0,13 g/min. La poudre obtenue est gris claire. La morphologie du « volcan » et celle des poudres obtenues sont radicalement différentes de ce qui est observé sous azote pur.

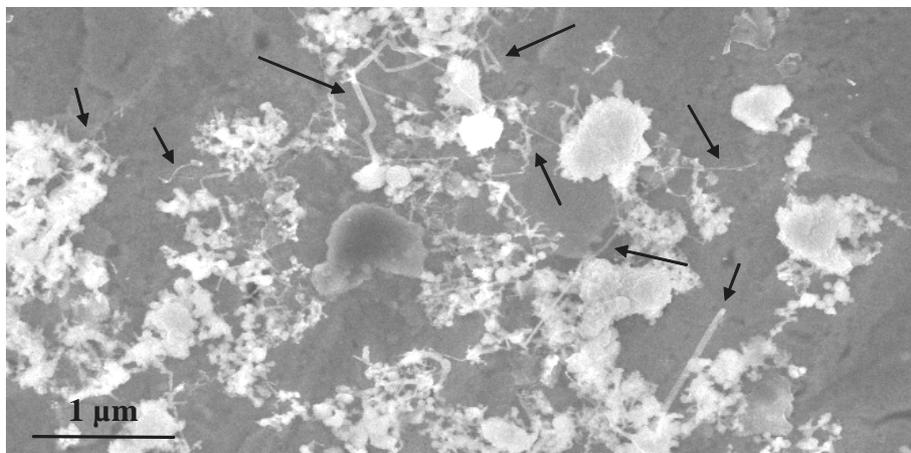
Le « volcan » est constitué en large majorité (95 %) de particules hexagonales, de particules « agglomérées » et de particules frittées entre elles. Ces particules semblent être engluées dans une matrice (Fig.3.11). Quelques nanofils, marqués d'un cercle sur la figure 3.11, sont présents. Leurs diamètres sont moins de 50 nm et de longueur atteignent quelques centaines de nanomètres. Ils correspondent à la morphologie de nanofils dite « conique ».

La proportion de nanofils dans la poudre collectée sur le filtre ne dépasse pas 5 %. La poudre est essentiellement composée de particules « agglomérées » de petites dimensions et de quelques particules sphériques.



*Fig.3.11 : Micrographie MEB du « volcan » obtenu sous $N_2 + 2,5 \% O_2$.
Les nanofils sont entourés d'un cercle.*

Lorsque la quantité d'oxygène dans l'azote est de 5 %, la proportion de nanofils observés est maximale. Toutes les morphologies de nanofils et particules sont présentes dans les poudres, dans les proportions décrites au début du chapitre. Sur le « volcan », la proportion de nanofils atteint 40 % de la poudre prélevée (Fig.3.12). Près de la moitié de ces nanofils sont très rectilignes avec des longueurs de plusieurs micromètres. Certains, non visible sur la micrographie, peuvent atteindre plus de 10 μm. Le reste de la poudre est composés de particules comme on l'a défini précédemment.



*Fig.3.12 : Micrographie MEB de la poudre du « volcan »
obtenue avec le mélange N_2 et 5 % O_2 . Les flèches marquent les nanofils.*

Lorsque le pourcentage d'oxygène dans l'azote dépasse 5 %, la production de poudre augmente. Elle est de 0,33 g/min lorsque l'on atteint 15 % d'oxygène. La poudre alors obtenue est parfaitement blanche.

La proportion de nanofils présents en surface du « volcan » est fortement diminuée, la formation de particules devient importante. Quelques nanofils, moins de 10 %, sont encore observés. Le reste du « volcan » est composé de particules « agglomérées » et de blocs de

taille micronique. La poudre du filtre est composée de particules sphériques (environ 60 %) et de petites particules « agglomérées ».

Avec le mélange argon et 5 % d'oxygène, peu de poudre est produite (0,01g/min). La poudre obtenue est complètement grise. Aucun « volcan » ne pousse sur le lingot d'aluminium. La cible d'aluminium présente en surface des particules de quelques micromètres formant une couche compacte. Aucune structure filamentaire n'est observée. La poudre du filtre est composée de particules facettées d'une vingtaine de nanomètres.

En résumé, dès qu'il y a 2,5 % d'oxygène dans l'azote, des nanofils sont observés à la surface des « volcans ». Leur proportion augmente jusqu'à ce que la teneur en oxygène dépasse 5 %, puis diminue fortement. Les autres particules présentes dans la poudre prélevée sur les « volcans » sont essentiellement des particules hexagonales, des particules frittées et « agglomérées ». Dans les poudres collectées sur le filtre, la proportion de nanofils est identique à celle des poudres provenant du « volcan ». Les particules constituant le reste de la poudre sont les particules « agglomérées », des particules sphériques et quelques particules frittées. Une évolution particulière peut être soulignée : la proportion des particules sphériques augmente avec le pourcentage d'oxygène dans le mélange réactionnel. Sous azote pur, il se forme un « volcan » composés de particules hexagonales et la poudre produite est essentiellement composée de particules frittées. Avec le mélange argon-oxygène, il ne se forme aucune structure filamentaire.

1.2.2. Compositions des poudres en fonction du mélange gazeux utilisé

Le tableau 3.3 présente les compositions des poudres évaluées d'après les diagrammes de diffraction de rayons X en fonction de la composition du gaz du plasma. A chaque composition des gaz, les pourcentages massiques de chaque phase sont donnés. Les pourcentages sont donnés avec une erreur absolue évaluée à ± 2 .

D'un point de vue général, les poudres sont composées d'aluminium, d'oxydes d'aluminium ou de nitrure d'aluminium. Les phases alumines sont en majorité des alumines métastables. Un peu d'alumine α , phase stable, a cependant été identifiée au niveau du « volcan » pour les conditions dans lesquelles le plasma est le plus « chaud », ici lors de forte teneur d'oxygène.

Plusieurs remarques peuvent être effectuées à propos des poudres prélevées à la surface du « volcan » :

- Ces poudres contiennent toujours de l'aluminium métallique et du nitrure d'aluminium. Le nitrure d'aluminium la phase majoritaire pour les teneurs en oxygène inférieures à 10%.

- En augmentant le pourcentage d'oxygène dans l'azote, l'oxydation est logiquement favorisée. La quantité globale d'alumines formées passe de 16 % à 70 % lorsque la teneur en oxygène dans l'azote passe de 2,5 % à 10 % d'oxygène.

Composition des gaz	Localisation de la poudre	Al Fm-3m	AlN P63mc	γ_C -Al ₂ O ₃ Fm-3m	γ_T -Al ₂ O ₃ I4 ₁ /amd	δ^* -Al ₂ O ₃ P222	α -Al ₂ O ₃ R-3c
N ₂	« Volcan »	Pas de poudre					
	Filtre	92	8	0	0	0	0
N ₂ + 2,5 % O ₂	« Volcan »	28	56	6	5	5	0
	Filtre	48	0	23	15	14	0
N ₂ + 5 % O ₂	« Volcan »	20	49	10	11	10	0
	Filtre	10	0	41	24	25	0
N ₂ + 7,5 % O ₂	« Volcan »	9	52	11	13	12	3
	Filtre	1	0	39	16	44	0
N ₂ + 10 % O ₂	« Volcan »	7	23	23	23	22	2
	Filtre	0	0	32	14	54	0
N ₂ + 15 % O ₂	« Volcan »	9	25	16	16	26	8
	Filtre	0	0	34	12	54	0
Ar + 5 % O ₂	« Volcan »	Pas de poudre					
	Filtre	WO ₃ + AlW ₁₂ O _{35.5}					

Tableau 3.3. : Compositions des poudres obtenues en fonction des diagrammes de rayons X en fonction de la composition de gaz du plasma.
Les pourcentages sont donnés avec une erreur absolue de ± 2 .

- Les quantités relatives des différentes alumines produites évoluent en fonction de la teneur en oxygène dans l'azote soit en fonction de la température du plasma. La figure 3.13 représente ces évolutions.

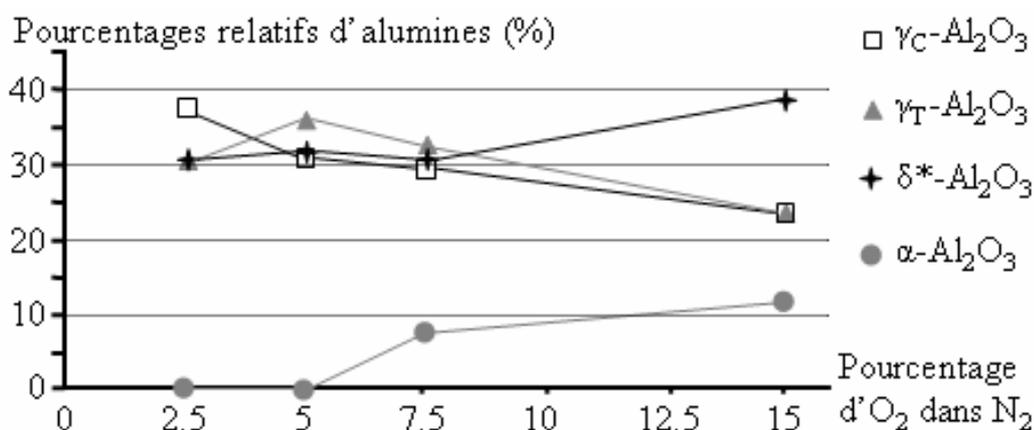


Fig.3.13 : Evolution des proportions relative des alumines présentes dans la poudre prélevée sur le « volcan » en fonction du pourcentage d'oxygène dans l'azote.

Les quatre alumines présentes dans nos échantillons ne possèdent pas les mêmes domaines de stabilité. L'alumine γ_C est la phase dont le domaine de stabilité se trouve à plus

basse température. Puis, par ordre croissant de température, il y a l'alumine γ_T , l'alumine δ^* et en dernier la forme stable l'alumine α . Lorsque le pourcentage en oxygène dans l'azote augmente, la température du plasma augmente. Avec 2,5 % d'oxygène dans l'azote, la phase alumine majoritairement formée est la phase alumine γ_C . Lorsque le pourcentage en oxygène dans l'azote augmente, la proportion relative de la phase alumine γ_C , diminue progressivement. Avec 5 % d'oxygène, la phase alumine majoritairement formée est l'alumine γ_T . L'alumine δ^* , dont la formation est constante pour les plus faibles pourcentages en oxygène, devient la phase alumine majoritairement formée à partir de 7,5 % d'oxygène. La formation de la phase α , la forme stable d'alumine, ne débute qu'à partir de 5 % d'oxygène. Elle augmente progressivement mais reste toujours minoritaire par rapport aux autres aluminés.

Pour la poudre collectée sur le filtre, on peut remarquer que :

- Sous azote pur, la poudre est constituée de 92 % d'aluminium métallique et de 8 % de nitrure d'aluminium.

- Dès qu'il y a de l'oxygène dans l'atmosphère d'élaboration, la poudre récupérée ne contient plus de nitrure d'aluminium. La quantité d'aluminium présent diminue de moitié dès qu'il y a 2,5 % d'oxygène. Lorsque le pourcentage d'oxygène augmente, l'oxydation est plus en plus importante. Cependant l'aluminium ne disparaît que pour des teneurs en oxygène supérieures à 7,5 %.

- Les quantités relatives des différentes aluminés produites évoluent aussi de façon cohérente avec le pourcentage d'oxygène dans l'azote, soit avec la température du plasma (Fig.3.14). La phase alumine γ_C est majoritairement formée lorsque le milieu réactif contient peu d'oxygène. Sa proportion diminue progressivement lorsqu'on augmente la teneur en oxygène. La proportion d'alumine γ_T diminue aussi progressivement. Contrairement à ce qui est observé au niveau du « volcan », elle ne passe pas par une valeur maximale. La phase δ^* quant à elle augmente avec la teneur en oxygène et devient la phase majoritairement produite dès qu'il y a 7,5 % d'oxygène. Remarquons qu'il n'y a pas d'alumine α dans la poudre récoltée sur le filtre.

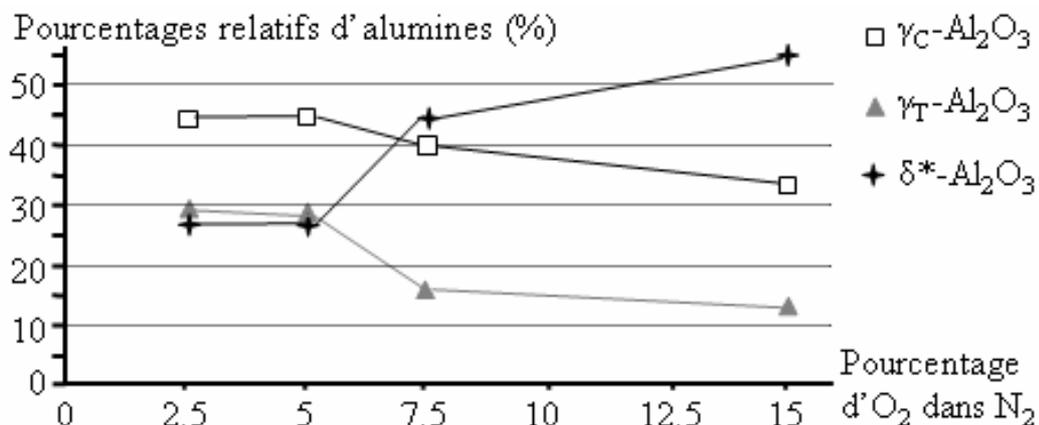


Fig.3.14 : Evolution des proportions relative des aluminés présentes dans la poudre collectée sur le filtre en fonction du pourcentage d'oxygène dans l'azote.

Sous argon et 5 % d'oxygène, la poudre produite est composée majoritairement d'un alliage $AlW_{12}O_{35.5}$ et de WO_3 . Le tungstène provient de la cathode qui s'est dégradée lors de l'élaboration et qui a réagi avec l'oxygène et l'aluminium vapeur du plasma.

1.2.3. Bilan sur l'influence de la composition du milieu réactionnel

Lorsque le milieu réactionnel est composé d'un mélange azote et oxygène, il y a croissance de nanofils. Dans les autres cas, azote pur ou argon+oxygène, aucune structure unidirectionnelle n'est observée. Il est nécessaire d'avoir à la fois des réactions l'oxydation et de nitruration de l'aluminium pour observer une croissance unidirectionnelle.

La quantité d'oxygène présent influence aussi la production de nanofils : quand il y a trop peu d'oxygène dans le milieu réactif, la croissance de nanofils est faible. Un minimum de vapeur d'oxydes est nécessaire. Cependant dès que le pourcentage d'oxygène dépasse 7,5 %, l'oxydation est plus importante, la formation des particules est plus favorable que la croissance de structures filamenteuses. Pour qu'il y ait croissance de nanofils, il faut que le milieu réactif contienne de l'azote et une faible teneur en oxygène. Le pourcentage d'oxygène le plus favorable à la croissance de nanofils est de 5 %.

En comparant l'étude morphologique et les résultats obtenus par diffraction des rayons X, on peut émettre plusieurs hypothèses sur la composition des différents éléments produits, hypothèses qui seront confirmées ultérieurement par l'analyse cristallographique locale.

Sous azote pur, il ne se forme que du nitrure d'aluminium et de l'aluminium. L'observation du « volcan » au MEB montre qu'il est constitué de particules hexagonales à l'intérieur d'une matrice. Le « volcan » est vraisemblablement constitué de particules de nitrure d'aluminium entre lesquelles s'infiltrer l'aluminium. Lorsque l'on introduit de l'oxygène dans le milieu réactionnel, les poudres prélevées à la surface des « volcans » sont toujours composées de nitrure d'aluminium et d'aluminium métallique avec en plus de l'oxyde d'aluminium. L'observation par MEB montre que les « volcans » sont constitués de d'une majorité de particules, particules hexagonales, de particules frittées et agglomérées, toutes engluées dans une matrice. Nous en déduisons que les « volcans » se forment par infiltration d'aluminium entre des particules d'oxyde et de nitrure d'aluminium. Remarquons que lorsqu'il n'y a pas d'azote dans le balayage gazeux, il se forme à la surface du lingot une couche de particules à priori d'oxydes d'aluminium.

Les poudres collectées sur le filtre sont composées majoritairement d'oxydes avec selon les cas un peu d'aluminium. Excepté l'essai réalisé sous azote pur, il n'y pas de nitrures dans les poudres. Etant donné qu'elles sont constituées des particules et de nanofils et que la quantité de nanofils produits n'est pas corrélable à la quantité d'aluminium dans la poudre, on peut affirmer que les nanofils sont constitués d'oxydes et que les autres particules produites sont composées soit de l'aluminium soit des particules d'oxydes.

A partir des résultats obtenus sur les poudres du filtre, il semblerait que les particules sphériques puissent être corrélées à la phase alumine δ^* . Plus il y a d'alumine δ^* , plus il y a de particules sphériques dans la poudre. Pourtant lors de l'élaboration sous azote et 15 % d'oxygène, la proportion des particules sphériques a été évaluée à environ 60 % alors qu'il

n'y a que 54 % d'alumine δ^* . Il se pourrait que la proportion des particules sphériques ait été surévaluée ou qu'elles soient composées aussi d'une autre phase.

1.3. Influence du débit

En modifiant le débit, il va être possible d'influencer la vitesse de trempe des poudres. Les phases alumines formées étant métastables, on peut penser qu'en faisant varier le débit des gaz les proportions des alumines vont être différentes. La vitesse de trempe influence aussi la coalescence des grains. Plus elle sera élevée, plus les particules produites pourraient à priori être de plus petites dimensions. Les poudres étant produites dans un milieu réactif, le renouvellement des espèces pourra être favorisé ou non selon le débit. La concentration locale en matière réactive pouvant alors être modifiée, des variations de composition chimique des poudres devrait être observées.

Deux essais ont été réalisés avec des débits de 10,5 l/min et de 5,25 l/min. Les mélanges gazeux utilisés sont composés de 5 % d'oxygène dans l'azote. Les autres paramètres ont été fixés à 1560 W pour la puissance et 200 Torr pour la pression.

Le débit de 10,5 L/min correspond à l'expérience décrite au début du chapitre. La production de poudre est de l'ordre de 0,18 g/min. La poudre collectée sur le filtre est gris claire. Elle est composée de particules, frittées, sphériques et « agglomérées », et d'environ 40 % de nanofils « coniques ». A la surface du « volcan » la proportion de nanofils, « coniques » et « longs », atteint 40 %.

Lorsque le débit est divisé par deux, la production de poudre est moins importante : 0,11 g/min. L'étude de la morphologie des poudres du « volcan » et du filtre montre que les poudres obtenues sont composées en majorité de petites particules « agglomérées » et frittées. La proportion de nanofils est fortement diminuée, ils composent environ 10 % des poudres que ce soit au niveau de celles prélevée sur le « volcan » ou celles collectées sur le filtre. Il n'y a aucune différence dans les dimensions des particules produites entre les deux essais.

La composition des poudres en fonction des débits est présentée dans le tableau 3.4.

Débit	Localisation de la poudre	Al Fm-3m	AlN P63mc	γ_C -Al ₂ O ₃ Fm-3m	γ_T -Al ₂ O ₃ I4 ₁ /amd	δ^* -Al ₂ O ₃ P222	α -Al ₂ O ₃ R-3c
10,5 l/min	« Volcan »	20	49	10	11	10	0
	Filtre	10	0	41	24	25	0
5,25 l/min	« Volcan »	23	45	9	10	9	4
	Filtre	35	3	29	16	17	0

Tableau 3.4 : Compositions des poudres obtenues à partir des diagrammes de rayons X.

Les compositions des poudres présentent deux différences notables lorsque le débit est divisé par deux :

- La présence de la phase alumine α stable dans les poudres prélevées à la surface du « volcan ».

- La diminution de la proportion d'oxydes dans la poudre collectée sur le filtre. La proportion d'aluminium métallique est plus importante. il s'est formé aussi une faible proportion de nitrure d'aluminium.

Les modifications du débit influencent ici essentiellement la formation d'oxydes et la croissance de nanofils, plutôt que les dimensions moyennes des éléments constituant les poudres ou les proportions des différentes phases d'alumine métastables. Lorsque le débit des gaz est divisé par deux, le renouvellement en oxygène est plus faible. La proportion d'oxydes formés dans la poudre collectée sur le filtre est diminuée au profit de l'aluminium et du nitrure d'aluminium. La proportion de nanofils est deux fois moins importante, un apport minimum de vapeur d'oxydes étant nécessaire à la production optimum de nanofils. Sur le « volcan » la formation d'alumine α peut être expliquée par une température localement plus élevée au niveau de la cible causé par la diminution de l'évacuation de la chaleur grâce aux gaz.

On peut remarquer que la composition des poudres obtenues avec un débit de 5,25 l/min est proche de celles produites avec un pourcentage de 2,5 % d'oxygène dans l'azote alors que le débit est de 10,5 l/min. Diviser le débit par deux en maintenant la composition des gaz à 5 % d'oxygène dans l'azote équivaut à diminuer la teneur en oxygène en gardant un débit de 10,5 l/min.

1.4. Influence de la pression à l'intérieur de l'enceinte

Les vitesses d'extraction des poudres et la densité de molécules ionisables par unité de volume vont être influencées par la pression à l'intérieur de l'enceinte. Le dispositif expérimental utilisé n'étant pas conçu pour travailler au dessus de la pression atmosphérique, la pression la plus élevée a été fixée à 650 Torr pour un débit de 10,5 l/min. Un essai est aussi réalisé avec la pression minimum que l'on peut atteindre avec notre dispositif, soit 60 Torr. Lors de ce dernier essai, on a observé une augmentation progressive de la pression due au colmatage progressif du filtre par la poudre. Lorsque la pression a atteint 100 Torr, l'essai a été arrêté. Les autres paramètres ont été fixés à 1560 W pour la puissance, avec une composition de mélange gazeux : $N_2 + 5\% O_2$. Quelle que soit la pression lors de l'essai, la croissance d'un « volcan » a été observée. La quantité de poudre produite est similaire, environ de 0,18 g/min.

Le tableau 3.5 présente l'évolution de la composition des poudres évaluées par analyses des diagrammes obtenus par diffraction des rayons X.

Lors de l'essai réalisé sous une pression de 60 Torr, la densité locale en oxygène dissocié est la plus faible, il y a moins d'oxygène disponible alors que la création de vapeur d'aluminium n'est pas modifiée. 14 % de la poudre collectée sur le filtre est composé d'aluminium métal. La vitesse d'extraction étant importante, la majorité des particules formées est effectivement de petites dimensions (moins de 40 nm). Elles correspondent aux particules sont en majorité des particules « agglomérées ». Quelques particules frittées et particules sphériques sont aussi observées.

Lorsque la pression de l'enceinte est plus élevée, la densité locale en oxygène est suffisante pour oxyder toutes les vapeurs d'aluminium formées par l'arc. La vitesse

d'extraction étant moins rapide qu'à 60 Torr, la proportion des particules les plus petites, correspondant aux particules « agglomérées », diminue au profit des particules sphériques dont les dimensions moyennes sont plus grandes.

Pression	Localisation de la poudre	Al Fm-3m	AlN P63mc	γ_C -Al ₂ O ₃ Fm-3m	γ_T -Al ₂ O ₃ I4 ₁ /amd	δ^* -Al ₂ O ₃ P222	α -Al ₂ O ₃ R-3c
60 Torr	« Volcan »	15	47	17	12	9	0
	Filtre	14	0	48	12	26	0
200 Torr	« Volcan »	20	49	10	11	10	0
	Filtre	10	0	41	24	25	0
650 Torr	« Volcan »	12	52	7	12	17	traces
	Filtre	0	0	21	15	64	0

Tableau 3.5 : Compositions des poudres en fonction de la pression de l'enceinte.

Les proportions relatives des phases d'alumines produites évoluent en fonction de la pression de l'enceinte. Plus la pression est élevée, plus la chaleur transférée à la poudre est importante. A 60 Torr, la phase alumine principalement formée est la phase alumine γ_C . L'alumine γ_T est la phase alumine majoritairement formée lors de l'essai réalisé avec une pression de 200 Torr. En augmentant la pression à 650 Torr la croissance de la phase alumine δ^* est favorisée. Des traces d'alumine α ont été identifiées dans la poudre prélevée à la surface du « volcan » lors de cet essai.

Les proportions de nanofils à la surface des « volcans » ont été déterminées par l'analyse MEB. Lorsque la pression est de 60 Torr, les conditions de création de vapeur d'oxydes ne sont pas optimales. Peu de nanofils sont observés (10 % environ). Avec une pression d'enceinte de 650 Torr, la création de vapeur d'oxyde est la plus importante. Cependant la proportion de nanofils n'est que de 15 %. La proportion de nanofils est maximale lors de l'essai avec une pression de 200 Torr.

1.5. Influence de la puissance d'arc

La puissance de l'arc détermine l'énergie transmise à la cible et par conséquent a une action directe sur la création de vapeur métallique. Nous avons choisi de modifier la puissance de l'arc en agissant sur le courant. La tension est maintenue constante afin de ne pas modifier la géométrie de l'arc électrique. La tension a été maintenue à une valeur de 12 V environ et le courant fixé de 70 A à 230 A soit des puissances de 840 W à 2760 W. L'expérience conduite avec une puissance de 1560 W correspond à celle présentée au début du chapitre.

La croissance d'un « volcan » a été observée dans chaque cas. Lorsque la puissance de l'arc augmente, la quantité de poudre produite passe de 0,10 à 0,29 g/min. La poudre, parfaitement blanche à 840 W, devient de plus en plus gris foncée lorsque la puissance de l'arc est augmentée.

L'observation au MEB des « volcans » montre qu'il existe des conditions de puissance d'arc optimisant la croissance de nanofils. Lorsque la puissance d'arc est faible, 840 W, très peu de nanofils y sont observés (moins de 10 %). Leurs longueurs n'excèdent pas quelques centaines de nanomètres de long pour des diamètres moyens de 50 nm. Ils sont de morphologies « coniques », aucun nanofil « long » n'a été observé. Le « volcan » obtenu est composé en majorité de particules de petites dimensions engluées dans une matrice.

La croissance des nanofils devient optimale pour les puissances d'arc intermédiaires, 1560 et 2160 W. La proportion de nanofils atteint environ 40 % de la poudre en surface du « volcan ». Les deux morphologies de nanofils, « coniques » et « longs », sont présentes dans des proportions apparemment équivalentes.

Lorsque la puissance de l'arc atteint 2760 W, la proportion de nanofils présents à la surface du « volcan » diminue pour atteindre environ 15 % de la poudre. Les deux morphologies sont toujours observées : des nanofils « coniques » et « longs ». Cependant les nanofils sont de dimensions plus petites que ceux élaborés avec des puissances d'arc plus faibles. Les diamètres des nanofils « coniques » ne dépassent pas 15 nm et leurs longueurs quelques centaines de nanomètres. Les nanofils dit « longs » n'excèdent pas 3 μm de longs alors que des nanofils de plus de 10 μm ont été observés dans les cas précédents.

La morphologie des poudres collectées sur le filtre est aussi influencée par la puissance de l'arc utilisée lors des essais. La poudre obtenue avec la puissance la plus faible est composée d'environ 70 % de particules sphériques et de particules « agglomérées ». Quelques rares nanofils y ont été observés (moins de 1 %).

Lorsque la puissance de l'arc est plus importante, la formation de particules « agglomérées » augmente, celle des particules sphériques diminue. De plus il se forme des particules frittées. A 2760 W, puissance maximale utilisée, les proportions des différentes particules ont été évaluées à environ 45 % de particules frittées, 40 % de particules « agglomérées », 5 % de particules sphériques. La proportion de nanofils atteint 10 % de la poudre. Ils sont particulièrement petits, leurs diamètres ne dépassent pas 15 nm pour des longueurs inférieures à 100 nm. Remarquons que la proportion de nanofils est maximale pour les puissances intermédiaires comme il a été observé au préalable à la surface des « volcans ».

Le tableau 3.6 présente l'évolution des différentes phases formées en fonction de la puissance d'arc utilisée.

En augmentant la puissance de l'arc, la quantité de vapeurs métalliques extraites devient de plus en plus importante. L'apport en oxygène par le balayage gazeux étant maintenu constant, l'oxygène disponible dans le plasma devient insuffisant pour oxyder tout l'aluminium vapeur. Cela explique l'augmentation importante de 0 à 48 % du pourcentage d'aluminium dans les poudres provenant du filtre lorsque la puissance d'arc est maximale.

Lorsque la puissance est maximale, la poudre collectée sur le filtre contient une faible proportion de nitrure d'aluminium (3 %). Il provient probablement de l'augmentation de la dissociation de l'azote.

Puissance d'arc	Localisation de la poudre	Al Fm-3m	AlN P63mc	γ_C -Al ₂ O ₃ Fm-3m	γ_T -Al ₂ O ₃ I4 ₁ /amd	δ^* -Al ₂ O ₃ P222	α -Al ₂ O ₃ R-3c
840 W	« Volcan »	20	35	12	18	15	0
	Filtre	0	0	12	17	71	0
1560 W	« Volcan »	20	49	10	11	10	0
	Filtre	10	0	41	24	25	0
2160 W	« Volcan »	11	49	10	15	10	5
	Filtre	18	0	48	21	13	0
2760 W	« Volcan »	16	53	6	10	10	5
	Filtre	48	3	31	14	4	0

Tableau 3.6 : Compositions des poudres en fonction de la puissance d'arc.

Quand on observe l'évolution des proportions relatives de chaque alumine formée à la surface du « volcan », on s'aperçoit que les différentes phases d'alumines métastables sont produites dans les mêmes proportions quelle que soit la puissance utilisée. Les phases majoritairement formées sont les alumines γ . Cependant, à partir de 2160 W, il a y formation de la phase alumine α , permettant d'affirmer qu'il y a des températures locales plus importantes que lorsque la puissance est supérieure à 2160 W.

Dans les poudres prélevées sur le filtre, les proportions relatives des alumines évoluent différemment. Pour une puissance d'arc de 840 W, la phase alumine majoritairement formée est l'alumine δ^* . Lorsque la puissance est augmentée, la proportion d'alumine δ^* diminue rapidement au profit des alumines γ et particulièrement celle cubique. La phase α n'est jamais détectée. En augmentant la puissance de l'arc, les turbulences dues à l'arc sont plus importantes. L'histoire thermique de poudres est différente, elles restent moins longtemps dans la zone chaude du plasma, ce qui explique que les phases alumines γ sont les phases majoritairement produites.

1.6. Principales conclusions sur la synthèse de nanofils d'oxyde d'aluminium

Plusieurs remarques sur les conditions de croissances de fils peuvent être faites à partir de cette étude :

- Les nanofils poussent à la surface de l'anode. Les nanofils retrouvés dans la poudre collectée sur le filtre ont des longueurs et diamètre plus petits que ceux observés sur l'anode. De plus seule la morphologie « coniques » est observée dans les poudres collectées sur le filtre. De ces observation nous en déduisons que les nanofils observés dans les poudres du filtre ont probablement été arrachés lors de l'élaboration.

- Pour qu'il y ait croissance de nanofils à partir de l'aluminium, il faut que le milieu réactif contienne de l'azote et une faible teneur en oxygène.

- Il existe des conditions d'oxydation optimales pour qu'il y ait une forte croissance de nanofils. La formation de fils augmente avec la concentration de vapeur d'oxydes dans la zone chaude de l'arc jusqu'à un seuil à partir duquel la formation et la croissance sous forme de particules deviennent plus favorables. La formation de fils semble être liée à la concentration en vapeur d'oxydes et par conséquent aux vitesses de nucléation et de croissance de l'alumine dans la zone chaude.

- La poudre prélevée en surface des « volcans » contient du nitrure d'aluminium, des alumines et d'aluminium, le nitrure d'aluminium étant souvent la phase majoritairement formée. Les observations réalisées au MEB montrent que les « volcans » sont constitués d'un ensemble de particules à l'intérieur d'une matrice. Le « volcan » qui a poussé à la surface du lingot d'aluminium est composé de particules de nitrure d'aluminium et d'oxydes d'aluminium entre lesquelles s'infiltré l'aluminium.

Plusieurs hypothèses peuvent être aussi posées sur la nature des phases composant les différentes morphologies. Ces hypothèses seront vérifiées par l'analyse microstructurale présentée plus loin :

- Les nanofils sont constitués d'oxydes d'aluminium puisque des nanofils sont observés à l'intérieur de poudres collectées sur le filtre lesquelles ne sont composées que d'oxydes d'aluminium.

- Les particules de morphologie parfaitement sphériques qui sont uniquement observable dans la poudre produite collectée sur le filtre sont probablement constituées d'alumine δ^* .

- Les particules frittées sont probablement des particules d'aluminium métallique.

2. Nanofils d'oxyde de gallium

Le gallium ayant une chimie voisine de celle de l'aluminium, nous nous sommes inspirés des résultats obtenus avec l'aluminium pour le choix des conditions d'élaboration. Nous nous sommes limitées à l'étude de l'influence de la composition du gaz du plasma et de la puissance d'arc, deux paramètres qui dans notre procédé influencent le plus la croissance de nanofils d'oxyde de gallium.

2.1. Présentation d'un essai caractéristique

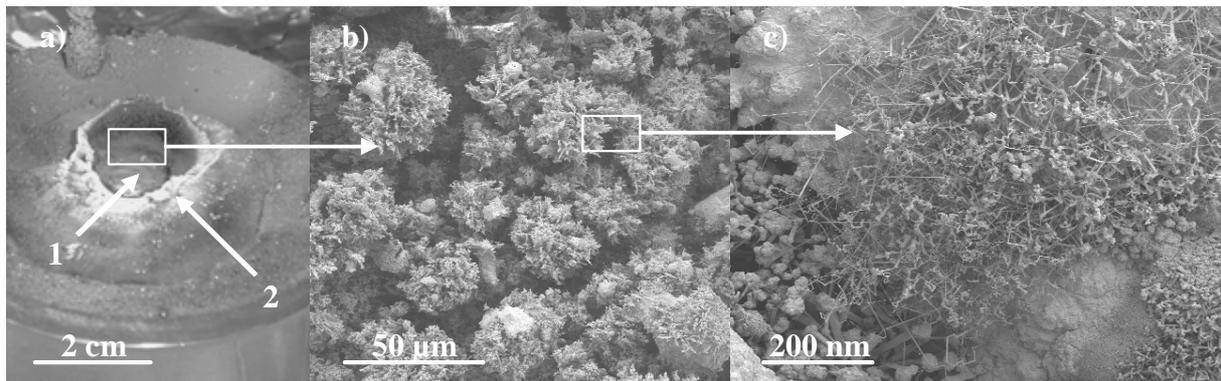
Afin de décrire les phénomènes observés au cours de l'élaboration et de présenter toutes les morphologies de nanofils et particules qui seront obtenues, nous allons détailler une expérience.

Les conditions d'élaboration ont été fixées à 1560 W pour la puissance de l'arc électrique, 200 Torr pour la pression et les gaz vecteurs étant composés d'azote et de 2,5 % d'oxygène avec un débit global de 10,5 l/min.

2.1.1. Déroulement de l'élaboration

Dès que l'arc est transféré sur le lingot de gallium, une forte production de poudres ultrafines et la croissance d'un « volcan » sont observées simultanément comme avec l'aluminium. A l'endroit où se situe l'arc, le gallium liquide émerge et bouillonne sous l'effet de l'arc. De nombreuses projections de gouttelettes métalliques sont observées.

Les « volcans » obtenus sont toujours plus petits que ceux formés avec l'aluminium. Ici, le « volcan » obtenu atteint 0,7 cm de haut pour un diamètre de 2,1 cm (Fig.3.15.a).



Figures 3.15 : a) Photographie du « volcan ». b) et c) Micrographies MEB à deux grossissements des excroissances présentes à l'intérieur du cratère.

Au milieu de ce volcan (flèche 1), se trouve une « goutte » solidifiée de couleur métallique dépourvue de poudre. Elle correspond à l'endroit où le gallium liquide émergeait lors de l'élaboration. Tout autour (flèche 2), une large couronne est composée d'un agglomérat fragile de poudres, blanches sur l'extérieur et gris foncé à l'intérieur. Cet agglomérat de poudres est facilement détruit en grattant avec une spatule. A l'interface poudres – « goutte » de gallium (encadré), se trouve une zone qui ne peut être détruite en grattant simplement avec une spatule. L'observation au MEB de cette partie plus fortement liée à la cible montre qu'elle est constituée d'excroissances ayant la forme d'un massif corallien (Fig.3.15.b) qui est lui-même composé de nombreux nanofils et particules (Fig.3.15.c). La zone de croissance de nanofils, le « volcan », se situe essentiellement entre la goutte de gallium métallique centrale et la couronne de poudre. L'amas de poudre tout autour du « volcan » provient vraisemblablement d'un dépôt progressif de la poudre produite.

La petite taille des « volcans » formés et la présence de la goutte de gallium au milieu, peuvent s'expliquer par le caractère relativement volatil des nitrures et oxydes de gallium dans nos conditions d'élaboration.

2.1.2. Morphologie des poudres

L'étude de morphologie a été réalisée à partir de quatre zones d'observations : poudres collectées sur le filtre, poudre prélevée à l'extérieur de la couronne de poudres, celle prélevée à l'intérieur de la couronne de poudres et le « volcan » lui-même.

L'observation par microscopies électroniques à transmission et à balayage du « volcan » et des poudres permet de mettre en évidence différentes morphologies de nanostructures à une dimension :

- La morphologie de fils présentés sur la figure 3.16.a correspond aux filaments de longueurs pouvant atteindre quelques centaines de micromètres. Leurs diamètres varient de 50 nm à 300 nm. Ils sont constitués de parties très rectilignes avec de nombreux changements de direction de croissance dans les trois directions de l'espace. Ils présentent souvent des ramifications (flèches). Ils sont systématiquement observés à la surface des « volcans ».

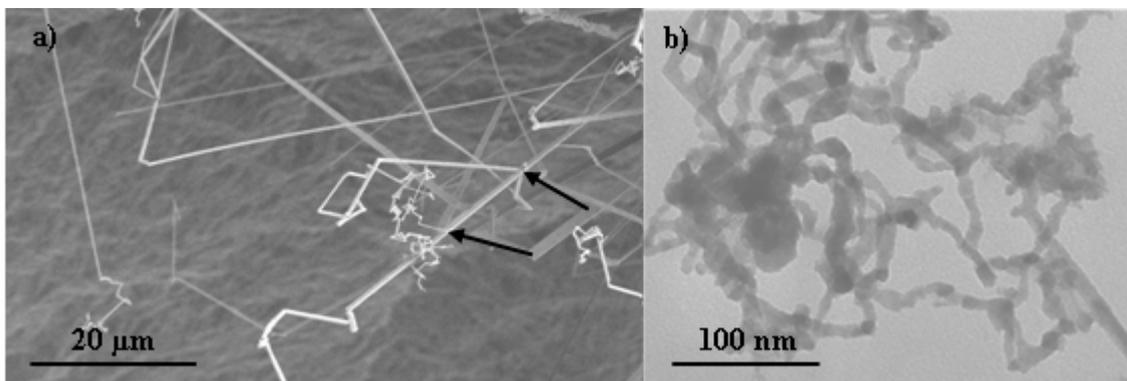


Fig.3.16: Micrographies a) MEB et b) MET des nanofils observés sur le « volcan » et dans la poudre prélevée à l'intérieur de la couronne de poudre.

- Les nanofils de la figure 3.16.b se distinguent de ceux précédemment décrits par leurs dimensions beaucoup plus petites. Leur longueur atteint quelques centaines de nanomètres au maximum pour des diamètres de moins de 10 nm. Ils ont presque toujours des formes « tortueuses ». Cette morphologie de nanofils constitue l'unique morphologie de fils observée dans les poudres collectées sur le filtre.

- Les bâtonnets sont parfaitement rectilignes, sans changement de direction, ni ramification (Fig.3.17.a). Leurs longueurs varient de 500 nm jusqu'à 5 microns pour les plus longs et leurs diamètres de 100 à 300 nm. Ils sont observés sur la partie « solide » du « volcan ».

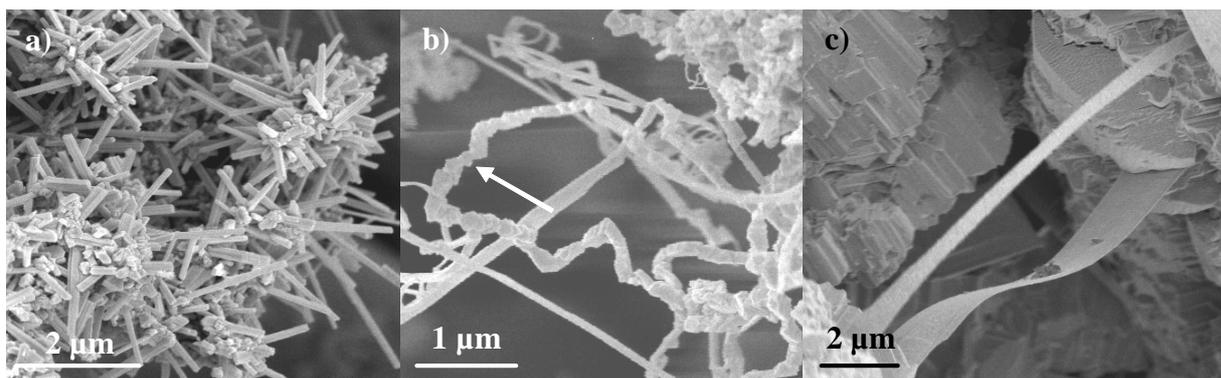


Fig.3.17 : Micrographies MEB du « volcan »

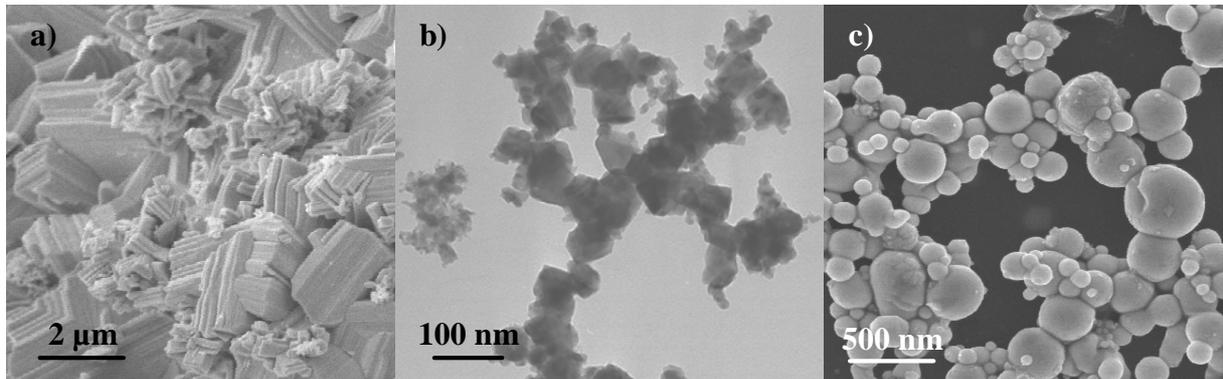
a) bâtonnets, b) nanofils composés de particules, c) nanorubans.

- Il est observé aussi à la surface du « volcan » des nanostructures filamenteires composées de particules frittées ensemble (Fig.3.17.b). Ils forment un ensemble de 10 μm de longueur au maximum avec un diamètre moyen de 100 nm.

- De rares nanorubans sont présents à la surface du « volcan » (Fig. 3.17.c). Leur longueur généralement observée est d'une dizaine de microns, une épaisseur de 50 à 80 nm et une largeur de 500 nm à 1 μm .

Deux morphologies de particules sont distinguées :

- Les particules facettées sont représentées sur les figures 3.18.a et b. Elles présentent une grande dispersion de taille allant de 3 μm à 10 nm. Les plus petites sont essentiellement observées dans la poudre du filtre et celles prélevées à l'extérieur de la couronne de poudre, les plus grosses se trouvent au niveau de la structure « solide » constituant le « volcan ».



*Fig.3.18 : a) Micrographie MEB des particules facettées observées sur le « volcan »
b) Micrographie MET des particules facettées provenant de la poudre prélevée à l'intérieur de la couronne de poudre, c) Micrographie MEB des particules sphériques*

- La deuxième morphologie correspond aux particules sphériques de la figure 3.18.c. Leurs diamètres mesurés varient de 50 nm à 2 microns. La taille moyenne de ces particules est d'une centaine de nanomètres. Elles sont observées à la fois dans les poudres prélevées sur le « volcan » et celle collectée sur le filtre.

Les proportions des nanofils et de chaque élément présent sont indiquées dans le tableau 3.7 pour les poudres collectées sur filtre, celles prélevées à l'intérieur et à l'extérieur à la couronne et au niveau du « volcan ». Elles sont évaluées à partir des micrographies MET et MEB.

Les proportions respectives des différentes morphologies trouvées dans des poudres collectées sur le filtre et prélevées à l'extérieur de la couronne sont très différentes de celles observées sur le « volcan ». La poudre prélevée à l'intérieur de la couronne de poudre possède quant à elle une morphologie intermédiaire.

	« Volcan »		Poudres (intérieur de la couronne de poudre)		Filtre et poudres (extérieur de la couronne de poudre)	
Nanofils longs	15 %	± 35 %	< 1 %	± 15 %	0 %	10 %
Nanofils courts	< 10 %		10 %			
Nanofils composé de particules	< 5 %		0 %			
Nanorubans	1 %		0 %			
Bâtonnets	5 %		< 5 %			
Particules facettées	60 %		80 %		85 %	
Particules sphériques	5 %		5 %		5 %	

Tableau 3.7 : Proportions des différents éléments constituant les poudres.

L'étude de l'influence des conditions d'élaboration sur la croissance des nanofils sera réalisée par observation directe par MEB des « volcans ». L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée à partir des poudres collectées sur la membrane filtrante et à partir des poudres prélevées à l'intérieur de la couronne de poudre.

2.1.3. Structure du cœur du « volcan »

Comme avec l'aluminium, l'organisation structurale interne des « volcans » a été étudiée. L'observation MEB des endroits « abîmés » par les prélèvements de poudres montre que le cœur du « volcan » est constitué de particules imbriquées les une dans les autres (Fig.3.19).

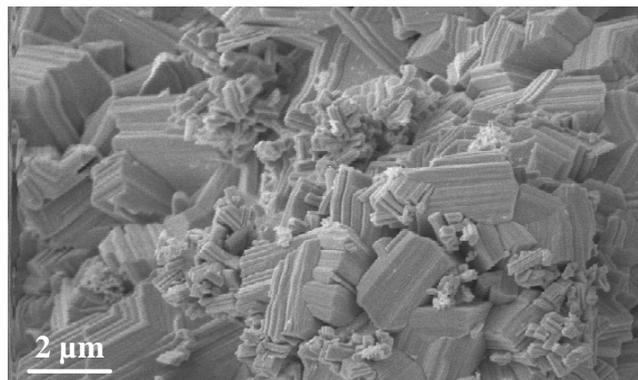


Fig.3.19 : Micrographie MEB de la structure de cœur du « volcan »

2.1.4. Etude par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes ont été exploités par la méthode de Rietveld. Les ajustements réalisés sont de meilleures qualités que ceux obtenus avec l'aluminium car le nombre de

phases identifiées est de quatre au maximum. Leurs structures cristallographiques sont aussi mieux définies. Le facteur de profil pondéré R_{wp} et le facteur qualité d'ajustement χ^2 , sont de 6,95 et 8,89 en moyenne.

La Fig.3.20 présente l'allure générale des diagrammes obtenus, le profil calculé et les contributions des différentes phases composant l'échantillon. Elle correspond au diagramme expérimental obtenu pour la poudre prélevée l'intérieur de la couronne lorsque l'élaboration a été réalisée dans une atmosphère d'azote et de 2,5 % d'oxygène.

La poudre est composée de 4 phases : du gallium métallique, du nitrure de gallium, de la phase oxyde stable, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, et du tungstène provenant de l'érosion de la cathode. Le gallium provient du métal pulvérisé par l'arc et des gouttelettes de gallium projetées hors du bain.

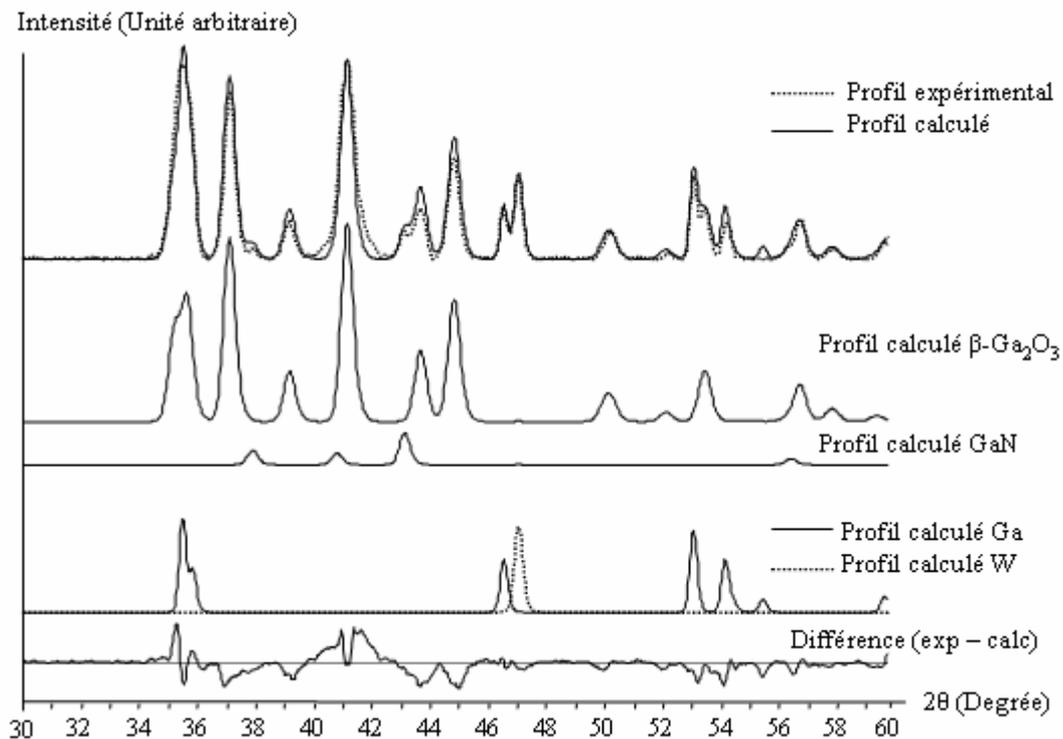


Fig.3.20 : Diffractogrammes expérimental et calculés dans le cas de la poudre prélevée à l'intérieur de la couronne lors de l'élaboration sous 2,5 % O₂ dans N₂.

Comme avec l'aluminium, les largeurs à mi-hauteur sont grandes, indiquant que les cristallites diffractantes sont de petites tailles. Les largeurs à mi-hauteur sont de 0,35° pour le gallium, de 0,43° pour le tungstène et de 0,52° et 0,57° pour le nitrure et l'oxyde de gallium. De ces valeurs, on peut en déduire que le gallium et le tungstène correspondent probablement à des cristallites diffractantes de dimensions les plus importantes que celles constituées de nitrure et l'oxyde de gallium. Cependant la dispersion de tailles et de morphologies implique de prendre ces remarques avec précaution.

2.2. Influence de la composition du gaz

Différents mélanges ont été utilisés : azote et oxygène avec des teneurs en oxygène variant de 0 à 15 % et un mélange argon et 5 % d'oxygène. La puissance d'arc est fixée à 1560 W, la pression à 200 Torr, et le débit total est maintenu à 10,5 l/min.

Le tableau 3.8 présente l'évolution des compositions des poudres obtenues en fonction de la composition du gaz du plasma. Pour chaque mélange gazeux, les pourcentages massiques de chaque phase sont donnés pour la poudre collectée sur le filtre et celle prélevée à l'intérieur de la couronne de poudre. L'intervalle d'erreur a été déterminé à partir du mélange test dans lequel 30 % d'alumine α commerciale a été mélangé à la poudre obtenue lors de l'élaboration. L'erreur absolue est de ± 1 . La dénomination « traces » correspond au cas où le pourcentage calculé de la phase considérée est inférieur à 1 %.

Sous azote pur, la poudre collectée sur le filtre n'est composée que de gallium. L'azote n'étant pas suffisamment réactif et le nitrure de gallium se sublimant vers 900°C, aucune trace de nitrure de gallium n'est identifiée dans les poudres du filtre. Les traces de tungstène identifiées proviennent de l'érosion de la cathode au cours de l'élaboration. Lorsque le milieu contient de l'oxygène, les poudres collectées sur le filtre sont composées uniquement de β -Ga₂O₃.

Composition des gaz	Localisation de la poudre	Ga Cmca	GaN P63mc	β -Ga ₂ O ₃ C2/m	W Im3m
N ₂	« Volcan »	Pas de poudre, Ga + GaN			
	Filtre	100	0	0	Traces
N ₂ + 2,5 % O ₂	« Volcan »	20	4	73	3
	Filtre	0	0	100	Traces
N ₂ + 5 % O ₂	« Volcan »	12	4	82	2
	Filtre	0	0	100	Traces
N ₂ + 10 % O ₂	« Volcan »	6	0	94	Traces
	Filtre	0	0	100	Traces
N ₂ + 15 % O ₂	« Volcan »	5	1	94	Traces
	Filtre	0	0	100	Traces
Ar + 5 % O ₂	« Volcan »	0	0	97	3
	Filtre	0	0	100	Traces

Tableau 3.8 : Compositions des poudres en fonction de la composition des gaz du plasma.

Les poudres provenant de l'intérieur du « volcan » sont composées majoritairement de la phase stable d'oxyde de gallium. De faibles proportions de nitrure de gallium et de gallium métallique sont aussi identifiées. Au fur et à mesure que le milieu devient plus oxydant, les quantités de nitrure de gallium et de gallium diminuent fortement.

Sous azote pur, la production de poudre est faible (0,08 g/min). La poudre obtenue est complètement noire. Aucun « volcan » ne pousse à la surface du lingot de gallium. L'observation au MEB de la cible montre qu'il est composé cristaux hexagonaux (Fig.3.21).

La poudre du filtre n'est composée que de particules relativement sphériques. En corrélant ces observations avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X, on peut en déduire que ces particules sphériques sont composées de gallium.

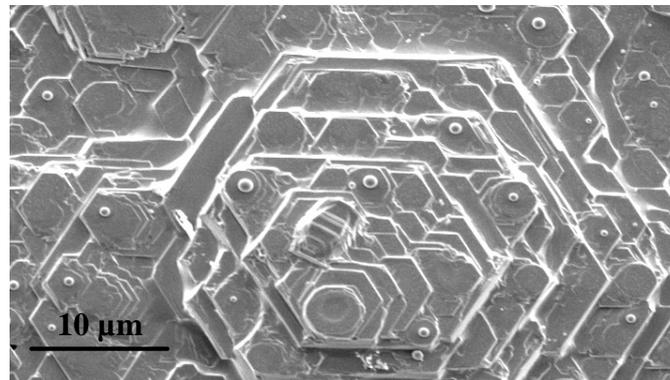


Fig.3.21. : Micrographies MEB sous N_2 pur du lingot de gallium après pulvérisation.

Dès que le milieu contient de l'oxygène, la croissance d'un « volcan » est observée. La poudre produite est dans tous les cas gris foncé. La quantité de poudre produite augmente avec la teneur en oxygène dans l'azote (0,17 g/min avec 2,5 % d'oxygène à 0,27 g/min à 15 % d'oxygène). Avec le mélange argon et oxygène, elle est faible, de 0,05 g/min.

Dès que l'on a une faible teneur en oxygène (2,5 %) dans l'azote (Fig.3.22), la croissance de nanofils est importante. De très nombreux nanofils sont observés un peu partout sur le « volcan ». Des rubans et des bâtonnets sont aussi présents à la surface dans de faibles proportions. Environ 30 % du « volcan » est constitué de nanostructures à une dimension. Elles sont entourées de nombreuses particules facettées et quelques particules relativement sphériques, visibles sur la figure 3.22.b.

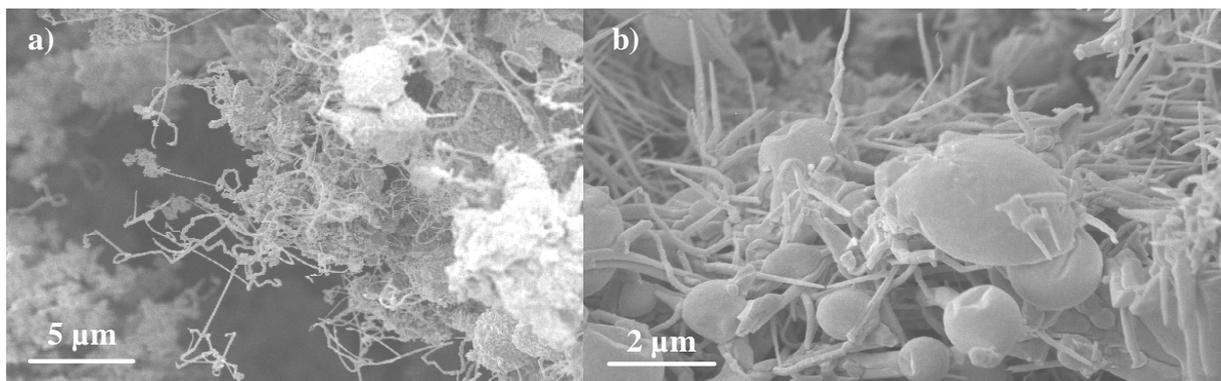


Fig.3.22.a et b : Micrographies MEB du « volcan » obtenu sous $N_2 + 2,5\% O_2$

En augmentant la teneur en oxygène jusqu'à 15 %, la proportion de fils diminue un peu. Ces fils sont systématiquement localisés entre de gros amas de particules (Fig.3.23.a). Leurs dimensions (Fig.3.23.b) sont beaucoup plus grandes que celles observées sous faible teneur en oxygène : Leur diamètre peut atteindre quelques centaines de nanomètres et leur

longueur sont généralement de plus 100 micromètres. Très peu de petits nanofils ayant un diamètre de 15 nm sont observés.

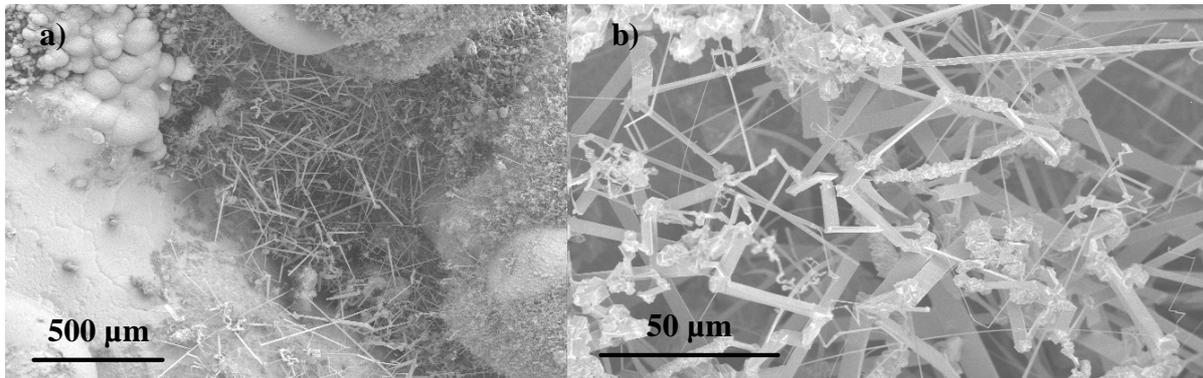


Fig.3.23.a et b : Micrographies MEB du « volcan » obtenu sous $N_2 + 15\% O_2$.

Sous argon et oxygène et contrairement à l'aluminium, de nombreux nanofils et bâtonnets sont observés. Comme avec le mélange azote et 15 % oxygène, ils sont localisés systématiquement entre de gros amas de particules (Fig.3.24.b). La proportion de bâtonnets (Fig.3.24.a) est plus importante que lorsque le mélange gazeux contient de l'azote.

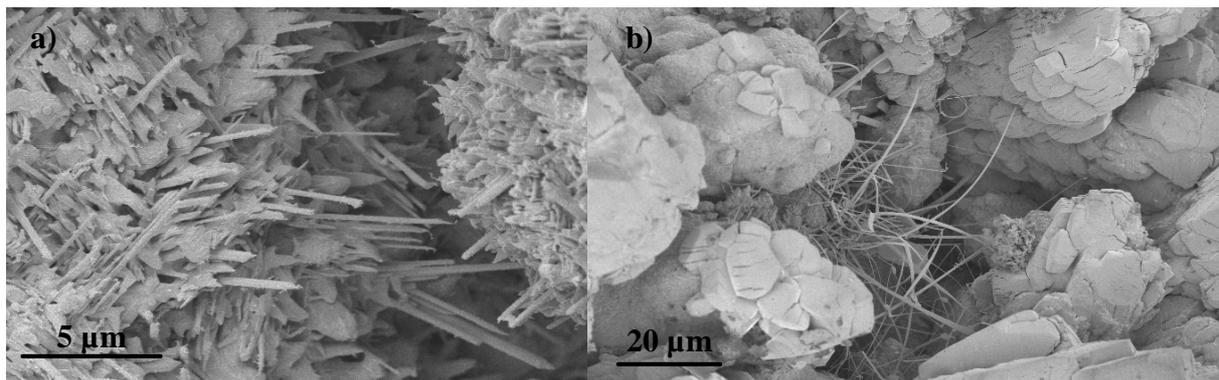


Fig.3.24.a et b : Micrographies MEB du « volcan » obtenu sous $Ar + 5\% O_2$.

A partir de ces observations et en les comparant aux résultats obtenus par diffraction des rayons X, on en déduit que les fils sont composés d'oxyde ainsi que la plupart des particules. Les « volcans » formés sont constitués en majorité de particules d'oxyde avec une faible proportion de nitrure de gallium et de gallium métal.

La teneur en oxygène influence essentiellement la localisation et la taille des structures obtenues. Lorsque la teneur en oxygène dans le milieu augmente, les fils sont de plus en plus localisées entre des gros amas de particules. Leurs dimensions sont augmentées.

2.3. Influence de la puissance d'arc

Comme avec l'aluminium, l'étude de l'influence de la puissance d'arc a été réalisée en maintenant constante la tension. Les puissances utilisées varient de 840 W à 2160 W. Ces essais ont été réalisés avec un mélange gazeux composés d'azote et de 5 % d'oxygène. La pression dans l'enceinte est maintenue à 200 Torr, le débit à 10,5 l/min.

Quelle que soit la puissance d'arc lors de l'essai, la croissance d'un « volcan » a été observée. La quantité de poudre produite augmente avec la puissance et passe de 0,14 g/min à 0,27 g/min.

Le tableau 3.9 présente la composition des poudres en fonction de la puissance d'arc utilisée lors de l'essai. Les pourcentages obtenus à partir des ajustements des diagrammes de rayons X sont donnés à ± 1 .

Puissance d'arc	Localisation de la poudre	Ga Cmca	GaN P63mc	β -Ga ₂ O ₃ C2/m	W Im3m
840 W	« Volcan »	2	1	94	3
	Filtre	0	0	100	Traces
1560 W	« Volcan »	12	4	82	2
	Filtre	0	0	100	Traces
2160 W	« Volcan »	15	3	82	Traces
	Filtre	0	2	98	Traces

Tableau 3.9 : Compositions des poudres en fonction de la puissance d'arc.

Lorsque l'on accroît la puissance de l'arc, la vaporisation du gallium est plus importante, les projections des gouttelettes au cours de l'élaboration aussi. Cela explique pourquoi la proportion de gallium métal augmente dans la poudre prélevée au niveau du « volcan ».

La poudre du filtre obtenue à forte puissance contient une faible quantité de nitrure, 2 %. La formation de nitrure de gallium est probablement due à l'augmentation de la dissociation de l'azote dans ces conditions d'élaboration.

L'observation par MEB des « volcans » a montré que la puissance de l'arc n'influçait pas la proportion, ni la morphologie des nanofils. Seule la proportion des particules sphériques à la surface des « volcans » augmente avec la puissance.

Dans les poudres collectées sur le filtre, la quantité de nanofils augmente avec puissance d'arc. Leurs longueurs et leurs diamètres sont toujours plus petits que ceux observés sur le « volcan ». Plus la puissance de l'arc est élevée, plus les turbulences dues à l'arc arrachent les nanofils de la surface des « volcans ».

2.4. Bilan sur la synthèse de nanofils d'oxyde de gallium

Comme pour l'aluminium, les nanofils poussent à la surface du lingot métallique, les nanofils observés dans les poudres collectés sur le filtre sont arrachés par l'arc lors de l'élaboration ce qui explique que leurs dimensions sont toujours plus petites que celles des fils observés à la surface des « volcan ».

Pour qu'il y ait croissance de nanofils, il est nécessaire que le milieu réactif contienne de l'oxygène. La présence d'azote dans le milieu réactionnel n'est pas nécessaire à la formation de fils, contrairement à ce qui a été observé avec l'aluminium.

Il existe des conditions d'oxydation optimisant la croissance de nanofils. Lorsque la teneur en oxygène augmente, la proportion de nanofils diminue légèrement. Les fils poussent alors uniquement entre de gros amas de particules.

En comparant les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par microscopie, plusieurs hypothèses peuvent être émises sur la nature des différents éléments :

- Le « volcan » à la surface du lingot de gallium est composé de particules d'oxyde et de nitrure de gallium, les particules d'oxyde étant très majoritaire. Des particules de gallium métal peuvent aussi y être trouvés. Elles proviennent probablement des projections métalliques observées au cours de la pulvérisation.

- Les particules sphériques sont probablement des particules de gallium métallique. Les autres particules, nanofils, nanorubans, et bâtonnets sont constitués de la phase oxyde stable, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Chapitre 4 :

**Caractérisation microstructurale
des poudres,
Mécanismes de croissance**

Chapitre 4 : Caractérisation microstructurale des poudres, Mécanisme de croissance

1. Poudres élaborées à partir de l'aluminium

L'étude microstructurale a été réalisée par microscopie électronique à transmission. Elle a pour objectif d'identifier les phases constituant les nanofils et particules et de relier chaque morphologie à une ou des phases.

1.1. Etude microstructurale des nanofils

Pour déterminer la composition chimique locale des nanofils, des analyses EDS ont été systématiquement faites. Chaque pointé EDS réalisé sur les nanofils, quelles que soient leurs morphologies, a montré qu'ils étaient composés d'aluminium et d'oxygène systématiquement. La figure 4.1 présente un spectre EDS typiquement obtenus sur un nanofil.

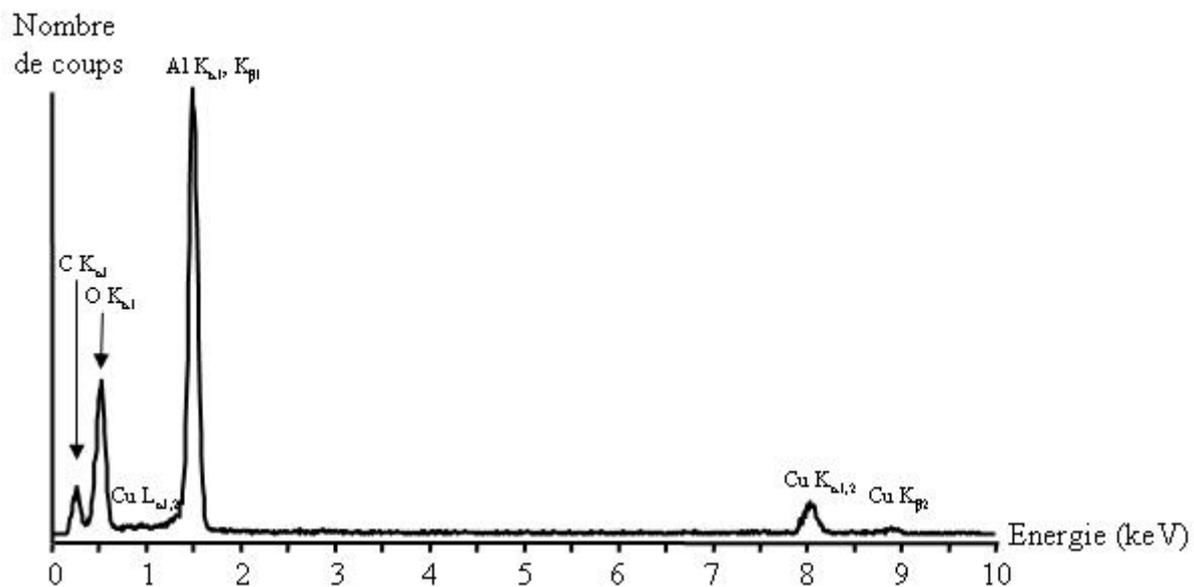


Fig. 4.1 : Spectre EDS obtenu en pointant sur un nanofil.

Les raies K_{α1} et K_{β1} de l'aluminium, localisées respectivement à 1,48 et 1,55 keV, sont bien visibles ainsi que la raie K_{α1} de l'oxygène à 0,50 keV. Du cuivre et du carbone sont aussi détectés. Ils proviennent de la grille de microscopie composée d'une grille de cuivre sur laquelle un film de carbone a été déposé. L'azote n'a jamais été détecté sur les fils. Les fils sont composés d'oxyde d'aluminium.

L'analyse microstructurale a été approfondie en réalisant des clichés de diffraction électronique. Nous avons essayé de déterminer si les fils présentant différentes morphologies pouvaient être constitués de phases d'alumine différentes, notamment en raison de leur histoire thermique pouvant être différentes. Nous nous sommes attachés à distinguer les morphologies suivantes : les nanofils « coniques » sous forme d'écheveau ou isolés

(essentiellement observés dans les poudres collectées sur le filtre) et nanofils « long » (uniquement observés dans les poudres prélevées à la surface des « volcans »).

La figure 4.2 présente un cliché de diffraction électronique obtenu sur un écheveau de nanofils « coniques ». Leur morphologie est similaire à ceux de la figure 3.2.b. Leur diamètre est inférieur à 15 nm et leur longueur ne dépasse pas quelques centaines de nanomètres.

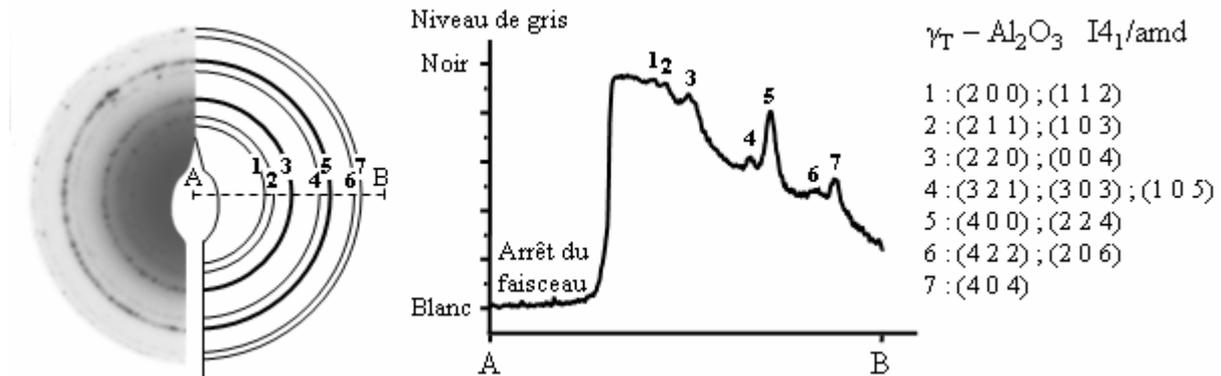


Fig. 4.2 : Cliché de diffraction électronique d'un écheveau de nanofils et profil densitométrique réalisé avec le logiciel DigitalMicrograph.

La diffusion du faisceau transmis par le support de carbone amorphe et les deux anneaux dus au carbone limite la résolution de la micrographie MET. A l'aide du logiciel DigitalMicrograph, il a été possible de tracer le profil densitométrique du cliché. On distingue sept anneaux de diffraction. En mesurant leur diamètre sur le négatif, les distances interréticulaires correspondantes ont pu être déterminées et indexées. Les nanofils diffractants sont constitués sans ambiguïté de la phase alumine tétragonale, $\gamma_T\text{-Al}_2\text{O}_3$, de groupe d'espace I4₁/amd. Les anneaux n°1, 2 et 4 correspondant aux distances de 2,80, 2,39 et 1,52 Å ne seraient pas présents dans le cas de la phase alumine γ_C de groupe d'espace Fm-3m. Dans le cas de la phase alumine δ^* , de nombreux anneaux supplémentaires seraient présents. On peut remarquer que l'anneau correspondant aux plans {2 0 2} de l'alumine γ_T n'est pas observé entre les anneaux n°2 et 3 ($d_{202} = 2,28$ Å). Le facteur de structure correspondant étant faible, le signal provenant du carbone masque probablement cet anneau de diffraction.

La figure 4.3. présente un nanofil « conique » observé dans la poudre provenant du filtre et le cliché de diffraction obtenu après orientation du fil par rapport au faisceau incident. L'indexation du cliché est réalisée avec la phase $\gamma_T\text{-Al}_2\text{O}_3$, l'axe de zone étant de type [0 2 1]. Plusieurs essais ont été tentés pour orienter le fil afin d'obtenir d'autres coupes du réseau réciproque et de réaliser une analyse microstructurale plus poussée. Les nanofils n'étant généralement pas dans le plan de la grille (xOy défini précédemment chapitre 2), il n'a pas été possible de les orienter correctement en conservant la même zone diffractante pour les différentes coupes du réseau réciproque avant que le faisceau d'électrons ne dégrade soit les nanofils soit le support de carbone. Cependant tous les clichés de diffraction obtenus à partir des nanofils de morphologie « conique » sont parfaitement indexés par la phase d'alumine γ_T tétragonale, que les nanofils proviennent du filtre ou du « volcan ».

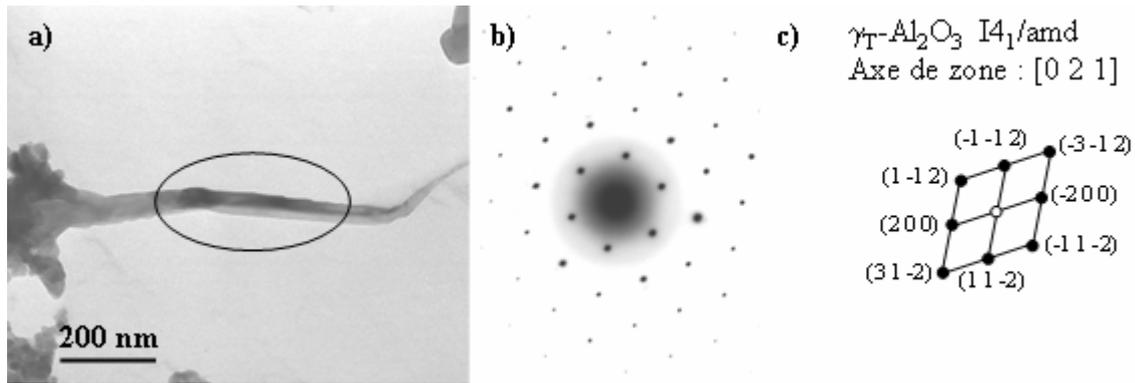


Fig. 4.3 : a) Micrographie MET d'un nanofil « conique » (poudre provenant du filtre)
 b, c) Cliché de diffraction électronique provenant de la zone entourée et son indexation.

Les proportions maximales de nanofils « coniques » observés à la surface du « volcan » et dans les poudres collectées sur le filtre ont été évaluées respectivement à 20 et 40 %. Or les analyses par diffraction des rayons X des poudres obtenues dans ces conditions nous donnent des pourcentages d'alumine γ_T bien inférieurs (11 % sur le « volcan » et 24 % dans le filtre). Les nanofils « coniques » étant constitués uniquement d'alumine γ_T , leur proportion maximale ne peut être supérieure à 24 % pour la poudre collectée sur le filtre, et à 11 % pour le « volcan ». Les pourcentages proposés chapitre 3 sont surestimés. Leur appréciation a été effectuée à partir de l'observation des micrographies MET et MEB et donc limitée aux endroits où les poudres sont suffisamment dispersées. Les ensembles de poudres non dispersées n'ont pas pu être pris en compte. Cependant les évolutions décrites sont parfaitement cohérentes avec la quantification réalisée par diffraction des rayons X. Plus la proportion de nanofils évaluée visuellement est importante, plus le pourcentage d'alumine γ_T obtenu par diffraction des rayons X est élevé.

L'analyse microstructurale des nanofils « coniques » montre aussi qu'ils sont polycristallins. La figure 4.4 correspond aux micrographies en champ clair et en champ sombre d'un même nanofil pris à des grossissements différents. L'analyse du cliché de diffraction électronique a montré qu'il est constitué d'alumine $\gamma_T\text{-Al}_2\text{O}_3$. La micrographie en champ sombre a été effectuée à partir du faisceau électronique diffracté correspondant aux plans (0 0 4) de cette phase. Les zones de diffraction correspondent à des portions bien localisées tout le long du fil indiquant qu'il est constitué de plusieurs monocristaux.

Cette observation est confirmée par l'observation en haute résolution des nanofils. Sur la figure 4.5.a, la micrographie en haute résolution met en évidence la nature polycristalline des nanofils. Le cliché de diffraction correspondant et son indexation sont présentés figures 4.5.b et c. Ils montrent que le nanofil est composé de nanocristaux d'alumine $\gamma_T\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le cliché de diffraction est interprété comme issue de deux coupes d'axe de zone de type $[1\ 1\ 1]_{\gamma_T}$ désorientés l'un par rapport à l'autre de 70° autour de cet axe. Le fil est constitué d'une succession de nanoparticules séparées par des macles de type $[0\ 1\ 1]$. Ces macles sont séparées de moins de 10 nm. Elles correspondent à des plans d'aluminium ou d'oxygène. La direction moyenne du fil de type $[13\ 0\ 6]$ est différente de la direction apparente de croissance des nanocristaux. Ce qui explique les formes tortueuses des fils.

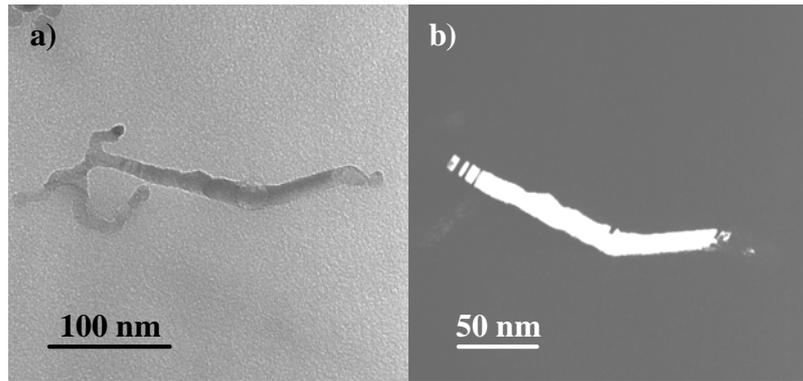


Fig.4.4 : a) Micrographie MET d'un nanofil provenant de poudre collectée dans le filtre, b) Champ sombre du même nanofil réalisé à partir du faisceau électronique diffracté correspondant aux plans (0 0 4) de γ -Al₂O₃. Le cliché a été pris à un grandissement différent.

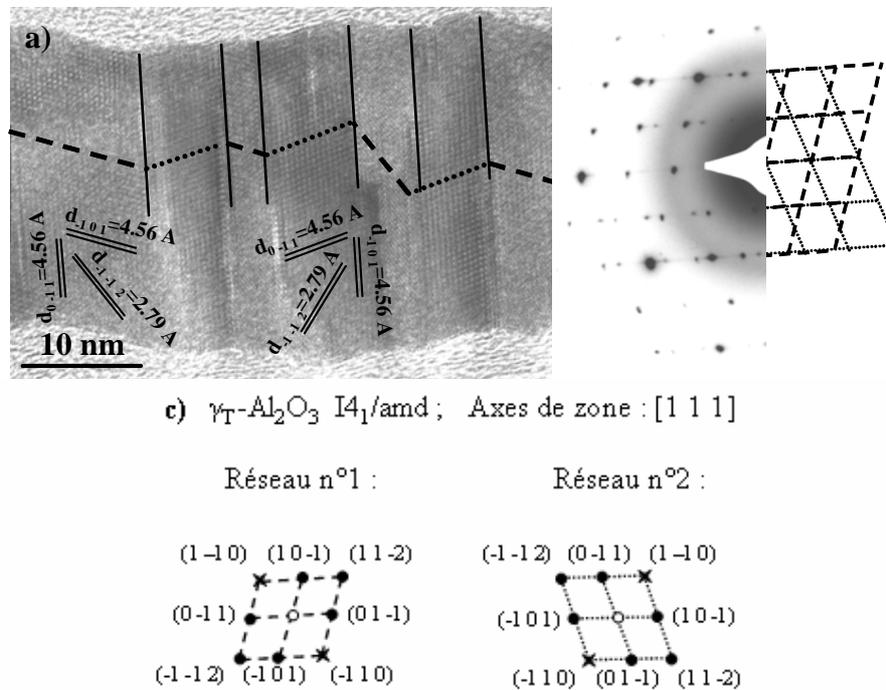


Fig. 4.5 : a) Micrographie MET en haute résolution d'un nanofil « conique »
b) Cliché de diffraction électronique correspondant, c) Indexation du cliché

L'analyse microstructurale des nanofils « longs » qui sont observés sur le « volcan » montre que la phase les constituant est différente de celle des nanofils « coniques ». Les figures 4.6 présentent les clichés de diffraction et leur indexation obtenus à partir d'un nanofil « long ». Les clichés correspondent à deux zones différentes du même nanofil, la première (zone A) provient d'une portion rectiligne du fil, la deuxième (zone B) d'une portion en zig zag.

Les clichés de diffraction électronique obtenus à partir de ce type de nanofils ont pu être indexés en utilisant la phase δ^* -Al₂O₃. Notons que l'indexation n'est qu'approchée. De légères différences sur les angles (1 à 2°) et sur les distances interréticulaires (2 %) ont été

observées entre les figures de diffractions expérimentales et théoriques. Cependant l'indexation ne peut être réalisée en utilisant les autres phases alumines présentes dans les poudres, $\gamma_T\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\gamma_C\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les légères différences observées peuvent provenir de légères variations dans la structure cristallographique, de stœchiométrie, de la phase alumine que nous appelons δ^* par rapport à celle décrite par Fargeot et al.^[44].

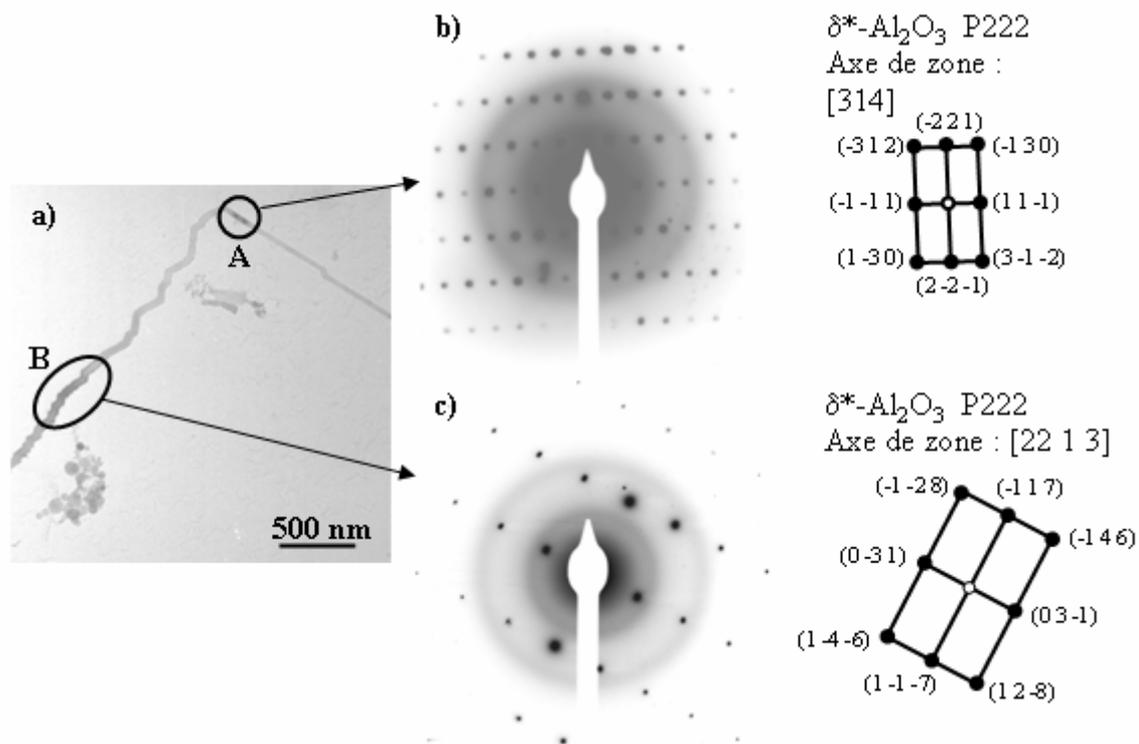


Fig. 4.6 : a) Micrographie MET d'un nanofil « long »,
 b) Cliché de diffraction électronique obtenu à partir de la zone notée A,
 c) Cliché de diffraction électronique obtenu à partir de la zone notée B

Il a été observé que certains nanofils présentait une particule à l'une de leurs extrémités. Des analyses EDS ont été réalisées sur le corps de nanofils et sur la particule. La figure 4.7 présente les spectres obtenus.

Dans les deux cas on retrouve les raies correspondant à l'aluminium et l'oxygène. La seule différence correspond à l'intensité de la raie correspondant à l'oxygène. Elle est plus intense pour le spectre pris sur le long du nanofil que lorsque l'analyse est réalisée sur la particule. Le dispositif et les conditions de mesures ne permettant pas d'obtenir de résultats quantitatifs précis. On peut penser cependant que la proportion d'atomes d'oxygène semble plus faible au niveau des particules que le long du fil.

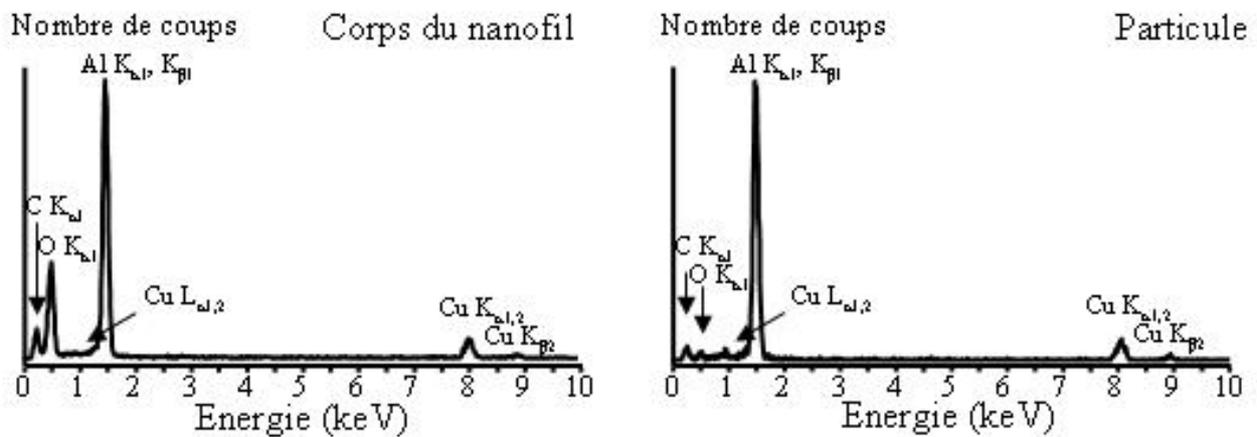


Fig. 4.7 : Spectres EDS obtenus en pointant sur le corps d'un nanofil et sur la particule présente à l'une de ses extrémités.

Des analyses par EELS ont été réalisées pour déterminer la composition de ces particules. La figure 4.8 présente les spectres EELS obtenus pour le nanofil de la figure 4.9.a. Les spectres ont été enregistrés de 50 à 550 eV afin de visualiser le seuil d'excitations L de l'aluminium et le seuil K du carbone. Ce dernier a servi d'étalon pour positionner précisément l'échelle d'énergie. A partir de l'analyse de la structure fine des pics de l'aluminium, il est possible de déduire la nature des proches voisins des aluminiums.

Le spectre a de la figure 4.8 a été réalisé en menant l'analyse à partir du corps du nanofil à partir du faisceau transmis. Le seuil $Al_{L_{23}}$ de 78 eV et le profil des pics sont caractéristiques d'un spectre d'alumine.

La figure 4.8.b présente le spectre acquis à partir du faisceau transmis par la particule (spectre b). Le seuil L_{23} de l'aluminium correspond à celui de l'aluminium métal. Cependant le profil du spectre diffère du spectre théorique de l'aluminium pur. Les étoiles indiquent les positions des pics anormaux. En raison de la proximité du fil d'oxyde et de la présence probable d'une couche d'oxyde à la surface de la particules métallique, on peut envisager que ce spectre est en fait la superposition de deux spectres, l'un d'aluminium, le deuxième de l'alumine. En superposant les deux spectres théoriques de l'alumine et de l'aluminium et en les pondérant avec des coefficients des 0,3 et 0,7, on retrouve presque exactement le spectre expérimental.

Afin de vérifier que le cœur de la particule est constitué d'aluminium métallique, le spectre c a été réalisé à partir d'un faisceau diffracté par le cœur de la particule. Pour amplifier le signal qui dans ces conditions expérimentales est très faible, la nanoparticule a été orientée en deux ondes (spot transmis et un spot diffracté intense). La position du seuil L_{23} de l'aluminium et le profil du spectre sont bien caractéristiques de l'aluminium métallique.

Ces résultats confirment que les nanofils sont constitués d'alumine et montrent que la particule observée parfois à l'une de leurs extrémités est composée d'aluminium métal enrobé dans de l'oxyde, l'enveloppe d'oxyde provenant probablement de l'oxydation de l'aluminium.

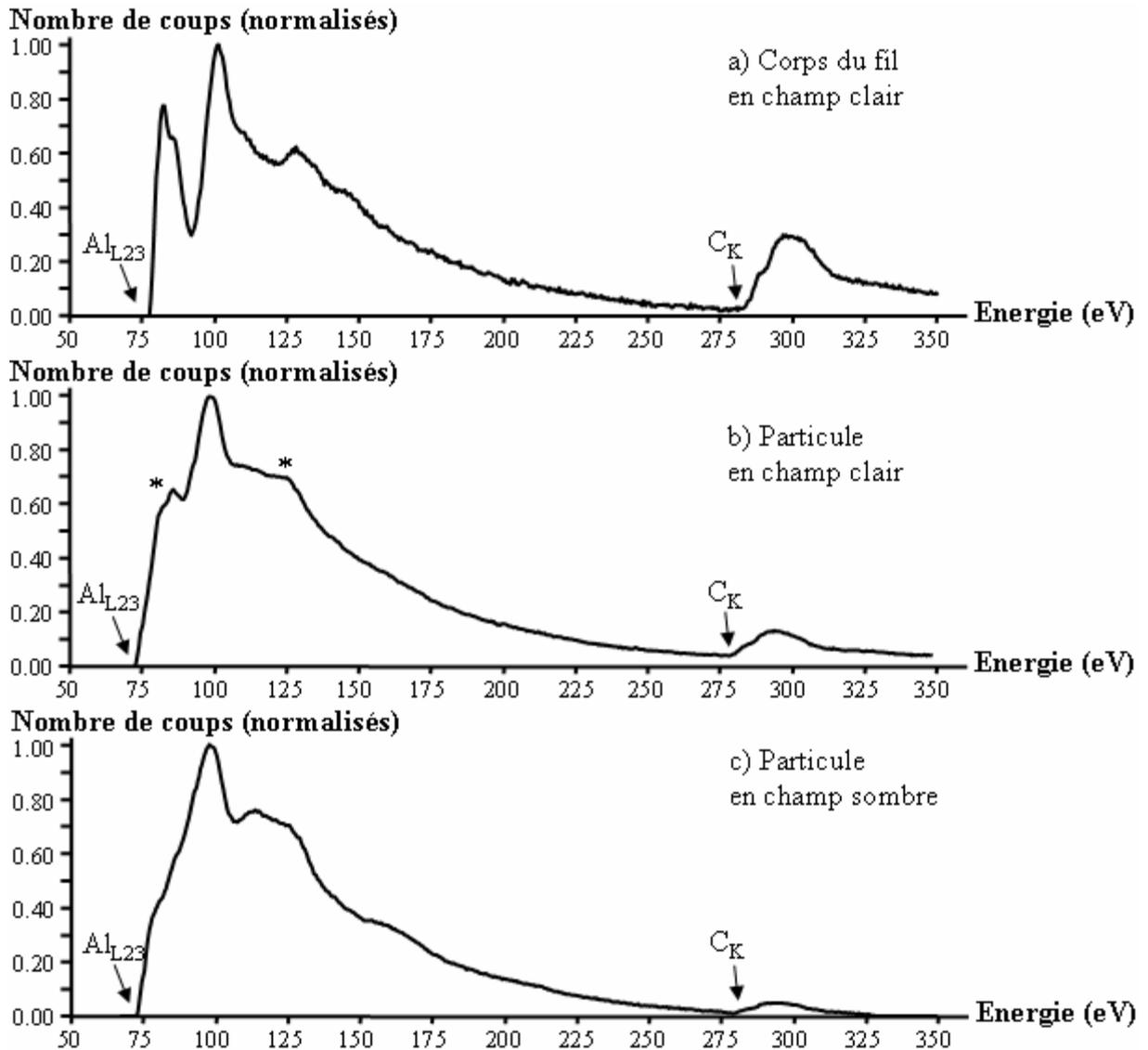


Fig. 4.8 : a) Spectre EELS réalisé sur le corps d'un nanofil à partir du faisceau transmis, b) Spectre de la particule, réalisé à partir du faisceau transmis, c) Spectre réalisé sur la particule présente à l'extrémité du fil à partir d'un faisceau diffracté après que la particule ait été orientée en deux ondes

Ce résultat est confirmé par les attaques chimiques avec de l'acide chlorhydrique qui permettent d'éliminer l'aluminium métallique sans attaquer les oxydes. La figure 4.9 présentent deux micrographies MET de nanofils ayant une particule à l'une de leurs extrémités avant et après attaque acide. Après attaque, le nanofil présente une cavité à l'endroit où se trouvait la particule d'aluminium.

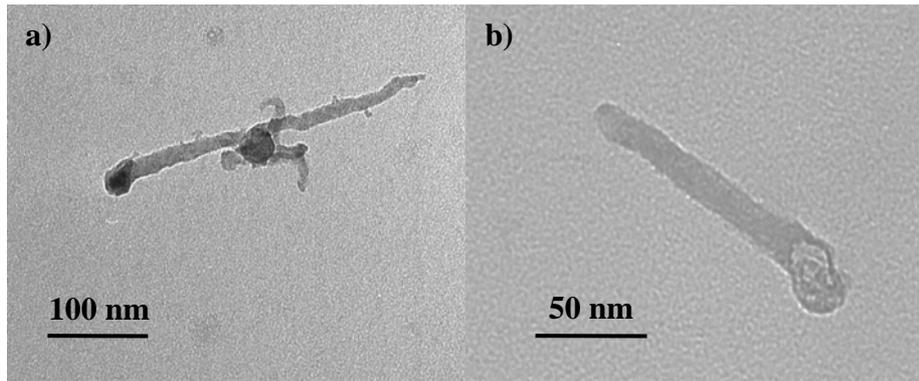


Fig.4.9 : Micrographies MET de nanofils ayant une particule à l'une de leurs extrémités, a) avant attaque acide, b) après attaque acide.

1.2. Microstructure des particules

1.2.1. Particules sphériques

Les analyses EDS effectuées sur les particules sphériques présentes uniquement dans les poudres du filtre ont montré qu'elles sont constituées d'aluminium et d'oxygène. Les spectres obtenus sont similaires à celui présenté figure 4.1.

Les clichés de diffraction réalisés sur des ensembles de particules sphériques (figure 3.6.a du chapitre 3) montrent qu'elles sont composées de δ^* - Al_2O_3 . La figure 4.10 présente l'un des clichés typiques et son indexation.

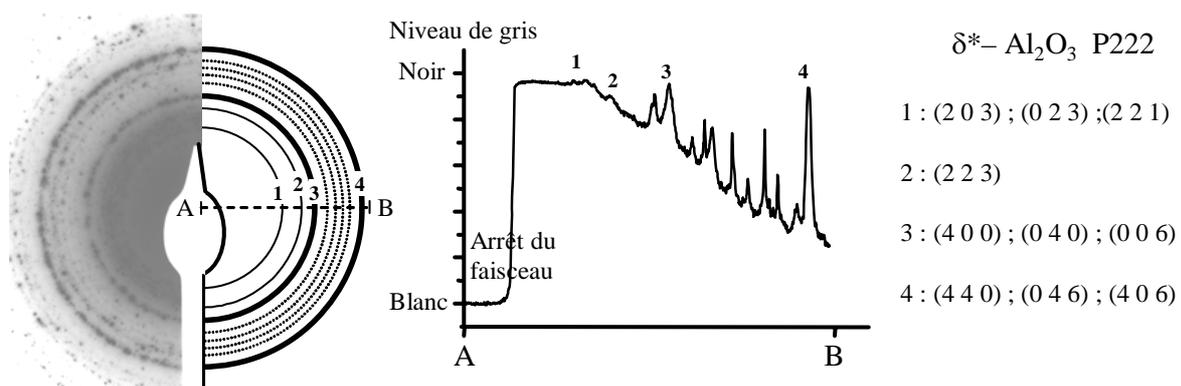


Fig.4.10 : Cliché de diffraction électronique d'un ensemble de particules sphériques et profil densitométrique réalisé avec le logiciel DigitalMicrograph.

Seuls les anneaux de plus forte intensité ont été indexés. Ils correspondent aux plans de l'alumine δ^* dont les intensités de diffraction sont les plus importantes. Les anneaux 1 et 2 ne seraient pas présents dans le cas de l'alumine cubique γ_C (Fm-3m). Des nombreux anneaux intermédiaires sont observés sur le cliché et sur le profil densitométrique. Ils sont caractéristiques de la phase alumine δ^* . Ils ne seraient pas présents avec l'alumine tétragonale γ_T (I4₁/amd) (Fig.4.2).

Cependant la présence d'alumines γ_C et γ_T en plus de l'alumine δ^* ne peut être exclue puisque leurs clichés de diffraction peuvent être superposés à celui de l'alumine δ^* . Le tableau 4.1 résume les plans de diffraction correspondant pour les trois phases alumines présentes dans nos échantillons pour chacun des quatre anneaux indexés.

Anneaux	Distances interréticulaires	γ_C -Al ₂ O ₃	γ_T -Al ₂ O ₃	δ^* -Al ₂ O ₃
1	2.80		2 0 0	2 2 0
	2.79		1 1 2	2 0 3
	2.78			0 2 3
	2.73			2 2 1
2	2.28	1 1 1	2 0 2	2 2 3
3	1.99			4 0 0
	1.98	2 0 0	2 2 0	0 4 0
	1.96		0 0 4	
	1.95			0 0 6
4	1.40	2 2 0	4 0 0	4 4 0
	1.39		2 2 4	0 4 6 4 0 6

Tableau 4.1 : Comparaison des indexations possibles entre les trois phases alumines pour les quatres anneaux notés figure 4.10.

Les analyses menées sur les particules isolées ont permis de mettre en évidence deux types de particules sphériques. Les premières, polycristallines, correspondent aux particules marquées d'une flèche figure 4.11.a. Elles présentent plusieurs zones qui peuvent être mises en contraste séparément. Le cliché de diffraction de la figure 4.11.b correspond à une particule sphérique identique à celle notée 1. Les deux parties de la particule sont simultanément en position de Bragg. Le cliché est composé de deux réseaux distincts (Fig. 4.11.c). Le premier en noir est indexé par la phase alumine γ_T (Fig.4.11.d). Son axe de zone est du type [0 0 1]. Le deuxième en gris est décrit en utilisant la phase alumine δ^* avec un axe de zone de type [6 4 9]. Il ne nous a pas été possible cependant de trouver une relation cristallographique simple entre ces deux structures. Les mêmes observations ont pu être réalisées sur d'autres particules sphériques de même type. Elles sont polycristallines, composées de cristaux pouvant être composés d'alumines γ_T et δ^* . La présence de deux phases métastables à l'intérieur d'une même particule soulève la question de la génération de ces grains, notamment si l'on est en présence d'une phase qui a poussé sur l'autre ou d'une transformation de phase $\gamma_T \rightarrow \delta^*$ qui a été figée. La possibilité de la transformation $\gamma_T \rightarrow \delta^*$ sera abordée lors de l'étude de la stabilité thermique par ATD des phases d'alumines.

Le deuxième type de particules sphériques présente une mise en contraste uniforme. Les clichés de diffraction obtenus sont complexes composés d'un réseau principal et de spots satellites. La figure 4.12.a présente l'un des ces clichés. Les spots les plus intenses, figure 4.12.b, correspondent à la coupe du réseau réciproque de la phase δ^* avec un axe de zone de type [0 0 1]. La figure 4.12.c représente la position des spots satellites. Leur positionnement correspondrait, dans ce cas, à une surstructure de périodicité 2^*d_{100} et 2^*d_{010} .

Les spots principaux de chaque cliché sont indexés sans ambiguïté par la phase alumine δ^* . Les spots satellites peuvent être identifiés comme provenant d'une surstructure. Cependant les différents clichés de diffraction obtenus montrent que si des spots satellites sont systématiquement observés, la surstructure correspondante diffère d'une particule à une autre. Par exemple, une autre surstructure de périodicité $3 \cdot d_{100}$ et $3 \cdot d_{010}$. Aucune surstructure prédominante n'a été observée.

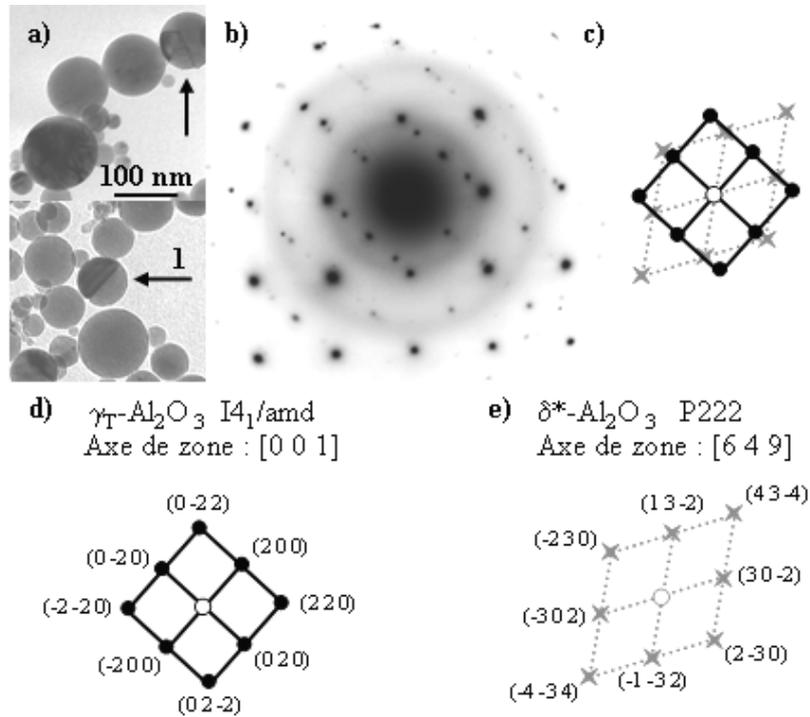


Fig.4.11 : a) Micrographies MET de particules sphériques polycristallines, b) Clichés de diffraction obtenu à partir d'une particule sphérique identique à celle notée 1, c), d), e) Indexation du cliché.

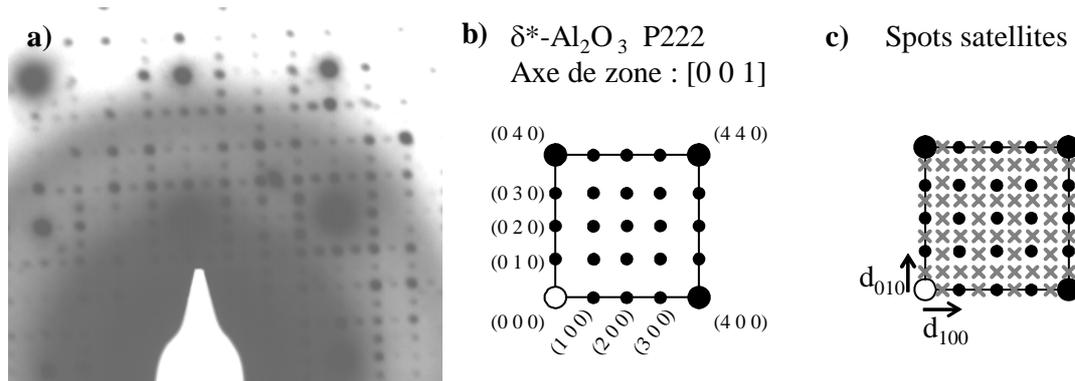


Fig.4.12 : a) Cliché de diffraction électronique d'une particule sphérique au contraste uniforme, b) Indexation du cliché avec la phase δ^* - Al_2O_3 , c) Spots satellites.

1.2.2. Particules « agglomérées »

Ce type de particules est observé aussi bien dans les poudres prélevées sur le « volcan » que dans celle collectée sur le filtre. Les analyses par EDS des particules « agglomérées » montrent qu'elles sont composées uniquement d'aluminium et d'oxygène.

N'étant jamais isolée les unes des autres, il n'a pas été possible d'obtenir le cliché de diffraction d'une particule seule. Le cliché de diffraction de la figure 4.13 a été obtenu en plaçant le diaphragme de sélection d'aire de façon à isoler la particule en contraste marquée d'une flèche des autres particules. Le cliché présenté figure 4.13.b correspond à celui obtenu marquée d'une flèche figure 4.13.a. En raison de la proximité des autres particules il n'a pas été possible ni d'orienter cette particule afin d'obtenir une figure de diffraction symétrique, ni d'éliminer tous les spots de diffraction provenant des particules voisines.

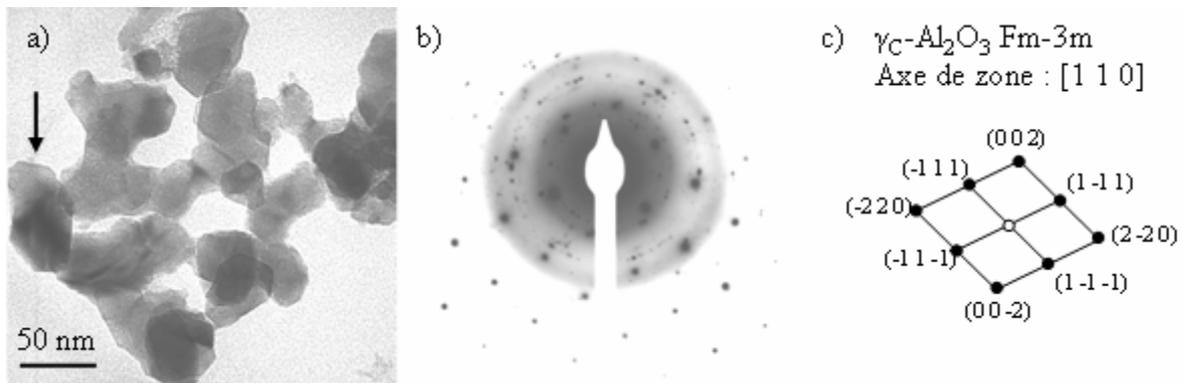


Fig. 4.13: a) Micrographie MET des particules « agglomérées », b) Clichés de diffraction obtenus à partir de la particule fléchée, c) Indexation du cliché.

Sur la figure 4.13.b, on distingue un réseau de taches superposé à des anneaux de diffraction. Le réseau est parfaitement indexé par la phase cubique d'alumine γ_C . La deuxième figure de diffraction est le cliché de poudre provenant des particules avoisinantes. Certains anneaux correspondent aux réflexions de l'alumine cubique. Cependant quelques anneaux supplémentaires semblent être présents.

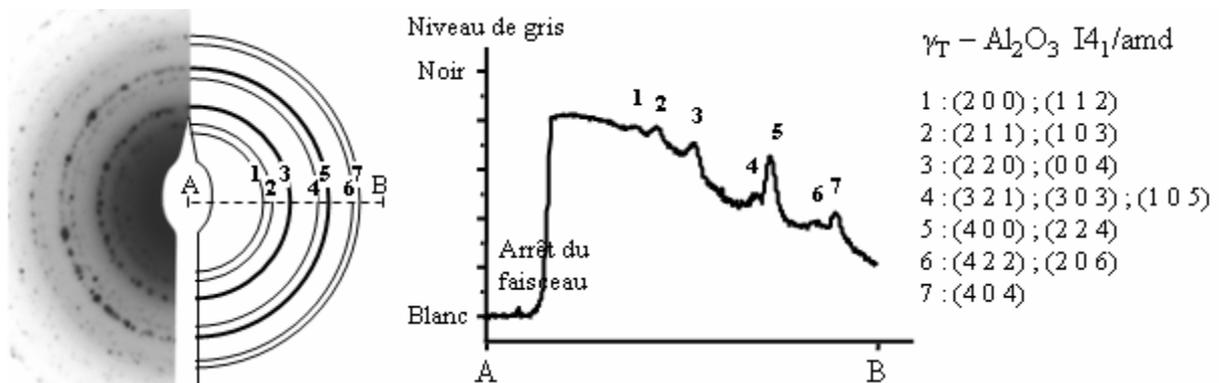


Fig. 4.14 : Cliché de diffraction électronique d'un ensemble de particules « agglomérées » et profil densitométrique réalisé avec le logiciel DigitalMicrograph.

Cette observation est confirmée par les clichés de diffraction électronique effectués sur les ensembles de particules. Comme le montre la figure 4.14, les anneaux des clichés sont indexés par la phase $\gamma_T\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les anneaux 3 et 5 peuvent correspondre aussi à des réflexions de l'alumine cubique. L'analyse microstructurale montre que les particules « agglomérées » peuvent être constituées de deux phases alumines, $\gamma_C\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\gamma_T\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.2.3. Particules frittées

La figure 4.15 présente le spectre EDS typiquement obtenu lors des analyses réalisées sur des particules frittées. Elles sont composées essentiellement d'aluminium, le carbone et le cuivre provenant de la grille de microscopie. Une faible quantité d'oxygène est aussi observée, provenant probablement d'une oxydation postérieure à l'élaboration, lorsque l'échantillon a été mis à l'air avant l'analyse.

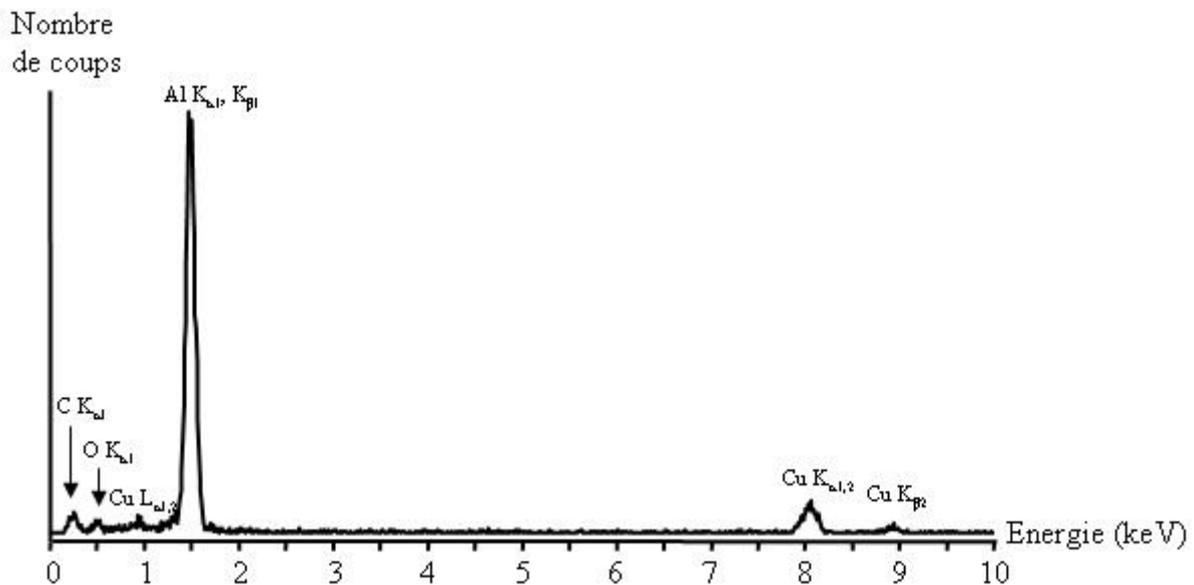


Fig. 4.15 : Spectre EDS obtenu sur une particule frittée.

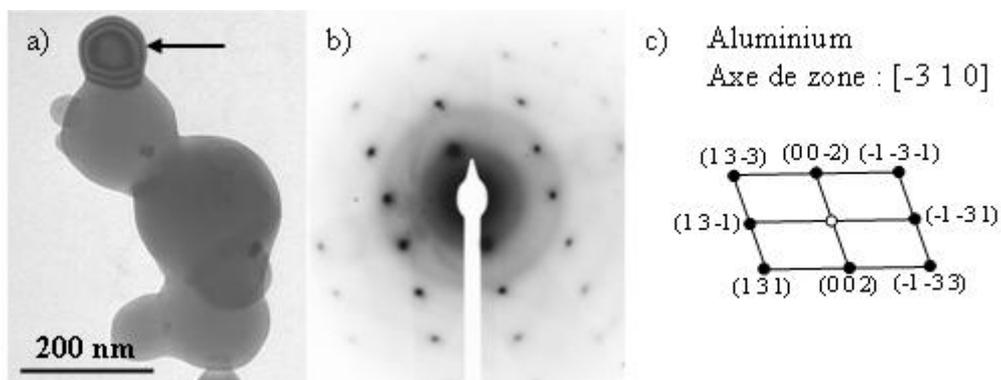


Fig. 4.16: a) Micrographie MET des particules frittées, b) Clichés de diffraction obtenu à partir de la particule fléchée, c) Indexation du cliché.

Les clichés de diffraction électronique ont été réalisés en orientant une particule située à l'extérieur d'un ensemble. Le cliché présenté figure 4.16.b correspond à la particule frittée marquée d'une flèche figure 4.16.a. Il correspond au cliché de diffraction de l'aluminium métal avec un axe de zone [3 1 0]. Ce résultat est cohérent avec l'étude réalisée sur l'influence des paramètres d'élaboration. Plus la proportion de particules frittées est importante, plus la poudre contient de l'aluminium métallique.

1.2.4. Particules facettées et « baguettes »

Ces particules et « baguettes », marquées d'une flèche sur les figures 4.18.a et b, sont observées principalement dans les poudres prélevées à la surface du « volcan ». Les « baguettes » se distinguent des nanofils par leur largeur d'une centaine de nanomètres et des longueurs de quelques micromètres.

L'analyse microstructurale de ces deux morphologies est traitée dans un même paragraphe car les spectres EDS obtenus sur ce type de particules montrent qu'elles sont composées d'aluminium et d'azote. La figure 4.17 présente un spectre typique.

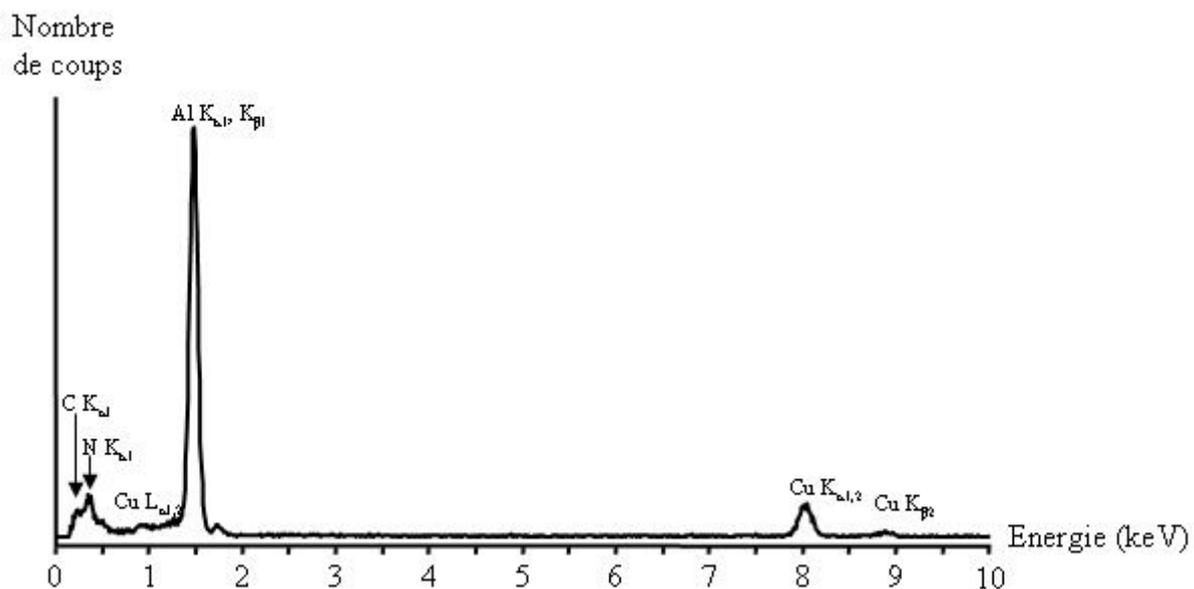


Fig. 4.17 : Spectre EDS enregistré sur une « baguette ».

Malgré tout le soin apporté pour disperser les particules, les particules facettées n'ont jamais pu être suffisamment isolées des particules d'oxydes pour permettre la prise de clichés de diffraction électronique.

Le cliché de la figure 4.18.c correspond à celui obtenu à partir d'une « baguette » identique à celui de la figure 4.18.b. Il est parfaitement indexé par le nitrure d'aluminium avec un axe de zone du type [0 0 1].

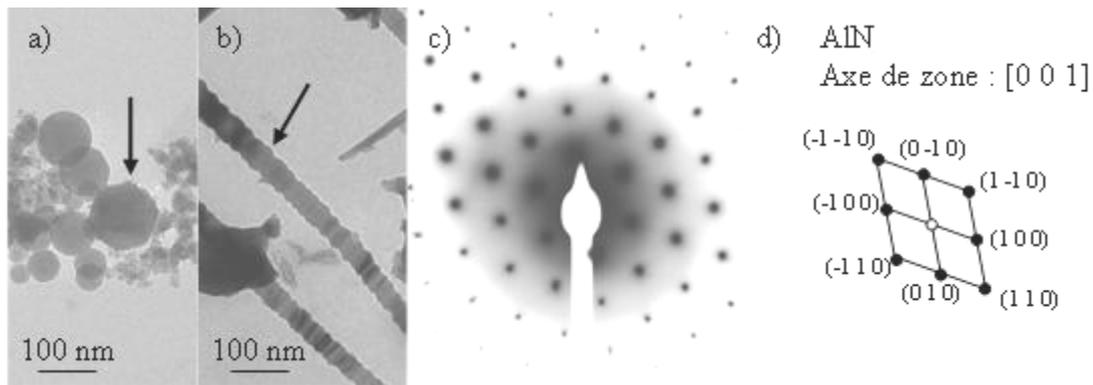


Fig. 4.18: Micrographies MET a) des particules facettée, b) de « baguettes » prélevées sur le « volcan », c) Cliché de diffraction obtenu à partir d'une « baguette », d) Indexation du cliché.

1.2.5. Amas de grains

La dernière morphologie de particules identifiées correspond aux gros grains ou amas compact de grains observés dans la poudre du « volcan ». Leurs dimensions excèdent toujours 500 nm (figure 4.19).

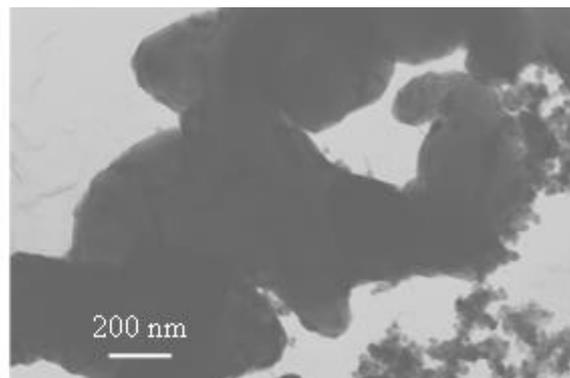


Fig. 4.19: Micrographie MET d'amas compact de grain.

Les analyses EDS montrent qu'ils sont composés d'aluminium, d'oxygène et d'azote. Ils ne sont plus observés dans les poudres ayant subies une attaque chimique pour éliminer l'aluminium métal. Ils sont vraisemblablement constitués de particules d'oxyde, de nitride d'aluminium et d'aluminium métallique oxydé en surface.

1.3. Localisation des nanofils

En observant les parties intactes des « volcans », nous avons localisé les différentes zones de croissance de nanofils. La figure 4.20 schématise les zones d'observation et montre les morphologies de fils qui y poussent.

Au centre du « volcan », à proximité de la colonne d'arc, on trouve une grande quantité de fils. A ce niveau, la surface du « volcan » ressemble à un massif corallien formé

de grosses excroissances. Les nanofils sont localisés à la fois sur ces excroissances (Fig.4.20.a) et entre celles-ci (Fig.4.20.b et c). C'est à ce niveau qu'ils sont les plus longs, leurs longueurs dépassant généralement 10 μm . Ils peuvent être soit parfaitement rectilignes, soit présenter de nombreux changements de direction de croissance et des ramifications.

En s'éloignant du centre du « volcan », la proportion de nanofils diminue progressivement jusqu'au bord du cratère. Les nanofils sont de plus en plus courts (quelques centaines de nanomètres) (Fig.4.20.d).

Au bord du « volcan », la proportion de nanofils observés est faible, la surface du « volcan » étant constituée en majorité de petites particules. Comme représenté sur la figure 4.20.e, il arrive que ces particules s'ordonnent en ensembles agglomérés formant des ramifications.

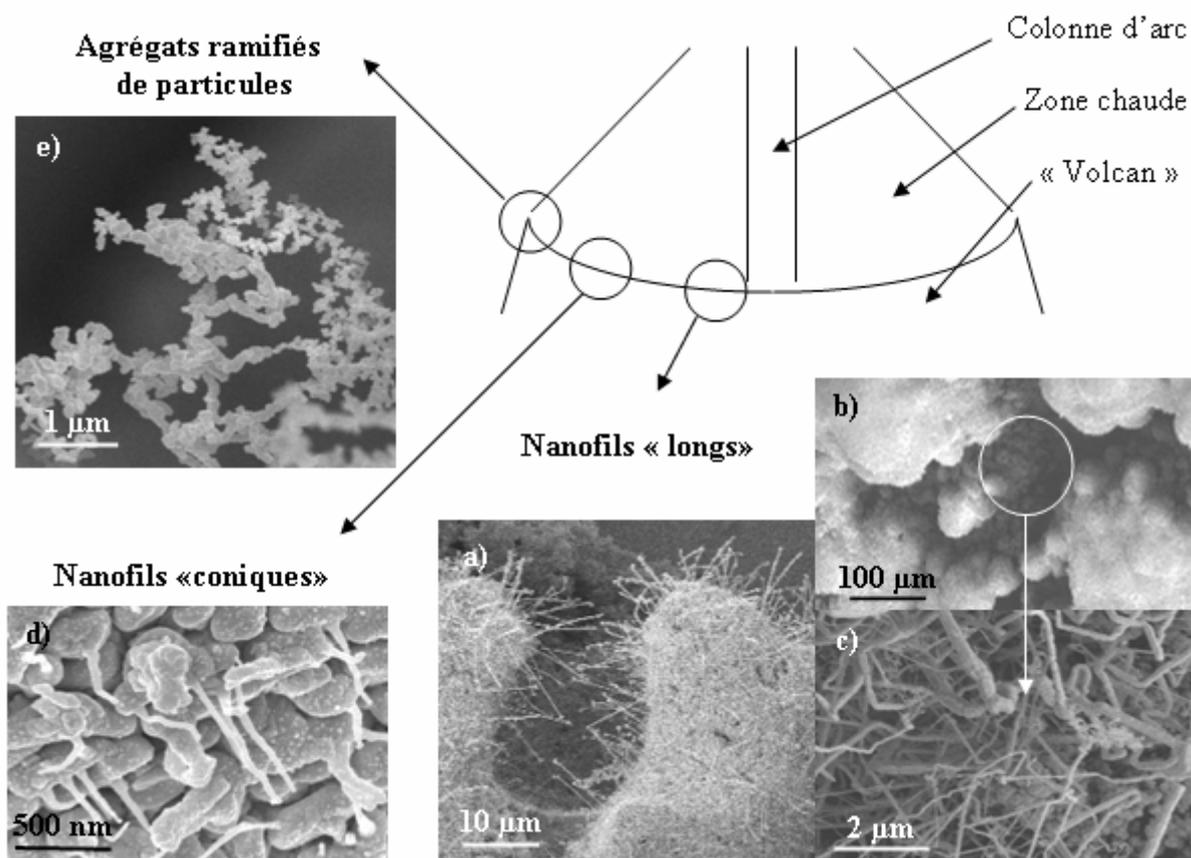


Fig.4.20 : Localisation des différentes zones de croissances des nanofils à la surface des « volcans »

En se basant sur des considérations morphologiques, il est possible de relier ces différentes zones de croissance et la formation des différentes phases métastables d'alumines. Le schéma de la figure 4.21 résume la localisation des différents nanofils et particules définies précédemment.

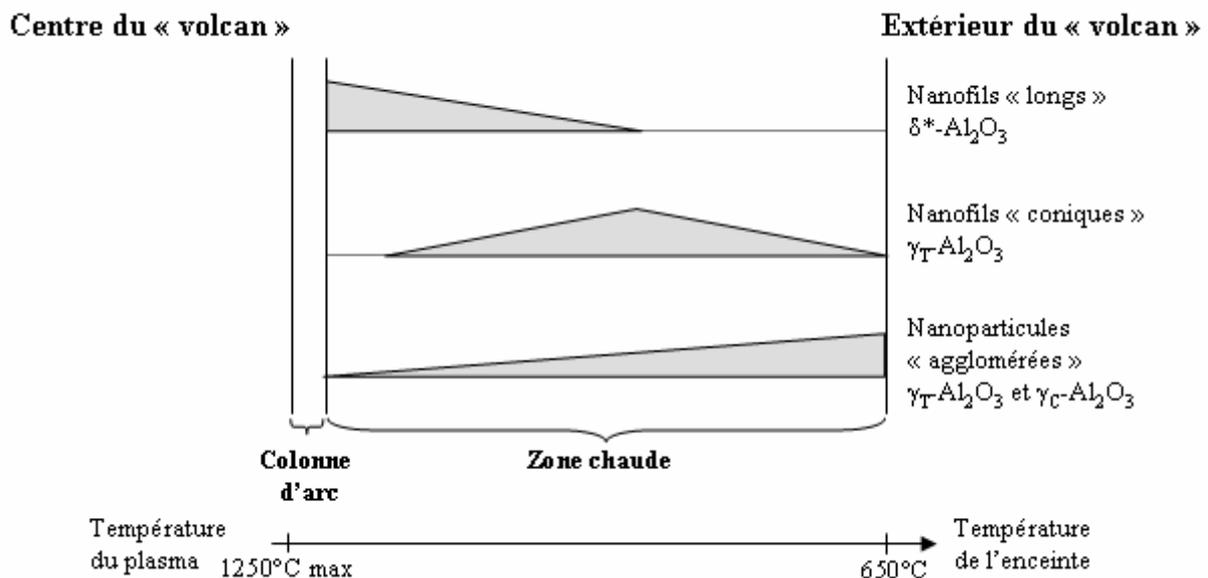


Fig.4.21 : Localisation des alumines métastables formées à la surface des « volcans »

Ce résultat est cohérent avec les domaines de stabilité de ces différentes phases métastables d'alumines. L'alumine γ_C se forme à plus basses températures que l'alumine γ_T , le domaine de stabilité de l'alumine δ^* se situant à plus hautes températures.

A proximité de la colonne d'arc, dans la zone la plus chaude, l'alumine majoritairement formée est l'alumine δ^* qui composent les nanofils « longs ». En s'éloignant de la colonne d'arc, on arrive dans la zone de croissance privilégiée des nanofils « coniques » constitués d'alumine γ_T . L'alumine γ_C qui n'a été identifiée que dans certaines particules « agglomérées » n'est probablement formée qu'aux bords du « volcan ». Cependant il y a recouvrement des différentes zones de croissance : quelques particules « agglomérées » et des nanofils « coniques » sont observés aussi à proximité de la colonne d'arc même si l'on est dans la zone privilégiée de croissance de nanofils « longs » d'alumine δ^* . Ceci peut être expliqué par la nature hautement instable du procédé qui implique de nombreuses variations locales des conditions d'élaboration (température, composition des vapeurs, pression). De plus lorsque l'essai est arrêté, il reste une grande quantité de poudre en suspension qui se dépose à l'intérieur dans l'enceinte et par conséquent aussi sur le « volcan ».

Des analyses ATD ont été réalisées afin d'étudier les stabilités thermiques des phases d'alumines, et en particulier, de déterminer si l'alumine δ^* est une phase intermédiaire de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. Ces analyses ont été menées à partir de deux poudres provenant du filtre. La première poudre est composée de particules et de nanofils d'alumines métastables, l'aluminium ayant été éliminé par attaque chimique. La deuxième poudre analysée est composée uniquement de particules d'alumine métastable. Elle n'a pas subi d'attaque chimique. Les analyses ATD ont été couplées à des analyses par diffraction des rayons X et de microscopies réalisées sur les poudres après traitements thermiques.

La figure 4.22 résume l'évolution de la composition des phases constituant les poudres et de leur morphologie en fonction de la température de recuit. Ce diagramme ATD a été

réalisé sous air à partir d'une poudre collectée sur le filtre après qu'elle ait été attaquée et rincée.

A l'exception du large pic à basses températures qui correspond à la désorption de l'eau adsorbée sur les alumines, deux transitions de phases sont observées. La première, à 1050 °C, correspond à la transformation des alumines γ en alumines θ et la deuxième à 1250 °C à celles des alumines δ^* et θ en alumine α . L'observation par microscopie montre que la morphologie de la poudre n'a pas été modifiée pour la première transformation de phase. Les proportions de nanofils et particules sont conservées. Lors des transformations en alumine α , la morphologie des poudres a complètement été modifiée. Aucune structure sous forme de nanofils n'est observée. La poudre est composée de particules de quelques centaines de nanomètres qui coalescent en formant des ensembles plus ou moins ramifiés.

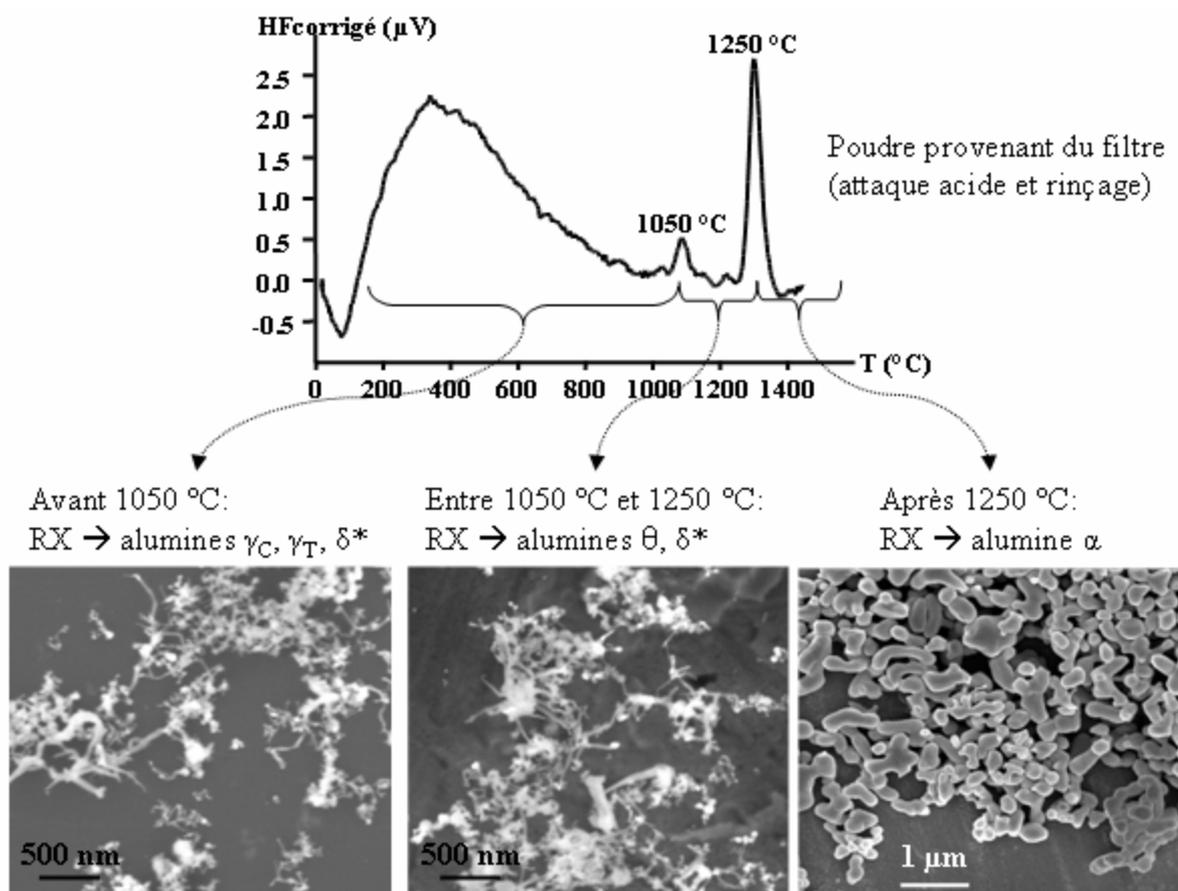


Fig.4.22 : Diagramme ATD obtenu à partir d'une poudre collectée sur le filtre après attaque acide. L'évolution de la composition de la poudre (RX) et de sa morphologie (micrographies MEB) est indiquée pour chaque partie du diagramme.

Nous avons pensé que la transformation $\gamma_T \rightarrow \delta^*$ pourrait être observée puisque des particules composées de ces deux phases ont été observées et que les travaux réalisés par Fargeot et al.^[44] ont montré que l'alumine δ^* est une phase intermédiaire de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. Or l'analyse quantitative réalisée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X montre que toutes les phases γ se sont transformées en alumine θ , la proportion d'alumine δ^* étant identique avant et après la transformation de phase des alumines γ . Afin d'exclure toute

influence de l'attaque chimique et de l'eau adsorbée qui pourraient empêcher la transformation $\gamma_T \rightarrow \delta^*$, des analyses ATD ont été réalisées à partir d'une poudre composée uniquement d'alumines et n'ayant pas subi d'attaque chimique. L'analyse par diffraction des rayons X montre que, comme précédemment, les alumines γ se transforment en alumine θ , la proportion d'alumine δ^* restant inchangée.

L'alumine δ^* ne provient donc pas d'une transformation de la phase γ_T et les phases γ obtenues ne subissent pas de transformation de phase lors des pulvérisations sinon de l'alumine θ devrait être détectée. Les différentes phases alumines ont été directement formées selon les conditions d'élaboration locales. L'alumine stable, α , identifiée par diffraction des rayons X, provient à priori d'une température locale plus élevée probablement sous la colonne d'arc.

1.4. Germination des nanofils

On peut avoir une idée du mode de croissance et de germination en étudiant les premiers états de croissance d'un « volcan » et en observant la base des nanofils et leurs relations avec les particules sous jacentes qui constituent le « volcan ».

Des expériences spécifiques ont été réalisées dans le but d'observer les premiers temps de croissance. L'arc électrique a été allumé pendant 25 secondes jusqu'à ce que le processus de croissance du « volcan » et de production de poudre débute. Au centre du « volcan » naissant, à l'endroit où se trouvait accroché l'arc électrique, des structures formant des sortes de « dendrites » sont observées (fig.4.23.a). Aucun nanofil n'a été trouvé à ce niveau. Autour des « dendrites », se trouvent des gros tubercules (Fig.4.23.b), prémices des structures coralliennes déjà décrites précédemment. En augmentant le grandissement on peut voir qu'ils sont constitués de nombreuses particules et de nanofils. Certaines particules présentent des faces bien définies (marquées 1) alors que les autres forment des amas (marquées 2). Les nanofils poussent à partir des particules. Leurs sites de croissances correspondent soit aux arêtes ou aux coins des particules (marqués 3), soit une petite facette (marqués 4). On remarque que la surface des particules n'est pas lisse mais présente de nombreuses rugosités. Les nanofils mesurent déjà quelques centaines de nanomètres de long pour des diamètres moins de 50 nm.

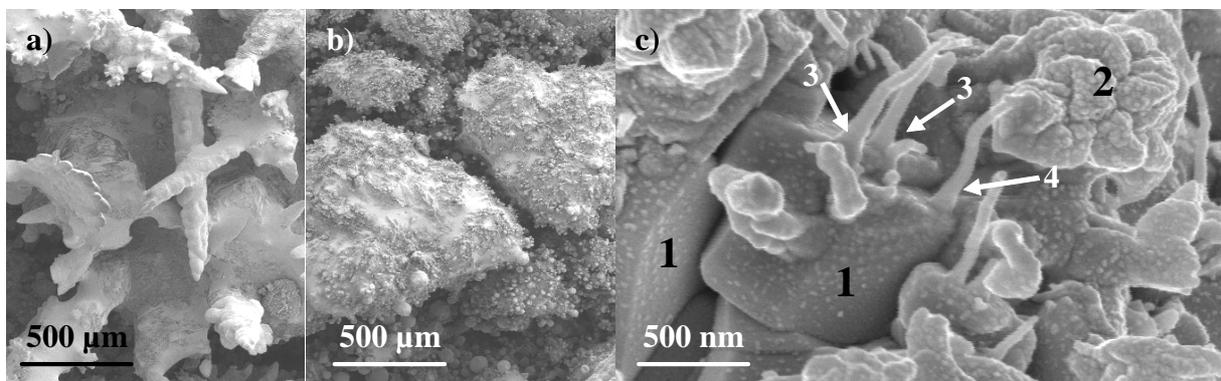


Fig.4.23 : Micrographies MEB du « volcan » naissant a) sous la colonne d'arc, b et c) autour de cette zone à deux grandissements différents.

L'observation des « volcans » après quelques minutes de pulvérisation montre que d'autres sites de germination peuvent être observés. La micrographie de la figure 4.24 met en évidence ces différents sites de croissances.

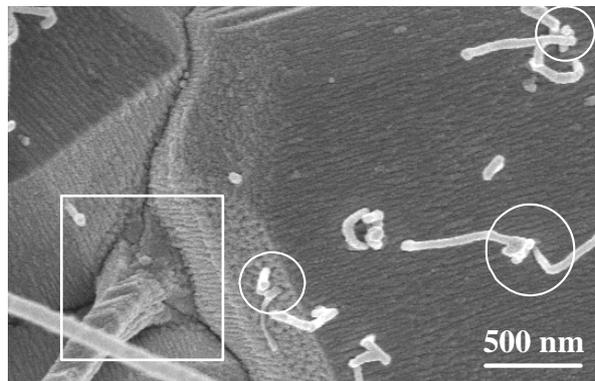


Fig. 4.24 : Micrographie permettant de localiser les sites de germination des nanofils.

Les sites de croissance, marqués d'un cercle, correspondent aux nanofils poussant au milieu de larges surfaces des particules qui forment le « volcan ». D'après leur morphologie, on peut supposer que ces particules sont constituées de nitrure d'aluminium. On peut remarquer que leurs surfaces ne sont pas parfaitement lisses mais présentent de nombreuses aspérités d'où partent les nanofils. D'autres fils, plus gros, semblent émerger des joints triples entre des grains de nitrure d'aluminium.

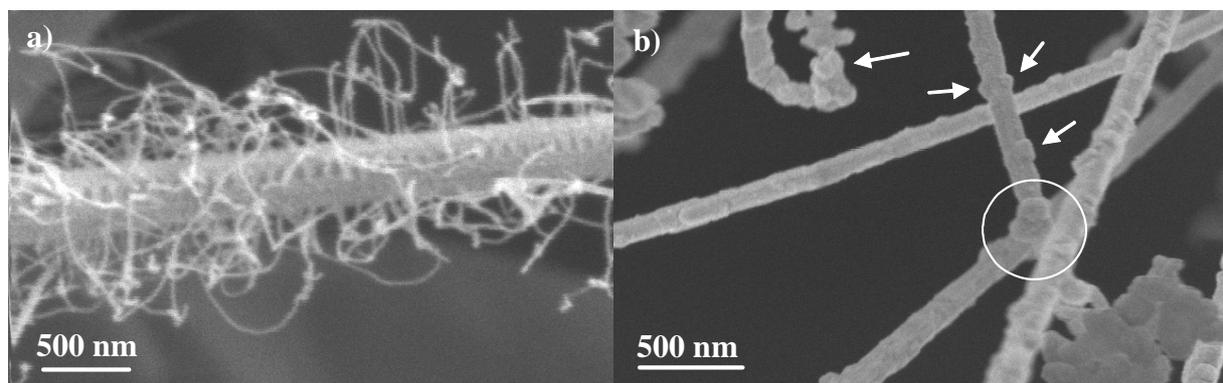


Fig.4.25 : Micrographies MEB des sites de germination secondaire a) à partir de défauts en surface des fils, b) à partir de germes déposés à la surface.

Des sites de germination secondaires permettant la création de ramification sont aussi observés. Sur la figure 4.25.a, des nanofils poussent à la surface d'un fil plus gros. On peut voir sur la micrographie que la surface du fil principal présente de nombreuses aspérités. Ces aspérités correspondent vraisemblablement à des défauts de structure. Un deuxième type de germination secondaire est observé. Sur la micrographie 4.25.b, on observe de petits germes (flèches) à la surface des fils. Ces germes proviennent probablement de petites particules qui se sont déposées à la surface des fils et qui peuvent alors servir de site de croissance de fils (cercle).

Remarquons que dans chaque cas le diamètre du nanofils est lié aux dimensions des arêtes ou facettes, des aspérités en surface ou des joints triples laissés entre les particules.

2. Poudres élaborées à partir du gallium

2.1. Étude microstructurale

En parallèle à l'étude de la morphologie des poudres par MET, des analyses EDS et par diffraction électronique ont été réalisées sur les nanofils et nanoparticules constituant les poudres. Les analyses par diffraction des rayons X ont montré que les poudres sont composées à plus de 90% de β - Ga_2O_3 .

2.1.1. Les nanofils

Les analyses EDS réalisées sur les nanofils montrent qu'ils sont constitués de gallium et d'oxygène. L'allure des spectres obtenus est présentée figure 4.26. Le carbone et le cuivre proviennent de la grille de microscopie utilisée. La raie $K_{\alpha 1}$ du silicium provient d'une pollution sur la grille de microscopie.

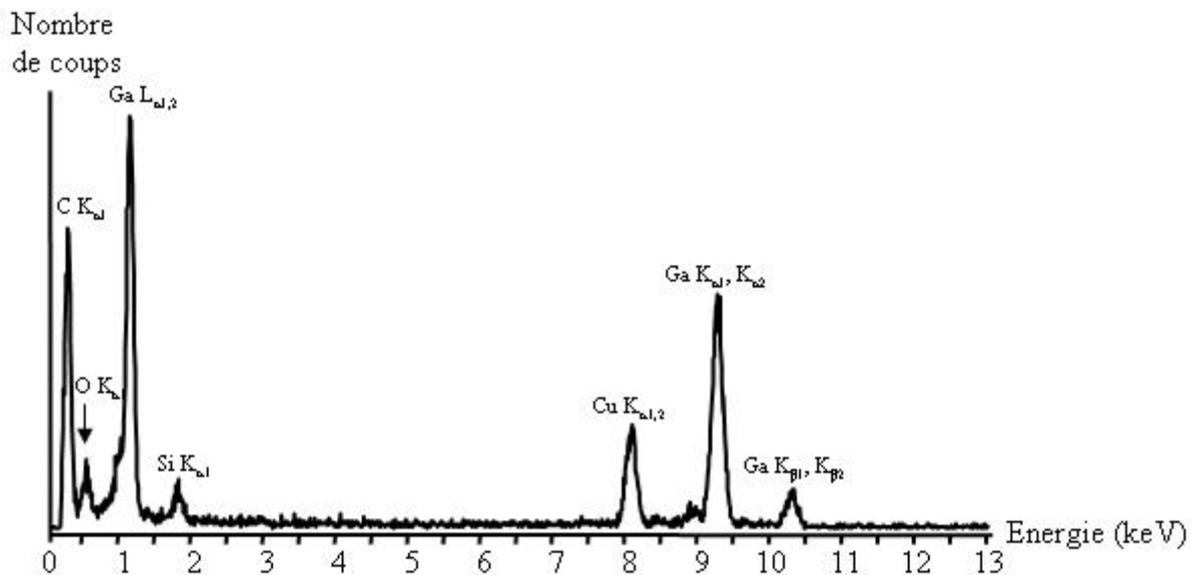


Fig.4.26: Spectre EDS obtenu à partir d'un nanofil.

Avec les nanofils de petites dimensions (diamètre de 10 nm, longueur de quelques centaines de nm), les figures de diffraction obtenues ne présentent que un ou deux spots. Il n'a pas été possible de les orienter afin d'obtenir des clichés exploitables.

L'indexation des clichés de diffraction électronique obtenus à partir de nanofils plus grands (Fig.4.27.a) confirme que les nanofils sont composés de β - Ga_2O_3 . La figure de diffraction, Fig.4.27.b, correspond parfaitement à la coupe du réseau réciproque selon un axe

de zone du type $[0\ 1\ 0]$ (Fig.4.27.c). Les fils sont probablement maclés ce qui expliquerait les nombreux changements de direction observés.

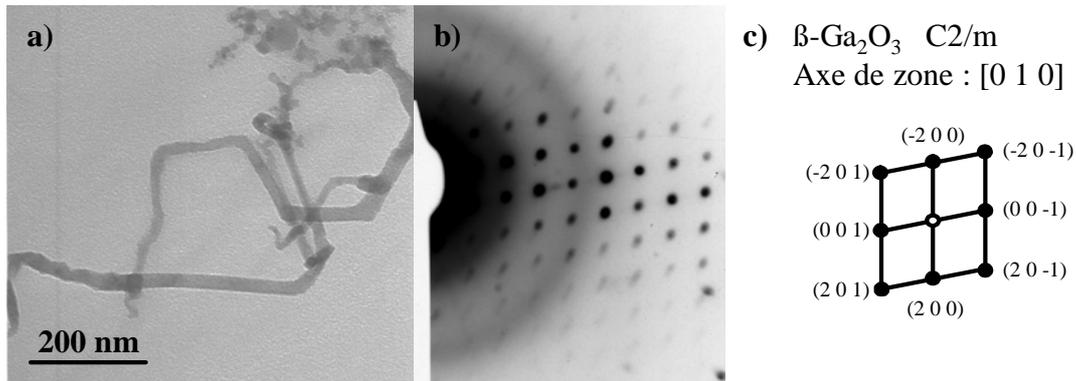


Fig. 4.27: a) Micrographie MET de nanofils
b) Cliché de diffraction électronique correspondant, c) Indexation du cliché.

2.1.2. Les particules

Les particules observées dans les poudres présentent une grande dispersion de taille, de quelques nanomètres à quelques microns. Les spectres EDS obtenus sont identiques à celui de la figure 4.26. Les particules sont composées de gallium et d'oxygène.

Les clichés de diffraction électronique ont été obtenus à partir de particules identiques à celles de la figure 3.18.b. Ces particules ont des dimensions moyennes d'une centaine de nanomètres. Elles sont rarement isolées les unes des autres. Le cliché de diffraction de la figure 4.28 a été obtenu à partir de deux particules qui étaient isolées des autres. Il peut être décrit par deux coupes du réseau réciproque de l'oxyde de gallium β avec un axe de zone du type $[1\ 1\ 1]$. Les deux figures de diffraction, identiques, sont désorientées de 8° l'une par rapport à l'autre. Les particules observées sont désorientées l'une par rapport à l'autre mais ont le même axe de zone.

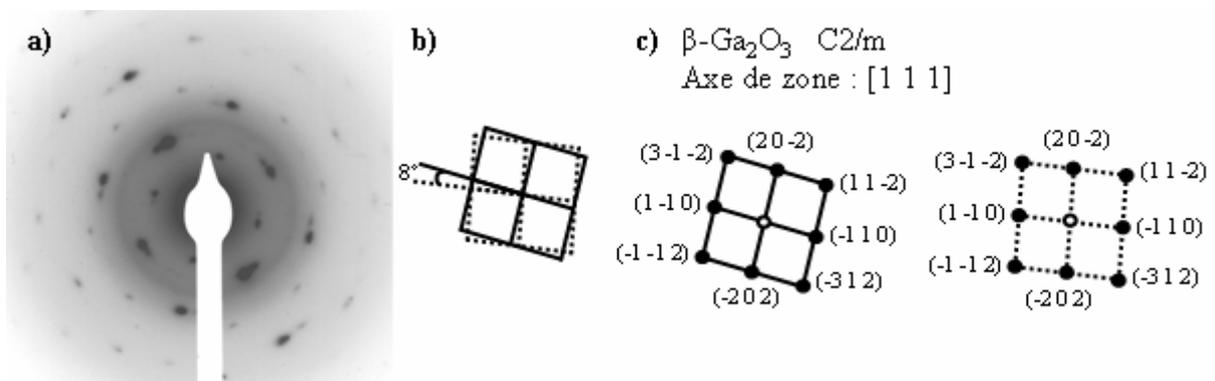


Fig.4.28 : a) Cliché de diffraction électronique obtenu à partir de particules identiques,
b) c) Schématisation et indexation du cliché.

2.2. Localisation et germination des nanofils

Les « volcans » qui poussent sur le lingot de gallium lors de l'élaboration sont constitués d'une zone centrale d'où émerge le gallium métal. Autour de cette « goutte » métallique, une large couronne de poudre s'est formée. A l'interface poudre-gallium, des excroissances d'allure corallienne sont observées comme avec l'aluminium. Les nanofils poussent au niveau de ces excroissances. Contrairement à l'aluminium, les différentes morphologies de fils recensées ne présentent pas de localisation particulière.

Les sites de croissance principaux correspondent aux faces et aux coins des particules constituant les « volcans » (Fig.4.29.a et b). Le diamètre et la morphologie des fils sont directement liés à la géométrie du site de croissance. Les fils les plus larges (Fig.4.29.a) poussent à partir des facettes des particules alors que les fils les plus fins (Fig.4.29.b) se développent à partir des coins. Lorsque le site de germination correspond à une arête (Fig.4.29.c), il se forme alors un nanoruban.

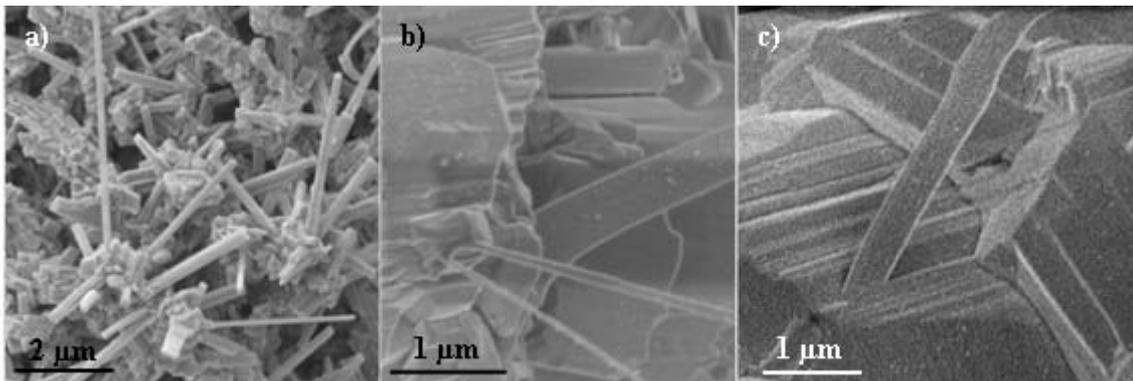


Fig.4.29 : Micrographies MEB mettant en évidence les sites de germination des nanofils d'oxyde de gallium.

Des sites de germinations secondaires sont aussi observés (Fig.4.30). A la surface des fils on observe la présence de germes (flèches). Ces germes proviennent probablement de particules formées dans le plasma qui se déposent sur les fils. Elles peuvent alors servir de sites de croissance à de nouveaux nanofils.

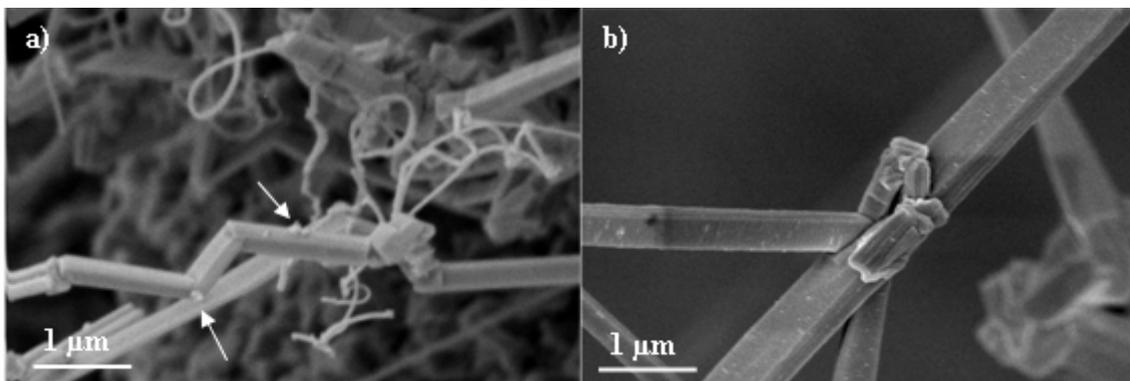


Fig.4.30 : Micrographies MEB présentant les sites de germination secondaire

3. Mécanisme de croissance

Il existe de nombreuses similitudes lorsque l'on compare la croissance de nanofils d'oxyde à partir d'aluminium ou de gallium. Les nanofils sont polycristallins et présentent de nombreux changements de direction. Des ramifications sont parfois observées, plus fréquemment pour les nanofils d'oxyde de gallium que ceux d'alumine.

Les nanofils sont observés à la surface d'un « volcan » qui s'est formé à la surface du lingot métallique simultanément à la production de poudre. Ces « volcans » sont constitués de particules d'oxyde et de nitrure cimentées par le métal. Les nanofils poussent à partir des petites facettes ou des arêtes des particules d'oxydes constituant le « volcan ». Dans le cas de l'aluminium, il a été remarqué que certains nanofils d'oxyde d'aluminium émergent aussi des joints triples entre des grains de nitrure d'aluminium et que d'autres poussent à partir de particules de nitrure d'aluminium lorsque leurs surfaces présentent de nombreuses aspérités.

Dans les deux cas, lorsque la teneur en vapeurs d'oxyde est faible, la formation de nanofils est importante. Les nanofils sont observés partout à la surface du « volcan ». Leurs diamètres sont de quelques dizaines de nanomètres pour des longueurs de quelques centaines de nanomètres. Lorsque le milieu réactionnel est riche en vapeurs d'oxyde, la proportion de fils est diminuée au profit de la formation de particules. La croissance des fils est localisée aux endroits où la teneur en vapeurs semble être la plus faible c'est à dire à la base des excroissances de particules qui se forment simultanément. Les fils obtenus dans une concentration de vapeur élevée sont plus gros (diamètre de plusieurs centaines de nanomètres) et plus longs (quelques dizaines de micromètres) que ceux observés lorsque la concentration en vapeur est plus faible. La teneur en vapeurs d'oxyde influence beaucoup plus la croissance des nanofils d'alumine que celle des nanofils d'oxyde de gallium. Notons que la présence d'azote dans le mélange gazeux est nécessaire à la croissance de nanofils d'alumine.

A partir de ces observations, il est possible immédiatement d'exclure tout mécanisme de type VLS, même si une particule est parfois observée à l'une des extrémités des fils d'alumine. Il a été montré que ces particules sont composées d'aluminium. Elles ne peuvent donc pas former d'alliage de composition eutectique nécessaire au procédé par VLS. Elles proviennent probablement de gouttelettes de métal qui ont été projetées lors de la pulvérisation et qui se sont fixées sur les fils.

Un mécanisme de type vapeur – solide (VS) est envisagé. En effet, il est nécessaire qu'il y ait formation d'un « volcan », ou plutôt la formation de particules au niveau de l'anode, et que la teneur en vapeurs d'oxyde dans la zone chaude soit limitée pour qu'il y ait croissance de fils. La croissance de nanofils est alors expliquée en considérant qu'une partie des vapeurs d'oxydes formées par l'arc se déposent sur des germes d'oxydes préalablement formés à la surface du « volcan ». Le contrôle de la croissance est relié à la diffusion en phase vapeur qui favorise la croissance colonnaire selon les conditions d'élaboration.

Ce mécanisme nécessite la création de germes localisés au niveau de l'anode. Ces germes peuvent avoir plusieurs origines :

- A l'intérieur du plasma il se forme simultanément des petites particules par condensation des vapeurs d'oxydes. Si la majorité de ces particules est transportée par le balayage gazeux vers le filtre, une partie peut se déposer en cours de l'essai sur le « volcan ».

- Il a été montré qu'au niveau de l'anode il y avait formation de particules et croissance d'un « volcan ». Ces particules proviennent de l'oxydation et de la nitruration du métal liquide par l'oxygène et l'azote dissous et présents dans l'atmosphère. Les germes d'oxyde formés vont pouvoir servir, selon les conditions locales, à la croissance de nanofils ou à la formation des particules constituant le cœur du « volcan ».

- Dans le cas de la croissance de fils d'alumines, il a été observé que des fils poussaient à partir de rugosités à la surface de particules de nitrure d'aluminium. Il peut être envisagé que les particules de nitrure d'aluminium ont été localement oxydées. Cette oxydation peut être directe par réaction à chaud avec l'oxygène présent dans l'atmosphère, ou se faire en deux temps sous l'action du plasma : décomposition du nitrure en gouttelette d'aluminium liquide suivie de son oxydation.

La dimension du germe va déterminer le diamètre du fil. Les conditions locales de température imposent la nature des phases constituant les germes et par conséquent les fils. Dans le cas du gallium, il se forme la forme stable d'oxyde de gallium. Pour l'aluminium, il y a formation et croissance de phases alumines métastables, d'alumine δ^* à proximité de la colonne d'arc et d'alumine γ lorsqu'on s'en éloigne.

La nature polycristalline des nanofils et leurs nombreux changements de direction de croissance peuvent être expliqués par la nature hautement instable du procédé d'élaboration. Selon les fluctuations des conditions locales (flux de matière, température), il y a pu avoir arrêt et reprise de croissance. Les structures cristallographiques des alumines et de l'oxyde de gallium peuvent expliquer ces changements de direction de croissance par la présence de nombreux plans denses équivalents. L'axe de croissance moyen des fils est alors différent de l'axe de croissance des cristallites le composant. Il est aussi envisageable que les fluctuations du champ électrique dû au plasma influence les changements de directions en favorisant une direction de croissance plutôt qu'une autre.

Certain nanofils sont ramifiés. Le mécanisme de germination des ramifications provient probablement d'une germination secondaire. Il a été observé des particules se déposaient à l'extrémité et le long du fil. Il est fort probable qu'elles peuvent servir alors de site de croissance.

Avec l'aluminium, les deux morphologies particulières des fils, « coniques » et « longs », peuvent s'expliquer par un gradient de concentration en vapeurs dans la zone chaude. Près de la colonne d'arc, la concentration en vapeur est la plus importante. De nombreux germes sont formés ce qui explique la forte densité de fils. La vapeur d'oxyde se dépose au niveau de l'extrémité flottante des fils. La croissance latérale est limitée car la concentration en vapeur le long des fils est fortement diminuée d'autant plus que les fils sont proches les uns des autres. Lorsqu'on s'éloigne de la colonne d'arc, la concentration de vapeur est alors plus faible. La formation de germes est moins importante, la densité de fil est effectivement plus faible. Si le contrôle diffusionnel favorise la croissance longitudinale, la croissance latérale des fils est possible car ils sont plus espacés les uns des autres. Une faible proportion de vapeur arrive à la base des fils et s'y dépose.

L'étude réalisée sur l'influence des conditions d'élaboration a montré que la croissance des nanofils d'alumine est très influencée par la concentration d'oxyde dans le milieu réactionnel. Il a été mis en évidence que la présence d'azote dans le mélange gazeux est nécessaire à la croissance de fils d'alumine. Lors de l'élaboration avec le mélange d'argon et 5 % d'oxygène, il ne se forme qu'une couche compacte de particules d'oxyde de taille micrométrique. L'oxydation de l'aluminium est trop rapide pour qu'il puisse avoir formation de germe permettant la croissance de nanofils. En introduisant de l'azote, la formation de nitrure d'aluminium limite ainsi la formation de cette couche compacte d'oxyde.

Il a été enfin remarqué que des particules s'autoassemblaient en structure unidirectionnelle formant des ensembles ramifiés. Le mécanisme de formation de ces « trains » de particules est probablement dû à des interactions électrostatiques. Cette hypothèse est appuyée par la nature du procédé d'élaboration et par le comportement fortement électrostatique des poudres obtenues. La dimension des fils dépend de la taille des particules qui se sont agglomérées.

Les nanofils présents dans la poudre collectée sur le filtre sont en moyenne plus courts que ceux observés sur le « volcan ». Leur proportion dans la poudre collectée sur le filtre dépendait de la manière dont a été réalisée la pulvérisation. Lorsque l'arc a été promené à la surface de l'anode, détruisant partiellement le « volcan », la proportion de nanofils était beaucoup plus importante que lorsque l'arc a été maintenu immobile. Les fils observés dans la poudre collectée sur le filtre, de dimensions inférieures à ceux du « volcan », sont arrachés pendant la pulvérisation. Il n'y a pas de croissance de fils d'alumine ou d'oxyde de gallium dans un plasma d'arc sans la présence d'un substrat portant des germes isolés.

Chapitre 5 :

Propriétés optiques

Chapitre 5 : Propriétés optiques

1. Poudres d'alumines

1.1. Centres de luminescence dans les alumines.

On dénombre de nombreux centres de luminescence, ou centres de couleur, dans les alumines. Ces centres sont liés à la présence de défauts de structure, ou à la présence d'impuretés. Ces défauts créent des niveaux d'énergie qui peuvent engendrer des transitions radiatives. La nature des défauts et leur proportion dépendent du mode de croissance et de l'histoire thermique du matériau.

Quand des métaux de transition sont substitués aux aluminiums, des transitions radiatives sont engendrées dans le visible. Par exemple, l'alumine α dopée au chrome (le rubis) possède un doublet rouge localisé en 694,51 nm (1,785 eV) et 692,96 nm (1,789 eV)^[11-12]. Lorsque l'alumine est dopée au titane une bande d'émission rouge est créée, centrée à 750 nm (1,65 eV)^[13-14].

Les défauts dans la structure des alumines créent aussi des centres de luminescence. Ce sont principalement des lacunes en oxygène qui peuvent former différents centres de couleur appelés « centres F ». Les centres F^+ et F correspondent à des monolacunes en oxygène dans lesquelles sont piégés un ou deux électrons. Ils émettent respectivement vers 326 nm (3,80 eV) et 413 nm (3 eV). Les centres F_2 et F_2^{2+} sont reliés à des dilacunes en oxygène avec respectivement quatre et deux électrons piégés. Leur domaine d'émission se situe aux alentours de 380 nm (3,26 eV) pour les centres F_2 et 551 nm (2,25 eV) pour les centres F_2^{2+} .

Quelques auteurs ont proposé l'existence d'un centre de couleur correspondant à un ion aluminium interstitiel ayant une charge positive, Al_i^{+} ^[84-86] dont l'émission est localisée vers 510 nm (2,43 eV).

De nombreux rapports font état des propriétés de luminescence de poudres ultrafines d'alumines :

Z. Q. Yu et al.^[87] ont étudié les propriétés de luminescence de poudres d'alumines de dimensions nanométriques composées d'alumines métastables γ et θ , ou de la forme stable d'alumine, α - Al_2O_3 . Les spectres de luminescence obtenus sont tous similaires, quelle que soit la forme allotropique, avec une émission localisée autour de 404 nm qu'ils ont attribuée à la présence de centres de couleur F^+ .

C. M. Mo et al.^[88] ont fait la même observation en analysant les spectres d'absorption de poudres composées de η - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , ou α - Al_2O_3 . Les pics d'absorption, provenant de centres F^+ , sont semblables quelle que soit la phase alumine. Cependant ils remarquent que les bandes d'émission sont élargies pour les phases présentant un fort désordre structural comme les alumines η et γ . Ils expliquent cet élargissement en faisant l'hypothèse que le désordre structural crée une grande dispersion du champ cristallin local au niveau des lacunes.

Cette dispersion expliquerait une plus grande distribution des niveaux d'énergie correspondant au même centre de couleur.

A.Ortiz et al.^[89] arrivent aux même conclusions en étudiant les propriétés de luminescence de films d'oxyde d'aluminium élaborés par pyrolyse d'aérosols générés par ultrasons. Ils mettent en évidence que la large bande de luminescence située vers 405 nm peut être décomposée en trois contributions. Ils attribuent ces différentes bandes aux transitions radiatives du même centre de couleur F^+ , la division des niveaux d'énergie provenant d'une différence du champ électrique local créé par les ions entourant le centre de couleur.

M. Ghamnia et al.^[90] rapportent que si le désordre structural dans les alumines métastables élargit les bandes d'absorption et d'émission des centres de couleurs, il diminue aussi leur intensité par la présence importante de recombinaisons non radiatives.

X. S. Peng et al.^[91] ont observé un pic de luminescence localisé à 394 nm pour des nanofils et nanorubans d' α - Al_2O_3 (diamètre : 20 à 70 nm). En effectuant un recuit à 600°C sous oxygène, ils ont mis en évidence une forte diminution de l'émission. Après recuits sous hydrogène à 600°C, l'intensité du pic de photoluminescence est augmenté et il se déplace d'une dizaine de nanomètre vers les basses énergies (déplacement vers le rouge). A partir de ces observations, ils attribuent cette émission aux transitions optiques dues aux lacunes en oxygène et particulièrement aux centres de couleur F^+ . Le déplacement vers les basses énergies proviendrait d'une augmentation du nombre de lacunes qui diminuerait la bande interdite du matériau. Ce phénomène a déjà été observé pour la silice.

Ce déplacement vers les basses énergies avec l'augmentation du nombre de lacunes en oxygène est aussi observé par Y. Du et al.^[92] lors de leur étude des propriétés de photoluminescence de membrane poreuse d'alumine.

1.2. Propriétés de photoluminescence des poudres synthétisées

L'étude des propriétés de photoluminescence a été réalisée à partir des poudres collectées sur le filtre. Elles sont composées à la fois de nanofils d'alumine γ et de diverses particules dont des particules sphériques d'alumine δ^* . Les mesures ont été réalisées sous air à température ambiante.

La figure 5.1 présente le spectre de photoluminescence obtenu avec une poudre composée de 10 % d'aluminium, 66 % d'alumines γ - Al_2O_3 et de 24 % d'alumine δ^* . Sous le terme γ - Al_2O_3 sont regroupées les phases γ d'alumines, cubique et quadratique, présentées dans les chapitres précédents.

Trois bandes de luminescence sont distinguables, la première dans le violet, centrée sur 440 nm, la deuxième dans le vert, centrée sur 530 nm et la dernière dans le rouge, localisée vers 735 nm.

Les pics marqués d'une étoile correspondent aux pics dus à la source excitatrice. Ils sont liés à la forte diffusion de la source par la poudre.

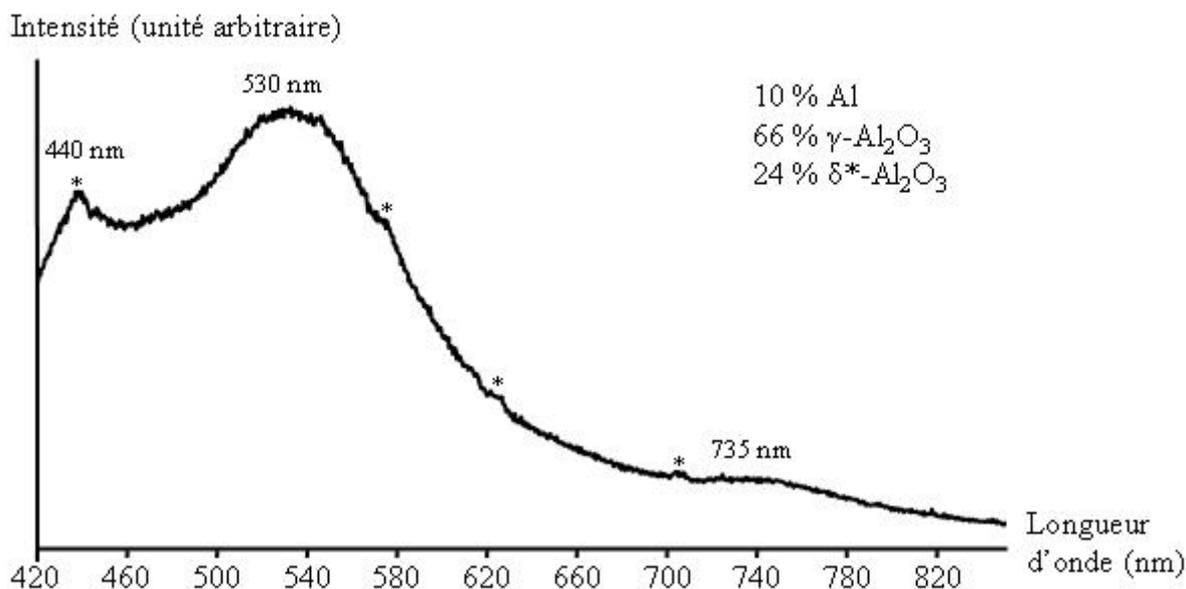


Fig.5.1 : Spectre de photoluminescence de poudre composée de 10 % d'aluminium, 66 % d'alumine γ et 24 % d'alumine δ^* ($\lambda_{exc} = 312,5$ nm). Les pics marqués d'une étoile correspondent aux raies de plasma de la lampe excitatrice.

L'intensité des bandes d'émission varie fortement en fonction de la composition des poudres et du traitement thermique.

1.2.1. Evolution en fonction de la quantité d'aluminium présent dans la poudre

La figure 5.2 montre l'évolution de l'émission de photoluminescence en fonction du pourcentage d'aluminium présent dans la poudre. Ces trois échantillons ont été choisis car, outre l'évolution de la quantité d'aluminium, la proportion de la phase alumine γ est toujours supérieure à celle de la phase δ^* .

Plus la poudre contient de l'aluminium métallique, plus l'intensité de l'émission diminue. Avec 20 % d'aluminium dans la poudre, le signal est 100 fois plus faible que celui obtenu avec 10 % d'aluminium. Il est possible de voir les pics dus à la source excitatrice (marqués d'une étoile) ce qui indique que le signal émis est faible. L'aluminium annihile la luminescence par absorption du rayonnement qui pourrait être émis (recombinaisons non radiatives, évacuation des porteurs de charges).

Un essai de mesure a été réalisé avec une poudre après attaque acide. Si l'aluminium a complètement été dissout, l'adsorption d'espèces chimiques sur la poudre (eau, HCl, $AlCl_3$) rend la comparaison des spectres plus difficile à interpréter. Cette pollution se caractérise par l'apparition de contributions supplémentaires qui élargissent les bandes violettes et bleues.

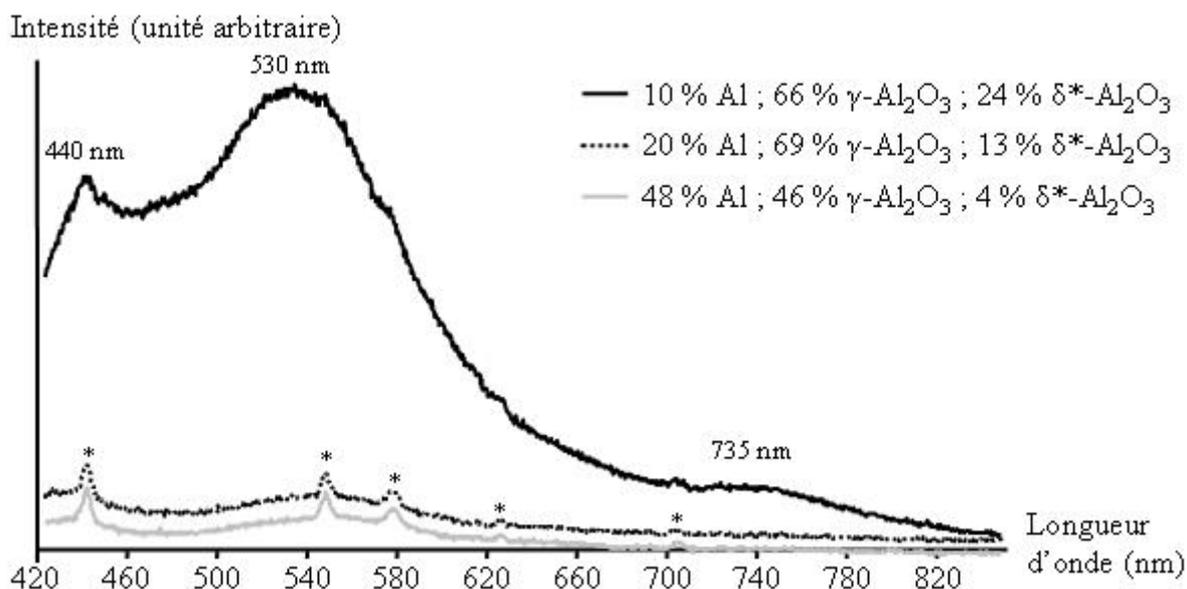


Fig.5.2. : Spectres de photoluminescence en fonction du pourcentage d'aluminium présent dans la poudre ($\lambda_{exc} = 312,5$ nm). Les pics marqués d'une étoile correspondent aux raies de plasma de la lampe excitatrice.

1.2.2 Evolution en fonction du pourcentage d'alumine δ^*

La figure 5.3 présente l'évolution de la photoluminescence en fonction du pourcentage d'alumine δ^* présente dans la poudre. Deux des poudres analysées ne sont composées que d'alumines, γ et δ^* , la troisième contenant en plus un 1 % d'aluminium.

Afin de pouvoir comparer l'évolution relative des différentes bandes de luminescence avec le pourcentage d'alumine δ^* , les spectres ont été pondérés pour que la bande verte (530 nm) ait la même intensité pour chacun des spectres. Cela permet de tenir compte aussi de la quantité de matière sondée qui n'est jamais parfaitement identique d'une expérience à l'autre.

Le signal de la poudre contenant encore de l'aluminium (spectre noir) est moins intense que les autres, les pics dus à la source excitatrice (marqués d'une étoile) sont encore visibles. Plus la proportion d'alumine δ^* dans la poudre augmente, plus la poudre luminesce. Le signal obtenu avec 71 % d'alumine δ^* est 20 fois plus intense que celui obtenu avec 44 % d'alumine δ^* . Les pics dus à la source excitatrice ne sont plus visibles dans ce cas. Lorsque la poudre contient beaucoup d'alumine δ^* , il est possible de voir l'émission de lumière rouge à l'œil nu sur quelques grammes de poudre.

Lorsque la poudre contient 44 % d'alumine δ^* (spectre en noir), la bande de luminescence située à 530 nm est la plus intense, l'émission dans le rouge étant la plus faible. Lorsque la quantité d'alumine δ^* augmente, la bande rouge devient plus intense que les autres bandes. Son intensité relative est multipliée par 5 lorsque le pourcentage d'alumine δ^* augmente de 44% à 71 %.

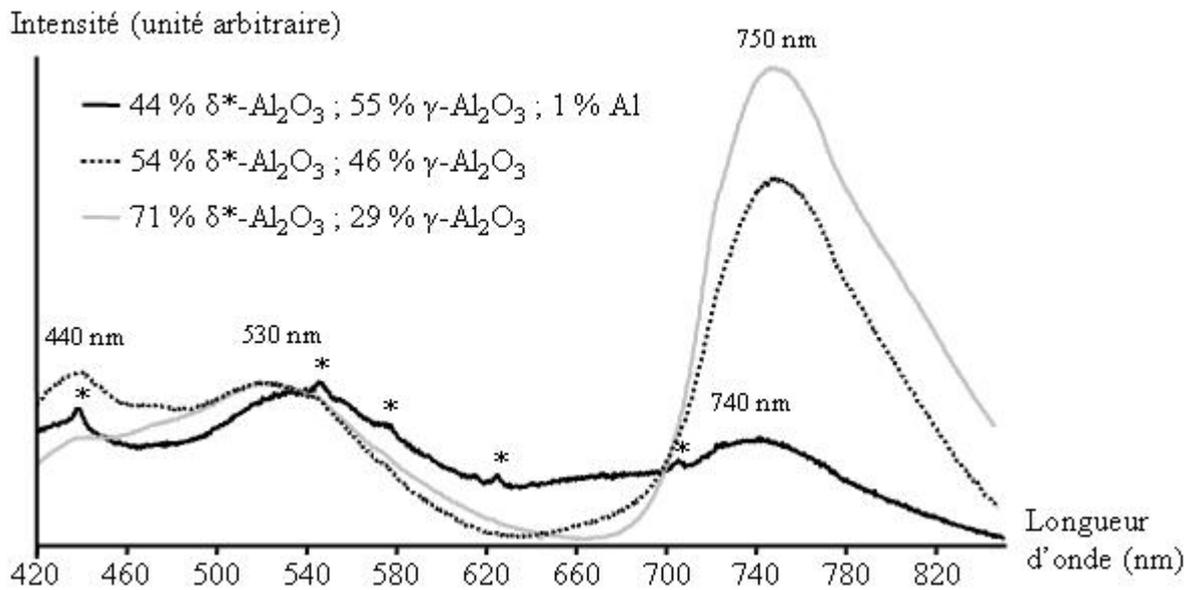


Fig. 5.3 : Evolution de spectres de luminescence en fonction du pourcentage en alumine δ^* ($\lambda_{exc} = 312,5$ nm). Les spectres ont été pondérés en 530 nm. Les pics marqués d'une étoile correspondent aux raies de plasma de la lampe excitatrice.

On peut remarquer les bandes de luminescence bleues et vertes semblent provenir plutôt des aluminés γ .

1.2.3. Influence du traitement thermique

Sur la figure 5.4 sont tracés les spectres obtenus avant et après recuits à 1150 °C sous argon et sous air. La poudre utilisée au départ est constituée de 54 % de δ^* - Al_2O_3 et 46 % de γ - Al_2O_3 . Après recuit à 1150 °C, sous argon et sous air, elle est composée de 52 % de δ^* - Al_2O_3 et de 48 % d'alumine θ . Toute l'alumine γ a subi une transformation de phase vers une structure plus ordonnée, θ - Al_2O_3 . Les proportions entre l'alumine δ^* et les aluminés γ ou θ sont suffisamment proches pour permettre une comparaison des spectres.

Dans chaque cas, les trois bandes de luminescence sont présentes, l'émission rouge étant la plus intense.

L'intensité relative des bandes violettes et vertes (440 nm et 530 nm) diffère en fonction de l'atmosphère de recuit. Lors du recuit effectué dans un milieu sans oxygène, (argon : spectre en pointillé), elles sont plus intenses que celles de l'échantillon non recuit. Lorsque le recuit est réalisé sous air (spectre gris clair), les bandes violettes et vertes sont légèrement moins importantes que l'échantillon de départ.

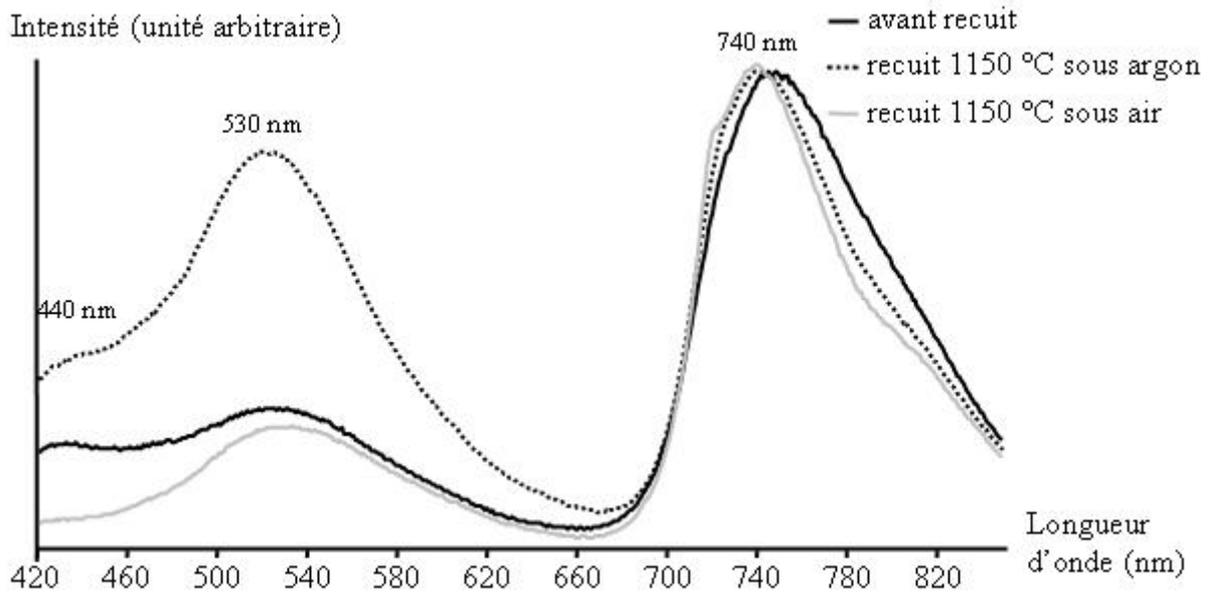


Fig. 5.4 : Spectres de luminescence avant et après recuits à 1150 °C sous argon et sous air. Les spectres ont été pondérés pour que les bandes situées à 740 nm soient de même intensité.

1.2.4. Mesures en température

Des mesures de photoluminescence ont été réalisées à différentes températures (77 K–500 K). Lorsque la température diminue, l'intensité des bandes de luminescence augmente sous l'effet de la diminution des recombinaisons non radiatives. Le profil et les intensités respectives des pics restent identiques.

1.2.5. Identification des bandes de luminescence

Les bandes violettes (440 nm) et bleues (530 nm) peuvent être reliées à la présence de lacunes en oxygène. En effet, les centres de couleurs F , F^+ , F_2 , F_2^{2+} émettent respectivement vers 326, 413, 380 et 551 nm dans les alumines. De plus il a été souvent remarqué que les bandes d'émission sont déplacées vers les basses énergies lorsque l'alumine est sous forme nanométrique. Ce déplacement est généralement attribué à une proportion plus importante des lacunes en oxygène dans le matériau. Le procédé d'élaboration par arc électrique autorise à penser que les particules et les nanofils constituant les poudres possèdent de nombreux défauts de structures. Cette hypothèse est renforcée par l'analyse microstructurale qui montre que la majorité des éléments constituant les poudres sont polycristallins.

L'évolution des spectres de luminescence lors des recuits soutient cette proposition. Lors du recuit sous argon, il n'y a pas d'apport en oxygène. La proportion de lacunes en oxygène est identique avant et après recuit. Cependant l'ordre structural des phases d'alumine augmente. Il y a moins de recombinaisons non radiatives dues au désordre. Les émissions violettes et vertes sont plus intenses. Lors du recuit sous air, si l'ordre dans les structures des alumines augmente, l'apport en oxygène permet de réduire le nombre de lacunes en oxygène dans la structure. La proportion de lacune diminuée, l'émission des bandes violettes et vertes est moins intense. Les bandes d'émission violettes et vertes sont vraisemblablement à relier

avec des lacunes en oxygène. Cependant il n'est pas possible avec ces données de déterminer quels types de lacunes, F , F^+ , F_2 ou F_2^{2+} émettent.

La luminescence dans le rouge est souvent attribuée à la présence d'impuretés dans l'alumine, Cr^{3+} ou Ti^{3+} . Or ici, les poudres sont « pures », aucune impureté de ce type n'a été identifiée lors des analyses EDS. Cette bande rouge est systématiquement observée lorsque la poudre contient la phase alumine δ^* . La comparaison des spectres obtenus avant et après recuit thermique le met bien en évidence. Si la luminescence rouge provenait de la phase γ , elle aurait disparu ou évolué lors du recuit, la phase γ s'étant transformée en alumine θ . De plus l'intensité de cette bande est très sensible à la proportion d'alumine δ^* dans les poudres (Fig. 5.3.). Quand la poudre contient un faible pourcentage d'alumine δ^* , la luminescence rouge est faible, bien inférieure aux autres bandes d'émission. Quand la proportion en alumine δ^* augmente, l'intensité de la bande rouge augmente rapidement. La luminescence rouge est même l'émission principale quand la poudre est composée majoritairement de cette phase d'alumine. A partir de ces observations, il est possible de penser que cette émission rouge provient de transitions radiatives dans la phase particulière δ^* plutôt que d'impuretés présentes dans le matériau de départ. Le mécanisme est encore à déterminer. Rappelons que la phase alumine δ^* est une phase d'alumine de transition peu étudiée car rarement observée. Aucune étude sur ses propriétés de luminescence n'a été réalisée à notre connaissance. Dans les poudres étudiées seules les particules sphériques sont composées de cette phase particulière. L'étude microstructurale a montré en outre qu'elle présente une surstructure par rapport à celle décrite par D. Fargeot et al.^[44]. Il est envisageable que l'émission rouge provienne de la phase δ^* mais aussi de ces défauts de structure.

1.3. Etude de l'influence de la morphologie par cathodoluminescence

Le dispositif de cathodoluminescence, composé d'un MEB et d'un dispositif de collection des émissions de luminescence, permet intrinsèquement de réaliser une étude locale des propriétés de luminescence. Il devrait donc être possible de distinguer si la morphologie des éléments constituant les poudres, nanofils, particules, influence la luminescence.

Le faisceau électronique du MEB permet de fournir une excitation d'énergie plus importante que la lampe excitatrice utilisée en photoluminescence. Il est alors possible de voir les phénomènes d'émission sur le domaine allant de l'ultraviolet au proche infrarouge. Si le mécanisme d'excitation est différent de la photoluminescence, les mécanismes de désexcitation sont similaires.

L'analyse a été réalisée à partir des excroissances de forme corallienne qui sont observées à la surface du « volcan ». La figure 5.5 représente une de ces excroissances. Elles sont constituées, rappelons-le, de nombreuses particules d'alumines et de nitrure d'aluminium à l'intérieur d'une matrice d'aluminium métal. Les nanofils sont le plus souvent composés d'alumine δ^* .

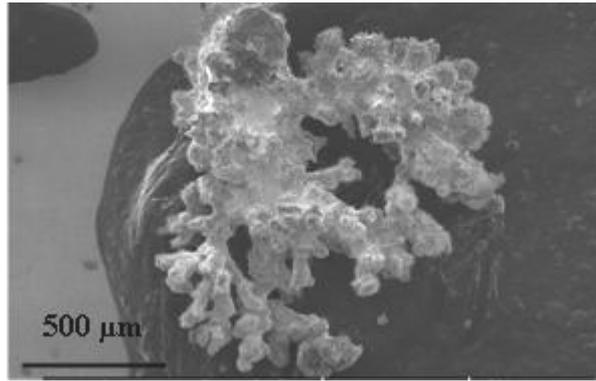
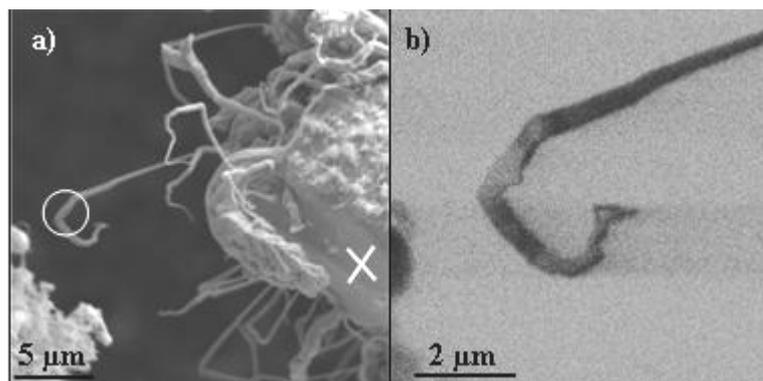


Fig. 5.5 : Micrographie MEB présentant l'aspect général des échantillons qui ont été utilisés pour l'étude par cathodoluminescence.

Les poudres collectées sur le filtre ont été aussi étudiées afin de pouvoir comparer avec les résultats obtenus en photoluminescence. Les échantillons ont été élaborés à partir de grilles de microscopie sur lesquelles les poudres ont été dispersées. Cependant les dimensions des particules et nanofils, plus petites que celles des particules et fils présents au niveau des cibles, n'ont pas permis une bonne prise de mesure, le MEB utilisé ne permettant pas d'obtenir une image en électrons secondaires avec une résolution suffisante pour pouvoir positionner correctement le faisceau d'électrons. De plus, d'importants phénomènes de charges et de dégradation des fils perturbaient l'observation. Aucun compromis satisfaisant entre la taille de spot et la tension d'accélération n'a pu être trouvé avec des poudres.

La micrographie MEB, figure 5.6.a, présente une vue d'ensemble d'une des régions d'analyse. La figure 5.6.b correspond à l'image formée par le photomultiplicateur c'est-à-dire une cartographie des zones luminescentes. Dans ce cas, aucune longueur d'onde précise n'ayant été sélectionnée, on observe la luminescence générale de l'ensemble. En première observation, on peut dire que nanofils (au centre de la figure 5.6.b) et particules (en bas à gauche de la figure 5.6.b) luminescent.



*Fig. 5.6 : a) Micrographie en électrons secondaires d'une région d'analyse, le cercle et la croix marquant les endroits où ont été réalisés les spectres Fig.5.7.
b) Cartographie de cathodoluminescence de cette même zone*

La figure 5.7 correspond aux spectres de luminescence du nanofil marqué d'un cercle sur la figure 5.6.a, et d'un agglomérat de particules de morphologie identique à celle marquée d'une croix.

A partir de l'étude microstructurale, on peut affirmer que le nanofil est composé d'alumines. Sa morphologie et sa localisation au niveau du « volcan » laisse supposer qu'il serait composé d'alumine δ^* . L'agglomérat de particules est vraisemblablement constitué de particules d'alumines γ , δ^* , α , et de nitrure d'aluminium intimement imbriquées les unes dans les autres. Il n'est pas possible de les distinguer.

Les spectres de cathodoluminescence correspondant à l'émission des nanofils n'ont pu être mesurés sur toute la gamme spectrale du détecteur (220 à 920 nm) en une seule prise de mesure. En effet les nanofils les plus fins se dégradent sous le faisceau, certains d'entre eux ont même été coupés en deux. De plus les effets de charge entraînent un déplacement du nanofil et/ou du faisceau durant les mesures d'où perte du signal. Des spectres ont été enregistrés de 600 à 900 nm, aucune bande d'émission n'y a été observée.

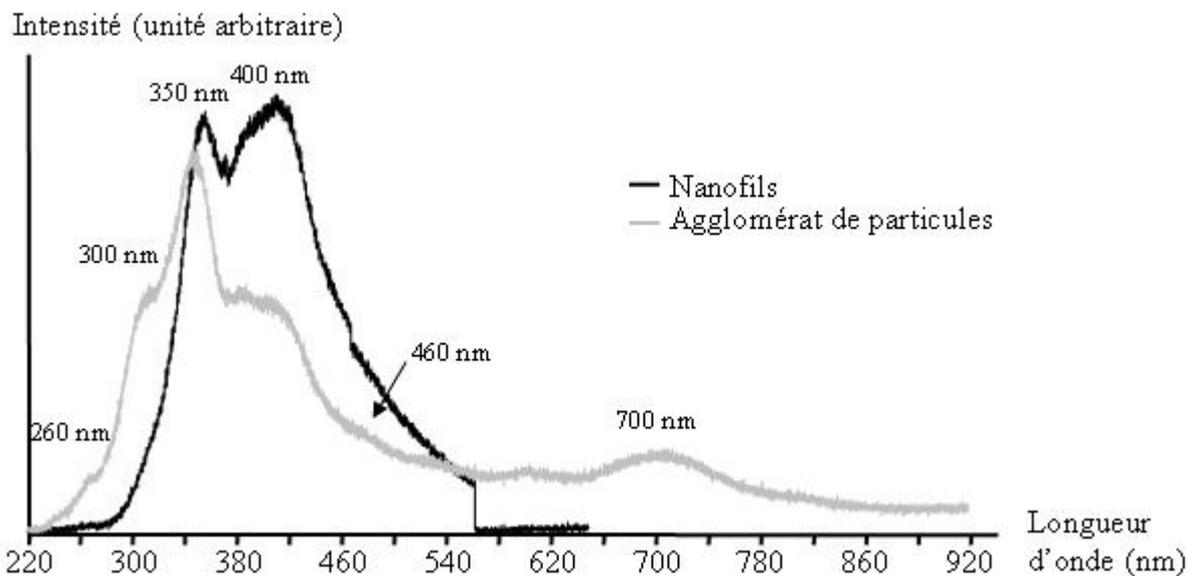


Fig.5.7 : Spectres de cathodoluminescence du nanofil marqué d'un cercle (figure 5.6.a) et d'une particule semblable à celle marquée d'une croix (figure 5.6.a).

Les nanofils présentent une large bande d'émission allant de 300 à 540 nm. Deux contributions principales peuvent être distinguées : la première centrée sur 400 nm, la seconde sur 350 nm. Il n'est pas exclu qu'il y ait d'autres contributions. Remarquons l'absence de la bande centrée sur 530 nm qui a été observée en photoluminescence.

Le profil des spectres correspondant au signal des particules est plus complexe. Les particules luminescent principalement dans le proche ultraviolet, violet et le bleu. On distingue plusieurs contributions : 260, 300, 340, 400 et 460 nm. Une bande dans le rouge, centrée sur 700 nm, est aussi observée.

Les signaux obtenus par cathodoluminescence montrent que l'émission de lumière est principalement localisée dans le domaine spectral compris entre le proche ultraviolet et le bleu. Les bandes dans le visible observées en photoluminescence ne sont pas les plus intenses. La bande de luminescence rouge n'est observée que sur les spectres correspondant à l'émission des particules. La bande verte centrée sur 530 nm n'est pas marquée. Elle est probablement masquée par les bandes violettes très intenses. Celle localisée à 440 nm correspond probablement aux mêmes transitions radiatives que celles localisées autour de 400

nm en cathodoluminescence. La longueur d'onde d'excitation en photoluminescence étant moins énergétique que celle des électrons en cathodoluminescence, l'absorption optique a été limitée à une partie de la bande de luminescence.

Les études menées au préalable sur la luminescence des alumines et nos observations réalisées en photoluminescence montrent que les bandes ultraviolettes – bleues proviennent probablement de lacunes en oxygène dans les alumines. Les différentes contributions pourraient provenir de l'existence de différents centres de couleur et du désordre dans les structures des alumines qui crée une dispersion des niveaux d'énergie correspondant au même centre coloré. Notons que le nitrure d'aluminium luminescence dans l'ultraviolet. Le signal produit est complexe, localisé vers 344.4 nm (3.6 eV).

Des mesures en fonction de la température des échantillons ont été réalisées de l'ambiante à 4.9 K sur des nanofils (Fig.5.8).

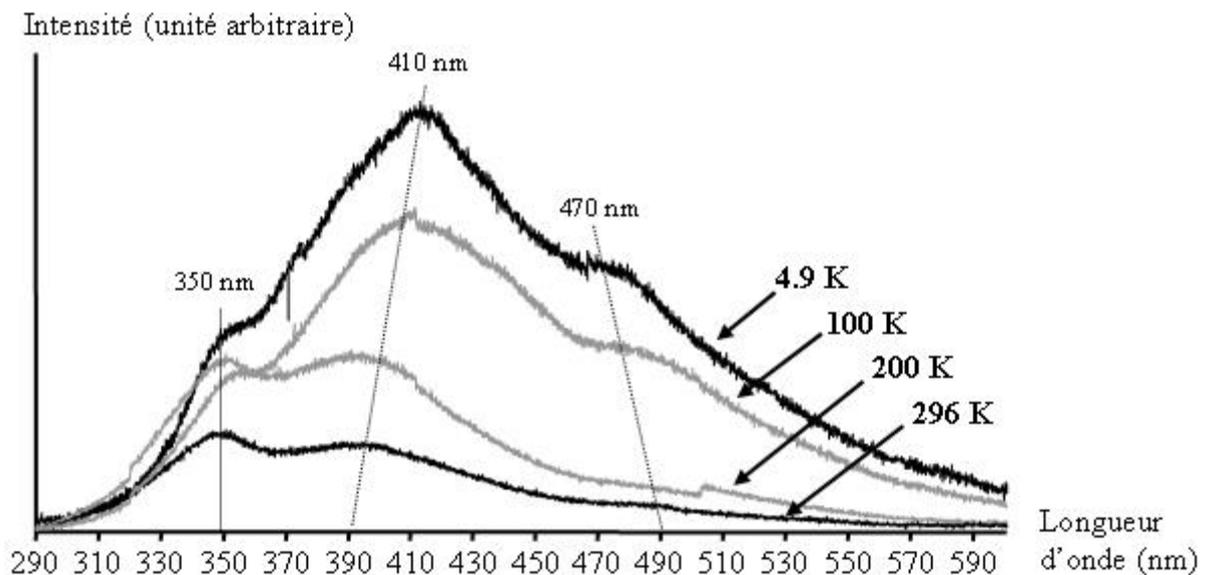


Fig.5.8 : Spectres de cathodoluminescence réalisés à différentes températures sur un nanofils

L'intensité de la cathodoluminescence augmente quand la température diminue. Le profil de la bande de luminescence évolue notablement avec la température. Certaines contributions localisées autour de 410 nm augmentent beaucoup plus que les autres avec un déplacement vers les plus basses énergies. D'autres localisées vers 500-470 nm augmentent moins et présentent un déplacement vers les plus hautes énergies. Une dernière située vers 350 nm augmente peu par rapport aux deux autres.

Cette évolution montre bien que la large bande de luminescence ultraviolette – bleue est composée de nombreuses contributions. Ces contributions peuvent provenir soit d'un même centre de couleur dont les niveaux d'énergie subirait l'effet du désordre de structure, soit de différents centres de couleurs dont les émissions se superposeraient. Les mécanismes sont vraisemblablement complexes et nécessitent une investigation plus approfondie pour mieux définir leur nature et leur mécanisme.

1.4 Perspectives

L'étude de la luminescence des poudres a mis en évidence que les poudres d'alumines produites présentent deux bandes principales d'émission. La première allant de l'ultraviolet au bleu provient vraisemblablement de lacunes en oxygène. La deuxième correspondant à l'émission rouge serait lié à la présence d'une phase alumine, l'alumine δ^* . Ces propriétés de luminescence ne proviennent pas d'effet de confinement qui aurait pu provenir d'une morphologie particulière. Elles sont dues à la nature même des phases alumines constituant les nanofils et les particules.

Afin d'approfondir ces premiers résultats et déterminer la nature et les mécanismes de luminescence, plusieurs investigations sont à envisager.

Dans un premier temps, l'étude de l'absorption optique apportera des informations sur la nature des centres de couleur présents. En effet les différentes lacunes en oxygène affichent des bandes d'absorption caractéristiques. Les centres F^+ possèdent trois bandes d'absorption, 206,6 nm (6,0 eV), 229,6 nm (5,4 eV) et 258 nm (4,8 eV) alors que les centres F n'ont qu'une bande d'absorption localisée à 205 nm (6,05 eV). La zone d'absorption des centres F_2 et F_2^{2+} est comprise entre 365 et 442,7 nm (3,4 à 2,8 eV). Cette étude pourrait être réalisée à la fois sur la globalité des poudres et si possible localement sur les différents éléments les composant.

Des mesures d'excitation pourraient permettre de déterminer quelle longueur d'onde d'excitation optimise telle ou telle bande d'émission. En comparant avec les mesures d'absorption et d'émission, il serait peut être possible de définir certaines relations entre les transitions d'excitation et de désexcitation.

Il est souvent rapporté que l'intensité des bandes d'émission dues aux centres F , F_2 , F_2^{2+} diminue avec le temps d'illumination, ces centres dégénéralent en centres F^+ sous l'effet de l'excitation.

Il serait aussi intéressant d'étudier de façon plus approfondie l'influence des recuits sous différentes atmosphères (air, oxygène, argon, vapeur d'eau) à des températures inférieures à 1100 °C. À ces températures la transformation de phase alumine $\gamma \rightarrow \theta$ n'a pas encore eu lieu. Lors des recuits plus ou moins longs dans une atmosphère non oxydante, il a été rapporté que parfois l'intensité de l'émission augmentait alors qu'il n'y a pas de transformation de phase [158, 211]. Ce phénomène proviendrait d'une diminution du désordre à l'intérieur du système cristallin sans transformation de phase. Les recuits effectués sous atmosphères pouvant apporter de l'oxygène permettraient de confirmer la présence de lacunes en oxygène dans la structure et de vérifier un éventuel déplacement vers les plus hautes énergies comme cela a parfois été observé.

Dans le but d'étudier les mécanismes liés à l'émission dans le rouge, il est nécessaire d'élaborer une poudre d'alumine δ^* encore plus pure que celle obtenue (71 % d'alumine δ^*) en pulvérisant l'aluminium avec une puissance d'arc faible (inférieur à 1560 W) dans une atmosphère contenant une forte proportion d'oxygène. La poudre collectée devrait alors être plus riche en particules sphériques d'alumine δ^* . A partir de cette poudre, l'étude de la photoluminescence, de l'absorption optique, d'excitation, de recuits pourrait éclaircir l'origine de cette bande de luminescence et ainsi de proposer une première hypothèse de mécanisme.

2. Poudres d'oxyde de gallium

2.1. Propriétés de luminescence de l'oxyde de gallium

Les différentes études réalisées sur les propriétés de luminescence de l'oxyde de gallium peuvent être résumées comme suit. L'oxyde de gallium présente trois zones privilégiées de luminescence qu'il soit sous forme nanostructurée ou non : dans l'ultraviolet (330-375 nm), dans le bleu (410-450 nm) et dans le vert (475-500 nm). Les bandes de luminescence bleues et vertes dépendent des conditions d'élaboration alors que la bande ultraviolette est indépendante de l'histoire de l'échantillon. Cette dernière est attribuée à une recombinaison d'excitons dans les niveaux accepteurs d'électrons^[15-18].

L'émission de lumière dans le bleu est souvent assimilée à des défauts de structure. Elle proviendrait d'une recombinaison tunnel d'un électron d'un niveau donneur (lacune en oxygène V_O) avec un trou d'un niveau accepteur (lacune de gallium V_{Ga} ou lacune d'une paire chargée de lacune gallium et oxygène $(V_{Ga}, V_O)'$)^[15-16, 18]. Cette bande bleue est aussi observée dans le cas d'impuretés (Zn^{4+} , Si^{4+})^[17].

L'émission verte est principalement observée lorsque l'oxyde de gallium est dopé (Be, Ge, Sn)^[17]. Pourtant D. P. Yu et al.^[18] et E. G. Vllora et al.^[16] font la remarque que selon les conditions d'élaboration, la luminescence de l'oxyde de gallium peut être soit située dans le vert soit localisée dans le bleu. Plus le milieu d'élaboration est réducteur, plus la luminescence de l'oxyde de gallium est bleue, voire ultraviolette dans certains cas. Inversement, plus le milieu est oxydant, plus la luminescence est intense et déplacée vers le vert.

2.2. Photoluminescence et cathodoluminescence des poudres d'oxyde de gallium

Quelles que soient les conditions d'élaboration, les spectres de photoluminescence sont similaires à celui présenté figure 5.9. La figure 5.9 correspond au spectre obtenu à partir de la poudre collectée sur le filtre lors de l'élaboration sous azote et 10 % d'oxygène. La poudre est composée de particules et de nanofils d'oxyde de gallium.

Deux bandes de luminescence peuvent être distinguées. La première, la plus intense, est située dans le vert, présentant un maximum en 540 nm. Une deuxième bande peut être définie aux alentours de 430 nm.

Les pics marqués d'une étoile correspondent aux raies plasma de la lampe de mercure servant de source excitatrice. Ils sont particulièrement visibles car le signal obtenu est faible, jusqu'à 100 fois moins que celui obtenu avec la poudre d'oxyde d'aluminium élaborée dans les mêmes conditions. Les poudres d'oxyde de gallium luminescent peu dans le visible.

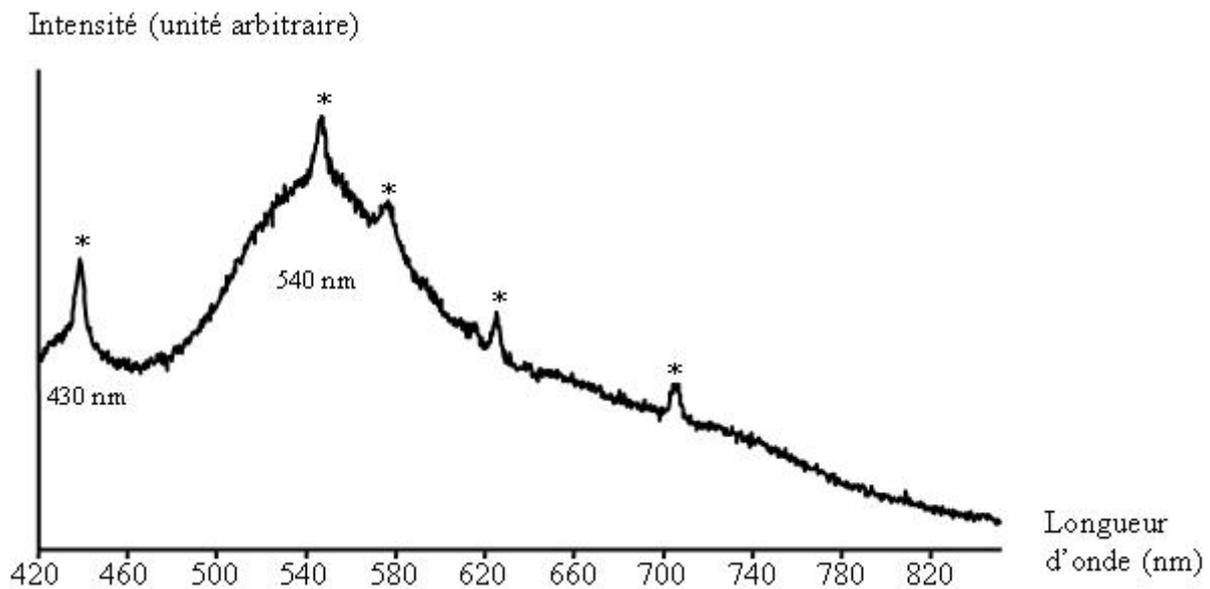


Fig. 5.9 : Spectre de photoluminescence obtenu pour la poudre d'oxyde de gallium élaborée sous mélange azote et 10 % d'oxygène. Les pics marqués d'une étoile proviennent des raies de plasma de la source excitatrice.

La figure 5.10 présente les spectres typiquement obtenus par cathodoluminescence pour les nanofils et les particules d'oxyde de gallium. Ils ont été pris à partir d'échantillons provenant de la poudre prélevée à la surface du « volcan ».

L'émission de luminescence des nanofils et particules d'oxyde de gallium se situe principalement dans l'ultraviolet contrairement aux poudres d'alumines qui présentent une forte luminescence aussi dans le visible.

Les propriétés de luminescence ne proviennent pas d'une morphologie unidirectionnelle ou tridimensionnelle mais de la nature du matériau les constituant, l'oxyde de gallium. Cependant, quelques différences dans le profil des bandes de luminescence sont observables. Les bandes de luminescence présentent dans les deux cas un profil complexe avec plusieurs contributions vraisemblables. On peut distinguer deux contributions pour les nanofils, l'une centrée en 345 nm et la deuxième en 380 nm. La bande d'émission des particules possède, en plus de ces deux contributions, un épaulement autour de 290 nm et un pic de faible intensité localisée vers 255 nm. Ce dernier peut correspondre aux transitions entre les bandes de valence et de conduction, le gap de l'oxyde de gallium étant de 4,8 eV soit 258,3 nm.

L'émission dans l'ultraviolet étant beaucoup plus intense que celle observée en photoluminescence dans le visible. Aucun signal n'est visible aux alentours de 540 nm. Le pic observé à 430 nm en photoluminescence correspond vraisemblablement au même type de transition radiative que l'émission ultraviolette située à 380 nm, le signal ayant été coupé par le dispositif de mesure de photoluminescence.

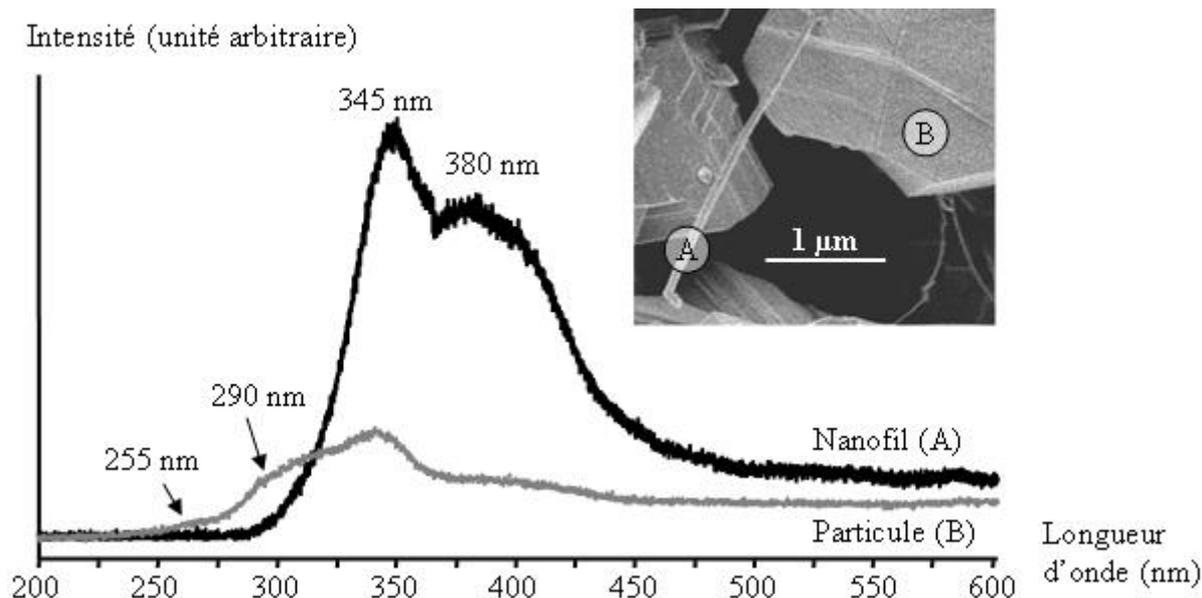


Fig.5.10 : Spectres de cathodoluminescence d'un nanofil (noté A) et d'une particule (notée B) d'oxyde de gallium.

Les mécanismes d'émission ne peuvent pas être clairement définis. Cependant il est vraisemblable que les propriétés de luminescence des poudres d'oxyde de gallium produites par arc électrique proviennent de la présence de défauts de structure, lacunes en oxygène, en gallium ou d'un ensemble de lacunes en oxygène et en gallium. Ces défauts induiraient alors des niveaux d'énergie localisés à l'intérieur du gap du matériau ce qui, lorsqu'on les excite, produirait des transitions radiatives dans les domaines ultraviolet et visible.

2.3. Perspectives

Peu d'études ont été réalisées sur les propriétés de luminescence des oxydes de gallium. Trois domaines d'émission sont classiquement observés, ultraviolet, bleu et vert. Les mécanismes d'émission proposés se résument à supposer l'existence de lacunes en oxygène, de gallium ou d'un ensemble de lacunes en gallium et oxygène, les transitions se faisant entre ces niveaux de défauts.

A notre connaissance, aucune étude d'absorption optique n'a été publiée. La détermination des bandes d'absorption et des mesures d'excitation permettraient d'estimer quelle longueur d'onde d'excitation favorise quelle bande d'émission. Il a été souvent rapporté que les conditions de croissance de l'oxyde de gallium influence le domaine de luminescence. Lorsque le milieu d'élaboration est oxydant, les bandes d'émission semblent être localisées plutôt dans le vert, alors que lorsque le milieu d'élaboration est réducteur, la luminescence est plutôt bleue voire ultraviolette. Cependant nous n'avons pas trouvé de rapport le mettant en évidence. Une conséquence logique serait d'élaborer nos poudres d'oxyde de gallium sous différentes atmosphères, plus ou moins riches en oxygène, pour voir si les conditions d'élaboration influencent effectivement le domaine de luminescence.

Des traitements thermiques sous différentes atmosphères (oxydantes ou non) pourraient apporter des informations sur l'influence du désordre structural sur les propriétés de luminescence de l'oxyde de gallium. De plus, lorsque le recuit est effectué dans un milieu pouvant apporter de l'oxygène, il devrait être possible de voir si effectivement des lacunes en oxygène entrent en jeu dans les mécanismes de luminescence et de déterminer la ou les contributions liées à ce type de lacunes.

Conclusion

Conclusion

Des nanofils d'oxyde d'aluminium et de gallium ont été obtenus par pulvérisation réactive d'un lingot d'aluminium ou de gallium par un arc électrique dans une atmosphère contenant une faible proportion d'oxygène (moins de 5%). Les nanofils poussent à la surface d'un « volcan » composés de particules d'oxyde et de nitrure cimenté par le métal qui s'infiltré.

Avec le gallium, la proportion de nanofils atteint environ 30 %. Ils sont constitués de la phase stable de l'oxyde de gallium, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Dans le cas de l'aluminium, la proportion de nanofils peut atteindre 20 %. Deux types de nanofils sont observés : des nanofils dits « coniques » à cause de leurs diamètres variables le long du fil et des nanofils « longs » pouvant atteindre des longueurs de plusieurs micromètres de long. L'analyse microstructurale a montré que chaque morphologie était reliée à une phase alumine métastable particulière. Les nanofils « coniques » sont composés d'une forme alumine métastable tétraédrique, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les nanofils « longs » d'une phase alumine métastable orthorhombique, $\delta^*\text{-Al}_2\text{O}_3$. Il a été montré que la formation des phases alumines constituant les fils dépend de l'endroit où les nanofils ont poussé à la surface du « volcan ». L'alumine δ^* se formant à plus haute température que l'alumine γ , les nanofils « longs » sont essentiellement observés près de la colonne d'arc, à l'endroit où la température est élevée. En s'éloignant de la colonne d'arc, il se forme les nanofils « coniques » d'alumine γ . La phase d'alumine δ^* n'a été synthétisée qu'une fois auparavant par recuit thermique d'un film d'alumine γ élaboré par projection plasma^[44]. Ici elle est produite pour la première fois directement par oxydation de l'aluminium sous forme de nanofils et de particules sphériques. Lorsqu'elle est sous forme de particules, elle présente une surstructure provenant probablement d'un arrangement de défauts. L'étude de la stabilité des phases d'alumines γ et δ^* a montré que la phase δ^* n'est pas une phase intermédiaire lors de la transformation de phase des alumines γ présentes dans les poudres.

Un mécanisme de croissance de type vapeur-solide (V-S) est proposé pour la croissance des fils. En contrôlant la diffusion en phase vapeur, il est possible de favoriser la croissance colonnaire tout en limitant la création de germes. L'arc permet de former des vapeurs d'oxyde. Une partie de ces vapeurs se dépose sur des germes d'oxydes préalablement formés à la surface du « volcan ». Ces germes proviennent des petites particules formées à proximité de l'arc qui se déposent à la surface du « volcan » et des particules directement formées au niveau du « volcan » par oxydation directe du métal liquide. Le diamètre de fils est lié aux dimensions du germe. Ce mécanisme permet d'expliquer la croissance de nanofils d'oxyde de gallium et de nanofils composés de différentes alumines métastables.

L'étude de propriétés optiques de luminescence a montré que les poudres luminescent. Les poudres d'oxyde de gallium présentent une forte luminescence dans l'ultraviolet. Les mécanismes d'émission ultraviolette sont reliés à des transitions radiatives provenant de défauts de structure (lacune en oxygène, lacune en gallium ou d'une paire chargée de lacunes gallium et oxygène).

Dans le cas des poudres d'oxyde d'aluminium, trois bandes de luminescence ont été observées : la première dans l'ultraviolet, une deuxième dans le bleu et la dernière dans le rouge. Les deux premières, ultraviolette et bleu, proviennent de la présence de lacunes à

l'intérieur de la structure des alumines. Nous avons mis en évidence que la bande de luminescence rouge est directement liée aux particules d'alumine δ^* , les nanofils d'alumine δ^* ne présentant pas de bande d'émission rouge. Aucune étude sur les propriétés de cette phase alumine particulière n'ayant été réalisée auparavant, le mécanisme d'émission reste encore à étudier.

L'arc électrique est une technique versatile pour l'élaboration de nanofils. Cependant les produits obtenus sont rarement purs. Si de nombreux nanofils peuvent être produits, la présence de nombreuses particules de phases et morphologies diverses limite l'étude des propriétés des fils. Lors de l'étude du mécanisme de croissance des fils et des phases, nous avons montré qu'il y avait un lien entre la nature des phases et les conditions de croissance de ces phases. A plus haute température, il se formera la phase δ^* alors que l'alumine γ se formera à plus basse température. Nous avons d'autre part remarqué que la condition nécessaire pour l'obtention de nanofils était liée à la maîtrise de la concentration locale en vapeur d'oxyde et à la présence de germes isolés. Il devrait être alors possible de faire croître des nanofils d'alumines γ et δ^* par une méthode CVD en contrôlant les conditions de croissance (température du substrat entre 600 et 1200 °C, densité de germe, concentration en vapeur d'oxyde). L'utilisation d'une méthode CVD devrait permettre aussi de déterminer s'il est possible d'obtenir directement la phase alumine δ^* par des méthodes ne faisant pas intervenir un plasma et en cas de succès de pouvoir étudier ses propriétés optiques. Cette étude devra être confrontée avec celle des particules sphériques d'alumine δ^* produites par arc électrique qui présente parfois une surstructure.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. J.L. Gole, C.Burda, Z.L. Wang and M. White., *J. Phys. Chem. Solids.*, 2005, 66, p546-550
2. M.J. Pitkethly, *Nanodotay*, 2004 december, p20-29
3. L. Fu, L. Cao, Y. Liu and D. Zhu., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004, 111, p133-157
4. C. Jianrong, M. Yuqing, H. Nongyue, W. Xiaohua, *Biotechnol. Adv.*, 2004, 22, p505-518
5. Y.W. Jun, J.W. Seo, S.J. Oh and J. Cheon, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 246, p1766-1775
6. C.M. Lieber, *Solid State Commun.*, 1998, 107, p607-616
7. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, *Adv. Mater.*, 2003, 15, p353-389
8. H. Zeng, L. Zhu, G. Hao and R. Sheng, *Carbon*, 1998, 36, p259-261
9. A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy , G. Hug and H. Pascard, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76, p929-931
10. T. Seeger, P. Kohler-Redlich, and M. Rühle, *Adv. Mater.*, 2000, 12, p279-282
11. Y. Aoki, N.T. My, S. Yamamoto and H. Naramoto, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 1996, 114, p276-280
12. S.P. Jamison and G.F. Imbusch, *J. Lumin.*, 1997, 75, p143-147
13. J.C. McCallum and L.D. Morpeth, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 1999, 148, p726-729
14. J. Garcia-Guinea, J. Rubio, V. Correcher and F.J. Valle-Fuente, *Radiation Measurements*, 2001, 33, p653-658
15. P Guha, S. Chakrabarti and S. Chaudhuri, *Physica E*, 2004, 23, p81-85
16. E.G. Villora, T. Atou, T. Sekiguchi, T. Sugawara, M. Kikuchi and T. Fukuda, *Solid State Commun.*, 2001, 120, p455-458
17. L. Binet and D. Gourrier, *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, 59, p1241-1249
18. D.P. Yu, J.L. Bubendorff, J.F. Zhou and M. Troyon., *Solid State Commun.*, 2002, 124, p417-421
19. Y. Yin, B. Gates and Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2000, 12, p1426-1430
20. M.J.Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li and W.Z. Zhen, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 363, p123-128
21. K.B. Lee, S.M. Lee and J. Cheon, *Adv. Mater.*, 2001, 13, p517-520

22. M. Zhang, Y. Bando, K. Wada and K. Kurashima, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, 18, p1911-1913
23. J. Jorritsma, M.A.M. Gijs, J.M. Kerkhof and J.G.H. Stienen, *Nanotechnology*, 1996, 7, p263-265
24. B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath and C.N.R.Rao, *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, p2115-2119
25. W. Han, S. Fan, Q. Li and Y. Hu, *Science*, 1997, 277, p1287-1289
26. R. He, M. Law, R. Fan, F. Kim and P. Yang, *Nanolett.*, 2002, 2, p1109-1112
27. Y. Yin, Y. Lu, Y. Sun and Y. Xia., *Nanolett.*, 2002, 2, p427-430
28. Y. Wu, B. Messer and P. Yang, *Adv. Mater.*, 2001, 13, p1487-1489
29. M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, p6961-6971
30. S. Fan, J. Cao, H. Dang, Q. Gu and J. Zhao, *Mater. Sci. Eng. C*, 2001, 15, p295-297
31. A. M. Morales and C.M. Lieber, *Science*, 1998, 279, p209-211
32. Y. Wu and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, p3162-3166
33. J.D. Holmes, K.P. Johnston, R.C. Doty and B.A. Korgel, *Science*, 2000, 287, p1471-1473
34. H.F. Yan, Y.J. Xing, Q.L. Hang D.P. Yu, Y.P. Wang, J. Xu, Z.H. Xi and S.Q. Feng, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 323, p224-228
35. X.S. Peng, Y.W. Wang, J. Zhang, X.F. Wang, L.X. Zhao, G.W. Meng and L.D. Zhang, *Appl. Phys. A*, 2002, 74, p437-439
36. Z.Q. Qui, Y.W. Du, H. Tang and J.C. Walker, *J. Appl. Phys.*, 1988, 63, p4100-4104
37. C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, *J. Appl. Phys.*, 1976, 47, p2200-2219
38. Levin and D. Brandon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81, p1995-2012
39. F. Mathieu, thèse de doctorat d'état, 1990, Université Paul Sabatier, Toulouse
40. G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, B.A. Hunter, R.D. Hart, J.V. Hanna and L.T. Byrne, *Phys. Rev. B*, 2003, 68, p1-11
41. R.S. Zhou and R.L. Snyder, *Acta Crys.*, 1991, B47, p617-630
42. Levin, L.A. Bendersky, D.G. Brandon and M. Rühle, *Acta Mater.*, 1997, 45, p3659-3669
43. E.J.W. Verwey, *Z. Kristallogr., Kristallphys., Kristallchem.*, 1935, 91, p317-320
44. D. Fargeot, D. Mercurio and A. Dauger, *Mater. Chem. Phys.*, 1990, 24, p299-314

45. P.V. Ananthapadmanadhan, K.P. Sreekumar, N. Venkatramani, P.K Sinha and P.R. Taylor, *J. Alloys Compd.*, 1996, 244, p70-74
46. P. Madhu Kumar, C. Balasubramanian, N.D. Sali, S.V. Bhoraskar, V.K. Rohatgi and S. Badrinarayanan, *Mater. Sci. Eng. B*, 1999, 63, p215-227
47. Y. Sakka, H. Okuyama, T.Uchikoshi and S. Ohno, *Nanostruct. Mater.*, 1995, 5, p577-588
48. H. Li, H. Yang, G. Zou and S. Yu, *Adv. Mater.*, 1997, 9, p156-159
49. A. Inoue, K. Nosaki, B.G. Kim, T. Yamaguchi and T. Masumoto., *J. Mater. Sci.*, 1993, 28, p4398-4404
50. A. Inoue, B.G. Kim, K. Nosaki, T. Yamaguchi and T. Masumoto *J. Appl. Phys.*, 1992, 71, p4025-4029
51. H.Ageorges, C. Kun, S. Megy, E. Meillot, A. Sanon and J.M. Baronnet, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1991, 8, p243-250
52. H. Ageorges, Thèse de doctorat,1992, Université Paul Sabatier, Toulouse
53. V. Valcarcel, A. Souto and F. guitian, *Adv. Mater*, 1998, 10, p138-140
54. C.C. Tang, S.S. Fan, P. Li, M. Lamy de la Chapelle and H.Y. Dang, *J Cryst. Growth*, 2001, 224, p117-121
55. J. Zhou, S.Z. Deng, J. Chen, J.C. She and N.S. Xu, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 365, p505-508
56. Z.L. Xiao, C.Y. Han, U. Welp, H.H. Wang, W.K. Kwok, G.A. Willing, J.M. Hiller, R.E. Cook, D.J. Miller and G.W. Crabtree, *Nanolett.*, 2002, 2, p1293-1297
57. Z. Yuan, H. Huang and S. Fan, *Adv. Mater.*, 2002, 14, p303-306
58. Y. Zhang, J. Lui R. He, Q. Zhang, X. Zhand and J. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 360, p579-584
59. Q. Zhao, X. Xu, H. Zhang, Y. Chen, J. Xu and D. Yu, *Appl. Phys. A*, 2004, 79, p1721-1724
60. P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, tome VI, Masson et cie Editeur,Paris, 1961, p 669
61. S. Geller, *J. Chem. Phys.*, 1960, 33, p676-684
62. C.C. Tang, S.S. Fan, M. Lamy de la Chapelle and P.Pi, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 333, p12-15
63. J. Zhang and F. Jiang, *Chem. Phys.*, 2003,289, p243-249
64. D.P. Yu, J.L. Bubendorff, J.F. Zhou and M. Troyon., *Solid State Commun.*, 2002, 124, p417-421

65. H.J. Chun, Y.S. Choi, S.Y. Bae, H.W. Seo, S.J. Hong, J. Park and H. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, p9042-9046
66. L. Dai, L.P. You, X.F. Duan, W.C. Lian and G.G. Qin, *J. Crystal Growth*, 2004, 267, p538-542
67. Z.X. Yang, F. Zhu, Y.J. Wu, W. Zhou and Y.F. Zhang, *Physica E*, 2005, 27, p35-354
68. X.C. Wu, W.H. Song, W.D. Huang, M.H. Pu, B. Zhao, Y.P. Sun and J.J. Du, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 328, p5-9
69. H.Z. Zhang, Y.C. Kong, Y.Z. Wang, X. Du, Z.G. Bai, J.J. Wang, D.P. Yu, Y. Ding, Q.L. Hang and S.Q. Feng, *Solid State Comm.*, 1999, 109, p677-682
70. Y. Wang, J. Xu, R.M. Wang and D.P. Yu, *Micron*, 2004, 35, p447-453
71. Y.C. Choi, W.S. Kim, Y.S. Park, S.M. Lee, D.J. Bae, Y.H. Lee, G.S. Park, W.B. Choi, N.S. Lee and J.M. Kim et al., *Adv. Mater.*, 2000, 12, p746-750
72. G.S. Park, W.B. Choi, J.M. Kim, Y.C. Choi, Y.H. Lee and C.B. Lim, *J. Crystal Growth*, 2000, 220, p494-500
73. W.Q. Han, P. Kohler-Redlich, F. Ernst and M. Rühle, *Solid State Communications*, 2000, 115, p527-529
74. H.D. Li, H.B. Yang, G.T. Zou, S. Yu, J.S. lu, S.C. Qu and Y. Wu, *J. Crystal Growth*, 1997, 171, p307-310, S. Yu, H. Li, H. Yang, D. Li, H. Sun and G. Zou., *Materials Metters*, 1996, 26, p77-80
75. H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 1969, 2, p65-71
76. R.A. Young, *The Rietveld Method*, chap 1, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993
77. R.J. Hill and R.X. Fischer, *J. Appl. Cryst.*, 1990, 23, p462-468
78. R.J. Hill and C.J. Howard, *J. Appl. Cryst.*, 1987, 20, p467-474
79. H. Toraya and S. Tsusaka, *J. Appl. Cryst.*, 1995, 28, p392-399
80. H. Lui and C. Kuo, *Mater. Lett.*, 1996, 26, p171-175
81. L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër and P.Scardi, *J. Appl. Cryst.*, 1999, 32, p36-50
82. R.J. Hill, *The Rietveld Method*, chap 5, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993
83. R.S. Zhou and R.L. Snyder, *Acta Cryst.*, 1991, B47, p617-630
84. N. Kristianpoller, A. Rehavi, A. Shmilevic, D. Weiss and R. Chen, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 1998, 141, p343-346

85. A.I. Syurdo, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, F.F Sharafutdinov and E.I. Zinin, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 1998, 405, p408-411
86. A.I. Syurdo, V.S. Kortov and V.A. Pustovarov, Radiation Measurements, 2001, 33, p587-591
87. Z.Q. Yu, C. Li and N. Zhang, J. Lumin., 2002, 99, p29-34
88. C.M. Mo, L. Zhang and Z. Yuan, NanoStruct. Mater., 1995, 5, p95-99
89. A. Ortiz, J.C. Alonso, V. Pankov and D. Albarran, Journal of Luminescence, 1999, 81, p45-51
90. M. Ghamnia, C. Jardin and M. Bouslama, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 2003, 133, p55-63
91. X.S. Peng, L.D. Zhang, G.W. Meng, X.F. Wang, Y.W. Wang, C.Z. Wang and G.S. Wu, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, p11163-11167
92. Y. Du, W.L. Cai, C.M. Mo, J. Chen, L.D. Zhang and X.G. Zhu, Appl. Phys. Lett, 1999, 74, p2951-2953

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Sylvie BEGIN, Professeur, IPCMS, Université de Strasbourg, Strasbourg

Monsieur Christophe LAURENT, Professeur, CIRIMAT, Université Paul Sabatier, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame ARNOULT Claire

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Croissance de nanofilaments d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de gallium dans un arc
électrique. Etude microstructurale et propriétés optiques"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 10 octobre 2005

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

Croissance de nanofilaments d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de gallium dans un arc électrique. Etude microstructurale et propriétés optiques.

Des nanofils d'alumines et d'oxyde de gallium ont été synthétisés par oxydation ménagée de métal liquide dans un arc électrique. Les poudres obtenues sont composées de plusieurs morphologies de nanofils et de nanoparticules, et de plusieurs phases. L'analyse microstructurale réalisée par diffraction des rayons X, MEB, MET et spectroscopies associées a permis de relier chaque morphologie à la phase la constituant. L'analyse de la stabilité des différentes phases d'alumines précise les conditions thermiques de la formation de nanofils. Un mécanisme de croissance de type Vapeur-Solide est proposé à partir de l'étude du procédé. Les propriétés de photoluminescence et cathodoluminescence des poudres d'alumine et d'oxyde de gallium ont été étudiées. Les bandes d'émission proviennent principalement de défauts de structures (lacunes). Une bande de luminescence originale a été identifiée dans le rouge lorsque les poudres contenaient une alumine métastable rare.

Growth of alumina and gallium oxide nanowires in an electric arc. Microstructural study and optical properties.

Nanowires of aluminas and gallium oxide were synthesized by controlled oxidation of molten metal in an electric arc. The obtained powders are constituted of several morphologies of nanowires and nanoparticules, and several phases. The microstructural analysis carried out by diffraction of x-rays, SEM, TEM and associated spectroscopies enable to connect each morphology to the phase constituting it. The analysis of the stability of the different phases of alumina made it possible to specify the thermal conditions of the nanowires formation. A vapour-solid mechanism of growth is proposed starting from the study of the process. The photoluminescence and cathodoluminescence properties of gallium oxide and alumina powders were studied. The emission bands come mainly from structural defects (vacancies). An original band of luminescence was identified in the red for the alumina powders that contained a rare metastable phase.

Mots-clés : nanofils, alumines métastables, oxyde de gallium, arc électrique, mécanisme de croissance, photoluminescence, cathodoluminescence

Discipline : Sciences et Ingénierie des Matériaux

Laboratoire de Physique des Matériaux (UMR CNRS-INPL-UHP 7556)
Ecole des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, 54042 Nancy cedex