

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
INORGANIQUE



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCES
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

**SYNTHESE DE NANOSTRUCTURES D'OXYDE DE
RUTHENIUM PAR PLASMA MICRO-ONDES EN POST-
DECHARGE A LA
PRESSION ATMOSPHERIQUE**

Par :

Duclair KUETE SAA

Sous la direction
Thomas GRIES
Chargé de recherche

Année Académique
2014-2015





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 de Yaoundé I. 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 : biblio.centrale.uyi@gmail.com

WARNING

This document is the fruit of an intense hard work defended and accepted before a jury and made available to the entire University of Yaounde I community. All intellectual property rights are reserved to the author. This implies proper citation and referencing when using this document.

On the other hand, any unlawful act, plagiarism, unauthorized duplication will lead to Penal pursuits.

Contact: biblio.centrale.uyi@gmail.com

*Puisqu'on ne peut être universel et savoir tout ce qu'on
peut savoir sur tout, il faut savoir un peu de tout.
Car il est bien plus beau de savoir quelque chose de tout
que de savoir tout d'une chose ;
Cette universalité est la plus belle.*

Blaise Pascal, Pensées

Remerciements

Ce travail a été réalisé entre l'Institut Jean Lamour (IJL) de l'Université de Lorraine et le Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquées (LCPA²) de l'Université de Yaoundé 1 grâce au soutien financier du Gouvernement Français par l'intermédiaire de son ambassade au Cameroun. Je tiens à leur exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je tiens d'abord à rendre grâce à Dieu pour l'esprit de courage, de force et de persévérance qu'il m'a donnés pour pouvoir parachever ces longues années d'études.

J'exprime ma profonde gratitude à M. Thierry BELMONTE, Directeur de Recherche CNRS, pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et pour avoir accepté de codiriger ce travail de thèse. Et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée. Ses qualités scientifiques, sa disponibilité permanente et son soutien ponctuel et inconditionné m'ont permis de mener à bien ce travail. Vivement « MERCI »

Je tiens à remercier spécialement M. Samuel LAMINSI, Professeur à l'Université de Yaoundé I (Cameroun), qui a conduit mes premiers pas dans la recherche d'abord en dirigeant mon mémoire de Master avant de s'engager dans la lourde responsabilité de codiriger cette thèse. Son sens très élevé de discernement, ses multiples conseils et son grand sens de management m'ont permis de grandir tant sur le plan scientifique que social. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je tiens également à remercier M. Thomas GRIES, Chargé de Recherche CNRS, qui a bien voulu s'associer à Thierry Belmonte et Samuel Laminsi pour codiriger cette thèse. Son franc-parler, son enthousiasme sans faille, ses idées, ses critiques, ses remarques toujours pertinentes et ses vastes connaissances m'ont été particulièrement précieux. Je ne vous en remercierai jamais assez.

Je remercie particulièrement Rodrigo Perito Cardoso dont l'apport scientifique a été un atout majeur pour les premiers résultats de ce travail. Ça a été un réel plaisir de travailler avec toi.

Mes remerciements sont adressés aux membres du jury pour avoir accepté de prendre du temps afin d'évaluer ce travail. Je remercie M. Jean-François Pierson pour avoir accepté

d'assurer la présidence de ce jury, Mme Angélique Bousquet et M. Patrice Raynaud pour leur travail de rapporteur ainsi que M. Daniel Njopwouo et M. Charles Péguy Nanseu-Njiki pour celui d'examineur de cette thèse.

Je remercie tous les enseignants du département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé 1 et ceux de l'Ecole Normale Supérieure (ENS) pour leur contribution à ma formation. Je pense tout d'abord au Chef de département de Chimie Inorganique le Professeur Joseph Ketcha Mbadcam pour sa rigueur sans laquelle je n'aurais sans doute pas pu travailler dans un environnement discipliné pendant mes séjours à Yaoundé. Je remercie spécialement les Professeurs, Paul Ghogomu Mingo, Emmanuel Ngameni, Justin Nenwa et John Lambi, les Docteurs Jean Aimé Mbey, Georges Kamgang, Elie Acayanka et Hervé Tchakouté, pour leurs enseignements et leurs conseils.

Mes remerciements vont également à l'endroit des autres chercheurs du Laboratoire de Chimie Minérale qui pour la plupart ont déjà soutenu leur travaux de thèse. Il s'agit notamment de : Dr. Antoine Tiya, Dr. Charles Tchoumkwe, Dr. Serge Djepang, Dr. Iyassou Djakaou, Dr. Serge Nzali, Dr. Patrick Mountapbeme, Dr. Sadou Dhalatou, Georges Noupeyi, Moïse Fouodjou, Moussak Hilaire, pour l'ambiance conviviale au Laboratoire, sans oublier les autres doctorants ainsi que les cadets qui préparent leurs travaux de Master.

J'exprime ma gratitude à tous les personnels de l'Institut Jean Lamour (IJL_parc de saurupt) qui par leur sympathie et leur présence m'ont permis, à chaque séjour, de ne jamais me sentir seul durant les moments passés à Nancy;

Je pense à Francis Kosior pour son aide pour les calculs numériques et la résolution des divers problèmes informatiques.

Je remercie tous les membres du centre de compétences en microscopie : Mme Sylvie Migot-Choux, M. Jaafar Ghanbaja, Mme Christine Gendarme. Les multiples discussions scientifiques que j'ai eues avec vous m'ont beaucoup enseigné. Je voudrai également remercier M. Pascal Boulet pour les mesures de DRX et M. Denis Mangin pour les mesures SIMS.

Je tiens aussi à remercier tous les membres de l'équipe 201 notamment M. Gérard Henrion, M. Thierry Czerwiec, M. Cédric Noël, M. Gregory Marcos, M. Julien Martin. Vous m'avez marqué par votre « grand » esprit d'équipe tant sur le plan scientifique que social. Je vous serais à jamais reconnaissant.

Merci au bureau 60 A et ses divers occupants occasionnels ou à plein temps. Dans ce bureau cosmopolite je pense à ceux que j'ai eu l'occasion de rencontrer et qui ont déjà soutenu leur travaux de thèse il s'agit de : Ahmad Hamdan, Alexis Boileau, Ayman Altaweel, Alex Nominé. Je pense également aux collègues qui avancent à grand pas : Magamou Gueye, Aurore Andrieux, Abdallah Imam, Walter Dal'maz...Je n'oublierais pas les voisins du sous-sol : Alan Corvisier, Manuel Tresse...etc.

J'exprime ma sympathie envers quelques personnes avec qui on a passé de moments chaleureux en France : M. Patrice Kenfack, M. Jean -Bosco Saha, M. Jean Aime Mbey, le père Jean de Dieu Ndjee, M. Gerard Fefa, M. Sandotin Coulibaly, M. Jacques Mache, M. Bolivard Voufack, les groupes chrétiens des paroisses notre Dame de Lourdes et Sainte Bernadette et notamment: Henry Michel, Françoise Michel, Bernard Cantus, Marie Odette Cantus.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont fait aimer la science et apporté la curiosité scientifique indispensable à un travail de recherche.

Je termine en remerciant mes amis et ma famille sans qui rien ne serait possible.

Merci à tous.

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre 1 : Etude bibliographique</i>	7
<i>I. Le ruthénium et ses oxydes</i>	7
I.1. L'élément ruthénium	7
I.2. Les principaux oxydes du ruthénium	9
I.2.1. Le monoxyde de ruthénium : RuO	9
I.2.2. Le dioxyde de ruthénium : RuO₂	9
I.2.3. Le trioxyde de ruthénium : RuO₃	9
I.2.4. Le tétroxyde de ruthénium : RuO₄	9
I.3. Le système ruthénium-oxygène	10
I.4. Propriétés physico-chimiques du dioxyde de ruthénium massif et nanostructuré	12
I.4.1. Les propriétés catalytiques de RuO₂	13
<i>a. Structure d'une surface de RuO₂</i>	13
<i>b. Mécanisme d'oxydation de CO par RuO₂</i>	15
I.4.2. Les propriétés électriques de RuO₂	16
I.4.3. Les propriétés supercapacitives de RuO₂	17
I.4.4. Les applications du dioxyde de ruthénium RuO₂	19
I.5. L'oxydation sèche du ruthénium	20
I.5.1. Oxydation thermique à l'air	20
I.5.2. Oxydation thermique par l'oxygène atomique (température ambiante) ou l'oxygène moléculaire (haute température)	21
<i>a. Oxydation de Ru(0001) à température ambiante par l'oxygène atomique : influence de la pression partielle d'oxygène</i>	22
<i>b. Oxydation de Ru(0001) à température élevée par l'oxygène moléculaire : influence de la pression partielle d'oxygène</i>	23
I.5.3. Oxydation du ruthénium à haute température (1073–2363 K)	27
I.6. Procédés de synthèse en phase gazeuse de nanostructures de RuO₂	28
I.6.1 Synthèse par CVD à la pression atmosphérique	28
I.6.2 Synthèse par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)	29
I.6.3. Synthèse par évaporation thermique	30

I.6.4. Synthèse par ablation laser pulsé (PLD)	31
I.6.5. la synthèse par pulvérisation réactive	32
I.7. Formation de nanostructures par oxydation plasma	33
I.7.1. L'oxydation plasma en nanoscience : historique.	33
I.7.2. Nanostructures élaborées par plasma	35
a. Nanostructures d'oxydes de ruthénium par plasma DBD	35
b. Nanostructures d'oxydes métalliques par microplasma atmosphérique	37
c. Croissance de nanostructures d'oxydes métalliques par plasma micro-ondes à pression atmosphérique assistée par (KCl, NaCl...)	38
d. Nanostructures d'oxydes par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique	40
I.8. Rôle connu des micro-post-décharges micro-ondes	43
I.8.1. Les post-décharges Ar-O ₂	45
I.8.2. Effets liés aux gradients de la micro-post-décharge	46
I.9. Conclusion	47
Références	48
<u>Chapitre 2 : Techniques expérimentales</u>	59
II.1. Introduction	59
II.2. Dispositif expérimental	59
II.2.1. Propriétés de la micro-post-décharge	61
a. Evolution de la forme de la micro-post-décharge	61
b. Température de la micro-post-décharge	62
II.3. Préparation des échantillons	67
II.3.1. Echantillons massifs	67
II.3.2. Films minces de ruthénium	69
a. Préparation des substrats	69
b. Dépôt par pulvérisation magnétron	69
c. Multicouche de ruthénium déposée sur silicium	72
II.4. Conditions expérimentales	75
II.5. Estimation de la température de surface	76
II.6. Techniques de caractérisation	79
II.6.1. Microscopie électronique à balayage ou MEB	79

II.6.2. Microscopie électronique en transmission ou MET	80
II.6.3. Diffraction des rayons X ou DRX	80
II.6.4. Spectrométrie de masse des ions secondaires ou SIMS	81
II.7. Conclusion	83
Références	84
<u>Chapitre 3 : Croissance des nanostructures de RuO₂ sur du ruthénium massif</u>	86
III.1. Introduction	86
III.2. Etude paramétrique	87
III.2.1. Evolution radiale de la morphologie	87
III.2.2. Effet du temps de traitement	90
III.2.3. Influence de la teneur en oxygène	91
III.2.4. Influence de la distance buse-échantillon	94
III.2.5. Influence de la taille du substrat	95
III.3. Composition et structure	97
III.3.1. Diffraction des rayons X	97
III.3.2. Analyses SIMS	98
III.4. Mécanismes de formation des nanostructures	99
III.4.1. Croissance des nanostructures en lamelles	99
III.4.2. Croissance des objets localisés en forme d'oursin	100
III.5. Conclusion	103
Références	104
<u>Chapitre 4: Synthèse assistée par plasmas de nanofils d'oxyde de ruthénium en présence de chlorures alcalins</u>	105
IV.1. Introduction	105
IV.2. Etude paramétrique	106
IV.2.1. Evolution radiale de la morphologie	106
IV.2.2. Influence de la concentration des différents sels.	112

IV.3. Diffraction des rayons X	116
IV.4. Structure cristalline des nanofils	119
IV.4.1. Nanofils obtenus en présence de KCl	119
a. Etude par microscopie électronique en transmission (MET)	119
b. Composition chimique élémentaire d'un nanofil	121
IV.4.2. Nanofils obtenus en présence de NaCl	123
a. Etude par microscopie électronique en transmission (MET)	123
b. Composition chimique élémentaire d'un nanofil	126
IV.4.3. Mesures complémentaires	128
IV.4.4. Bilan	131
IV.5. Etude du rôle de la vapeur d'eau	131
IV.6. Discussion	134
IV.6.1. Rôle de la porosité de NaCl ou KCl sur la croissance de nanofils	134
IV.6.2. Croissance des nanofils entre les grains de tailles importantes	139
IV.6.3. Croissance de nanofils sur des grains sans croissance sur la surface	141
IV.6.4. Géométrie des nanofils	142
IV.7. Mécanisme de croissance des nanofils	144
IV.8. Conclusion	156
Références	159
<u>Chapitre 5: Croissance de nanostructures de RuO₂ à partir de couches minces de ruthénium déposées sur divers substrats</u>	162
V.1. Introduction	162
V.2. Estimation de la température	163
V.3. Etude paramétrique	169
V.3.1. Evolution radiale de la morphologie des nanostructures obtenues sur la silice fondue.	170
V.3.2. Influence du temps de traitement	174
V.3.3. Influence de la teneur en oxygène	179
V.3.4. Influence de la distance buse-échantillon	182

V.3.5. Influence du débit du mélange gazeux _____	183
V.3.6. Influence du substrat _____	186
V.3.7. Etude de la transition zone d'évaporation - zone à microstructures _____	189
<i>V.4. Composition et évolution structurale</i> _____	191
V.4.1. Diffraction des rayons X _____	191
V.4.2. Analyses SIMS _____	192
<i>V.5. Structure cristalline des nanofils</i> _____	196
<i>V.6. Mécanismes de formation des nanostructures</i> _____	198
<i>V.7. Conclusion</i> _____	203
<i>Références</i> _____	204
<i><u>Conclusion générale</u></i> _____	205

Liste des abréviations

MGP	Métaux du Groupe de Platine
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
hcp	Hexagonal close-packed
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
RAM	Random Access Memory
PLD	Pulsed Laser Deposition
STM	Scanning Tunnelling Microscope
XPS	X-Ray photoelectron Spectroscopy
EUV	Extrême UltraViolet
SXRD	Surface X-ray Diffraction
CVD	Chemical Vapour Deposition
PVD	Physical Vapour Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
SLS	Solide-Liquide-Solide
SS	Solide-Solide
HMDSO	Hexamethyldisiloxane
TTIP	Titanium-Tetra-Isopropoxide
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
SIMS	Spectrométrie de Masses d'Ions Secondaires
SAED	Selected Area Electron Diffraction
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
MEM	Microscopies Electroniques et Microsondes
DRX	Diffraction des Rayons X
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
FFT	Fast Fourier Transform
TLK :	Terrace-Ledge-Kink
NCCM	Normal Centimètre Cube par Minute
ICDD	International Centre for Diffraction Data
AZ	Axe de Zone
DBD	Décharge à Barrière Diélectrique

Liste des tableaux

Tableau I.1	Caractéristiques du ruthénium élémentaire	7
Tableau I.2	Récapitulatif des espèces de Ru, en fonction de leur état d'oxydation	8
Tableau I.3	Conductivités de couches minces de RuO ₂ en fonction du mode d'élaboration et des conditions de dépôt	17
Tableau I.4	Enthalpies de formation et entropies standard des différents oxydes de ruthénium à 298 K.	28
Tableau I.5	Récapitulatif des procédés plasmas utilisés pour la synthèse de nanostructures.	35
Tableau II.1.a	Propriétés de Ru et RuO ₂ nécessaires pour simuler un transfert de chaleur dans les échantillons.	77
Tableau II.1.b	Comparaison entre les températures mesurées et simulées.	78
Tableau V.1	Propriétés de Ru et SiO ₂ nécessaires pour simuler un transfert de chaleur dans les échantillons.	165

Liste des figures

Figure I.1	(a) Pression de dissociation de RuO ₂ (s). (b) Pressions partielles de RuO ₃ et RuO ₄ au dessus de la phase RuO ₂ en fonction de la température [15]. Le pourcentage d'oxygène contenu dans l'air utile pour ces tracés est fixé à 21%.	11
Figure I.2	Représentation de la structure cristallographique de type rutile	12
Figure I.3	Différentes terminaisons des surfaces de structure rutile(110) :a) surface de RuO ₂ (110)- stœchiométrique comportant des atomes de Ru cinq , six fois coordonnés (Ru5-O-cor, Ru6-O-cor) et des atomes d'oxygène . b) surface de RuO ₂ (110)- , avec des atomes d'oxygène supplémentaires adsorbés par des atomes de Ru autrefois vacants (Ru6-O-incor). c) surface de RuO ₂ (110)-Ru sans atomes d'oxygène au sommet.	15
Figure I.4	Mécanisme de catalyse hétérogène : mécanisme de Mars-van Krevelen [36]	16
Figure I.5	Comparaison des valeurs de pseudo-capacité rapportées dans la littérature pour différents matériaux d'électrodes pour condensateurs électrochimiques [46]	
Figure I.6:	Images STM de Ru(0001) exposé à température ambiante à différentes concentrations d'oxygène atomique: a) Image STM agrandie de la monocouche d'oxygène chimisorbé (1 × 1)O sur Ru(0001) et ligne de balayage à P = 26,6×10 ⁻⁶ mbar de O. b) Image STM agrandie et ligne de balayage à P = 53,2×10 ⁻⁶ mbar de O. c) Image STM agrandie et ligne de balayage à P = 106,4 × 10 ⁻⁶ mbar de O. Paramètres du microscope à effet tunnel (STM): a) (U = 1,3 V ; I = 1,0 nA ; 200 nm × 200 nm), b) (U = 1,0 V ; I = 1,0 nA ; 200 nm×200 nm et 50 nm×50 nm), c) (U = 0,9 V ; I = 1,0 nA ; 200 nm×200 nm et 50 nm×50 nm) [75]	23
Figure I.7	a) Surface de Ru(0001) exposé pendant 1 h à P = 10 ⁻⁶ mbar de O ₂ , T = 680 K. b) Image agrandie de la zone en bleu : clusters de RuO ₂	24

localisés dans les marches multiples. c) Image de la zone renfermant des défauts appelés «step bunches » : les clusters sont bien visibles. d) Ru(0001) exposé pendant 5 h à $P = 10^{-6}$ mbar de O_2 , $T = 680$ K : on observe des îlots d'oxyde dans la « bunching region ». e) Image MEB : on voit de manière disparate des petits spots d'oxyde (taches noires) dans les « bunching regions ». Paramètres du STM : a) $U = 1,2$ V ; $I = 1,0$ nA ; $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$. b) $U = 0,8$ V ; $I = 1,0$ nA ; $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ [71]

Figure I.8 a) Surface de Ru(0001) exposée pendant 960 s à $P = 10^{-5}$ mbar de O_2 , $T = 680$ K. b) Zoom effectué dans la zone contenant des îlots d'oxyde et résolution atomique de la couche d'oxyde. c) ligne de balayage à travers un îlot d'oxyde avec une hauteur de 0,3 nm et une hauteur apparente de la première couche d'oxyde de 0,7 nm. La 2^e ligne de balayage passe par le sommet d'un cluster avec une hauteur de 1,5 nm au-dessus de la terrasse supérieure. Les paramètres du STM : a) $U = 1,1$ V ; $I = 1,0$ nA ; $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$. b) $U = 0,9$ V ; $I = 1,0$ nA ; $160 \text{ nm} \times 160 \text{ nm}$ [71] **25**

Figure I.9 Surface de Ru(0001) exposée pendant 960 s à $P = 10^{-5}$ mbar de O_2 , $T = 680$ K (a). Zoom effectué sur la zone contenant un cluster d'oxyde de forme arrondie (b) et ligne de balayage (c). Paramètres du STM : a) $U = 1,1$ V ; $I = 1,0$ nA ; $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$. b) $U = 0,9$ V ; $I = 1,0$ nA ; $60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$. c) $U = 0,9$ V ; $I = 1,0$ nA ; $60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ [71] **26**

Figure I.10 a) Surface de Ru(0001). Les trous sont dus à la pulvérisation cathodique d'ions argon et au recuit partiel à $T < 1100$ K. b) Surface de Ru(0001) exposé pendant 960 s à $P = 5 \times 10^{-5}$ mbar de O_2 , $T = 680$ K : la couche de RuO_2 est dense mais très rugueuse. Les structures en lamelles observées présentent trois domaines distincts. c) Les différents domaines observés sur la couche d'oxyde sont représentés par trois couleurs : bleu, rouge et jaune. Paramètres du STM : a) $U = 1,1$ V ; $I = 1,0$ nA ; $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$. b) $U = 1,2$ V ; $I = 1,0$ nA ; $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ [71] **27**

Figure I.11	RuO ₂ sur silicium obtenus à différents débits d'oxygène : a) He : 300 Nccm. b) He : 300 Nccm et O ₂ : 15 Nccm. c) He : 300 Nccm et O ₂ : 30 Nccm. d) He : 300 Nccm et O ₂ : 50 Nccm	29
Figure I.12	Nano-tiges de RuO ₂ sur (TaLiO ₃) (a), nano-tiges verticales et en forme de V de RuO ₂ sur TiO ₂ (b)	30
Figure I.13	a) Nanofils de RuO ₂ d'après [89], (b) nano-tiges de RuO ₂ d'après [90]	31
Figure I.14	Couches minces de RuO ₂ déposées sur silicium à 50% O ₂ puis recuites à : (a) 673 K et (b) 923 K	32
Figure I.15	(a) Nanofils d'oxyde de fer. (b) Nanoparois d'oxyde de fer. (c) Evolution de la température de synthèse donnant lieu à des nanofils ou à des nanoparois en fonction du temps. D'après Cvelbar et al. [95]	33
Figure I.16	Topographies 3D des flux microscopiques d'ions, champ de densité des adatoms et flux d'adatoms dans les zones de nanofils en cours de croissance. D'après Ostrikov et al. [97]	34
Figure I.17	Dispositif DBD utilisé pour la synthèse des nanostructures de RuO ₂ [102]	36
Figure I.18	Influence de la composition du gaz plasmagène et de la concentration de NaOH sur la morphologie de nanostructures de RuO ₂ : (a) Ar + H ₂ et NaOH 1M ; (b) Ar + H ₂ et NaOH 2M ; (c) Ar + O ₂ et NaOH 1M ; (d) Ar + O ₂ et NaOH 2M ; (e) Ar gaz et NaOH 1M ; (f) Ar et NaOH 2M [102]	36
Figure I.19	Représentation simplifiée du dispositif des microplasmas pour la synthèse des nanostructures d'oxydes métalliques [106]	38
Figure I.20	Images MEB en basse et haute résolution de nanofils de SnO ₂ (a, b) et ZnO (c, d). Nanostructures de ZnO de type tripode (e), nanobrosse (f), et nanopeigne (g). Spectres Raman des nanofils de SnO ₂ et ZnO (h)	39
Figure I.21	Photographie représentation simplifiée du dispositif des plasmas	40

	micro-ondes à la pression atmosphérique pour la synthèse des nanofils de et dioxyde de titane [107]	
Figure I.22	Exemples de nanostructures synthétisées par PECVD en post-décharge à la pression atmosphérique [99]	41
Figure I.23	Exemples de paquets de nanofils de SiO ₂ obtenus sur Fe-0.5%Si pour un traitement de 30min. P=70 W, mélange gazeux : Ar-9.1%O ₂ , débit total : 110 Nccm [108]	42
Figure I.24	Images MEB (vue de dessus et en coupe) des nanostructures d'oxyde de cuivre en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement. (a)-(e) Centre. (b)-(f) Centre + 500 µm. (c)-(g) Centre + 750 µm. (d)-(h) Centre + 1 mm. (i)-(m) Centre + 2 mm. (j)-(n) Centre + 4 mm. (k)-(o) Centre + 5 mm. (l)-(p) Centre + 10 mm. (2 heures, 100 W, 275 Nccm, Ar-10vol.%O ₂). [109].	43
Figure II.1	Schéma du dispositif expérimental	60
Figure II.2	Forme de la micro-post-décharge en fonction du débit total des gaz (Ar : variable - 20 vol.% O ₂ – puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 600 µm) [1]	62
Figure II.3	Analyse par spectroscopie d'émission optique d'une post-décharge obtenue avec un diamètre de sortie de 600 µm, Ar : 500 Nccm – O ₂ : 100 Nccm – puissance : 70 W [1]	63
Figure II.4	Évolution de la température de la micro-post-décharge en fonction du débit gazeux total (mélange Ar – 20 vol.%O ₂ – Puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 600 µm) [1]	64
Figure II.5	Évolution de la température de la micro-post-décharge en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (mélange Ar-O ₂ – débit total : 400 Nccm– Puissance : 70 W) [1]	65
Figure II.6	Résolution radiale de la température au sein de la micro-post-décharge pour différentes conditions expérimentales [1]	66
Figure II.7	Résolution le long de l'écoulement gazeux de la température de la micro-post-décharge à travers un diamètre de 600 µm pour	67

	différentes conditions expérimentales	
Figure II.8	Dispositif de post-décharge micro-ondes Ar/N ₂ sous flux à pression réduite utilisé pour la fonctionnalisation de surface des échantillons de ruthénium	68
Figure II.9	Protocole général de dépôt par pin-coating de sels alcalins à la surface de ruthénium	69
Figure II.10	Réacteur de pulvérisation magnétron	70
Figure II.11	Evolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur de la couche [7]	71
Figure II.12	Vue de dessus et en coupe transverse des couches obtenues à basse pression (a et b) et des multicouches obtenues en alternant basse et haute pression (c et d) [7]	72
Figure II.13	Multicouches en coupe transverse obtenues après respectivement une alternance (a) et 6 alternances entre basse et haute pressions (b)	73
Figure II.14	Angle moyen θ_i et énergie moyenne E_i des particules incidentes. Influence du nombre de collisions sur la microstructure du revêtement [9]	73
Figure II.15	Micrographie MEB montrant un dépôt multicouche (6 alternances) respectivement en coupe transverse (a) et la morphologie de surface (b)	74
Figure II.16	Profil de composition en profondeur d'une multicouche de ruthénium déposée sur de la silice fondue en alternant successivement basse et haute pressions	75
Figure II.17	Représentation schématique du dispositif expérimental	76
Figure II.18	Température simulée le long de la surface pour deux échantillons ($5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$ et $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$). Insert : Cartographie de température pour le plus grand échantillon	78
Figure III.1	Aspect de la surface du ruthénium avant oxydation par la micro-post-décharge	87

Figure III.2	Images MEB des nanostructures d'oxydes de ruthénium en fonction de la distance radiale. Les deux images au centre correspondent aux structures en forme d'oursins et en lamelles observées respectivement à 600 et à 800 μm du centre de traitement	89
Figure III.3	(a-c) Images MEB des morphologies observées sur l'ensemble de la surface de l'échantillon traité pendant 2h. Distance buse-échantillon : 4,5 mm. Mélange gazeux Ar-7,5vol.%O ₂ . (d) Exemple de structures en forme d'oursins composées de nanofils assemblés en anneaux	90
Figure III.4	Images MEB des échantillons oxydés pendant (a) 30 min, (b) 60 min et (c) 240 min. Débit total : 825 Nccm. Mélange gazeux Ar-7,5vol.%O ₂ . Distance buse-échantillon : 4,5 mm	91
Figure III.5	Images MEB des morphologies de surface des échantillons traités pendant 2h. (a) Mélange gazeux Ar-2,5vol.%O ₂ . (b) Mélange gazeux Ar-5vol.%O ₂ . Distance buse-échantillon : 4,5 mm	92
Figure III.6	(a) Image MEB des morphologies rencontrées sur l'ensemble de la surface de l'échantillon traité pendant 2h. Mélange gazeux Ar-10vol.%O ₂ . (b) Marque laissée par la rayure, repérée par les pointillés. (c et d) Exemples de lamelles enfouies sous une couche d'oxyde. Distance buse-échantillon : 4,5 mm	93
Figure III.7:	Forme de la micro-post-décharge pour un débit total de 825 Nccm[1]	94
Figure III.8	Images MEB des morphologies obtenues dans le cas d'un traitement Ar-7,5vol.%O ₂ , pour différentes distances buse-échantillon. (a) : d = 3 mm, (b) : d = 4,5 mm, (c) : d= 6 mm et (d) : d=7,5 mm (durée de traitement = 2h)	95
Figure III.9	Images MEB des échantillons oxydés de Ru (2×2×2 mm ³) après (a) 15 et (b) 180 min de traitement. Mélange gazeux Ar-10vol.%O ₂ . Distance buse-échantillon : 4,5 mm	96
Figure III.10	Images MEB de nanostructures de RuO ₂ synthétisées à différents temps de traitement. (a) 15, (b) 30, (c) 60, et (d) 120 min. Mélange gazeux Ar-10vol.%O ₂ . Ru (2×2×2 mm ³). Distance buse-échantillon :	97

	4,5 mm	
Figure III.11	Diagramme de diffraction de rayon X d'un échantillon ($5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$) traité pendant 2h. Mélange gazeux Ar-7,5vol.%O ₂ . Distance buse-échantillon : 4,5 mm	98
Figure III.12	Rapport d'intensités O/Ru en fonction de la profondeur pour un échantillon de Ru ($5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$) traité pendant 2h. Mélange gazeux Ar-7,5vol.%O ₂ . Distance buse-échantillon : 4,5 mm	99
Figure III.13	Mécanisme de croissance des structures en lamelles	100
Figure III.14	Mécanisme de croissance des faisceaux circulaires de nanofils [7]. Morphologies obtenues dans le cas de : b) SiO ₂ et c) RuO ₂	102
Figure IV.1	Exemple de nanofils de dioxyde de silicium autour des poussières servant de sites préférentiels de croissance	105
Figure IV.2	Evolution radiale des nanofils formés autour des cristaux de NaCl ($0,16 \text{ g mL}^{-1}$). a-c) et (g-h)) Anneaux circulaires dont les cristaux de NaCl constituent les centres. ((d-f) et (i-j)) Exemples de nanofils qui poussent autour et parfois sur les cristaux de NaCl	108
Figure IV.3	Evolution de la longueur moyenne des nanofils en fonction de la distance radiale à partir du cristal (à environ $2100 \text{ }\mu\text{m}$ du centre du traitement)	109
Figure IV.4	Distribution de la densité des anneaux à la surface de ruthénium après oxydation par la micro-post-décharge. (a) En l'absence de grains de NaCl. (b) En présence des grains de NaCl. Même durée de traitement (2h)	109
Figure IV.5	Evolution radiale des nanofils formés sur des cristaux de KCl ($0,04 \text{ g mL}^{-1}$). (a) Exemples d'anneaux circulaires dont les cristaux de KCl constituent le centre. (d) Grossissement correspondant. ((b-c) et (g-h)) Nanofils poussant sur des cristaux de KCl. ((e-f) et (i-j)) Grossissements effectués respectivement sur les images ((b-c) et (g-h))	110

Figure IV.6	(a) Vue générale des paquets de nanofils formés autour des cristaux de NaCl (les conditions opératoires sont identiques à celles de la figure IV.4, les arêtes vives sans nanofils sont clairement visibles. (b) Zoom du cadre en pointillés montrant des paquets de nanofils autour de deux cristaux de NaCl avec des bords décorés. Chaque paquet correspond à une dentelure dans le cristal	111
Figure IV.7	Histogrammes de distribution en taille de grains de NaCl pour différentes concentrations de NaCl dans l'eau. (a) 0,04 g mL ⁻¹ , (b) 0,08 g mL ⁻¹ et (c) 0,16 g mL ⁻¹	113
Figure IV.8	Nanofils formés autour et sur des cristaux de NaCl de concentration 0,04 g mL ⁻¹ (a et b) et de concentration 0,08 g mL ⁻¹ (c et d). Nanofils formés sur des cristaux de KCl 0,16 g mL ⁻¹ (e et f)	114
Figure IV.9	(a) Exemple de nanofils formés entre les cristaux de NaCl (t = 2h). (b) Exemple de nanofils formés entre les cristaux de KCl (t = 2h)	115
Figure IV.10	Diagramme de diffraction des rayons X sur l'échantillon de ruthénium (en noir), sur l'échantillon de ruthénium sur lequel a été déposé du chlorure de sodium (en rouge) et sur l'échantillon de ruthénium sur lequel a été déposé le NaCl puis soumis à la micro-post-décharge (en bleu) pendant 2 h à P = 100W. Mélange gazeux Ar-7,5vol.%O ₂	117
Figure IV.11	Diagramme de diffraction des rayons X sur l'échantillon de ruthénium (en noir), sur l'échantillon de ruthénium sur lequel a été déposé du chlorure de potassium (en rose) et sur l'échantillon de ruthénium sur lequel a été déposé du chlorure de potassium et qui a été soumis à la micro-post-décharge (en cyan) pendant 2 h à P = 100 W. Mélange gazeux Ar-7,5vol.%O ₂	118
Figure IV.12	a) et (b) Micrographie MET des nanofils. (c) Cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondant à la zone circulaire	119
Figure IV.13	(a) Micrographie MET. (b-d) Images MET à haute résolution (HRTEM) le long du nanofil. (e-g) Transformées de Fourier rapides (FFT) correspondantes	121

Figure IV.14	Composition chimique obtenue par STEM-EDS de la surface d'un nanofil élaboré en présence de KCl	122
Figure IV.15	Spectre EDS obtenu à partir d'un nanofil élaboré en présence de KCl	123
Figure IV.16	De gauche à droite : Image MET des nanofils en plumes, image MET des nanofils en barreau	124
Figure IV.17	(a) Image MET d'un nanofil en barreau. (b) Cliché de diffraction associé	124
Figure IV.18	(a) Micrographie HRTEM d'un ensemble de deux nanofils monocristallins. (b) Transformée de Fourier rapide (FFT) associée	125
Figure IV.19	(a) Micrographie en fond clair d'un nanofil présentant l'amorce d'une structure en plume. (b) Micrographie en fond sombre du même nanofil	126
Figure IV.20	(a) A gauche : Image MET d'un nanofil en forme de plume. (b) Cliché de diffraction associé	126
Figure IV.21	Composition chimique obtenue par STEM de la surface d'un nanofil élaboré en présence de NaCl	127
Figure IV.22	Micro-EDS effectué sur le nanofil ci-dessus obtenu à partir du NaCl	128
Figure IV.23	Micrographie MET d'un nanofil obtenu en présence de KCl (a) et profil de distribution radiale de l'élément potassium correspondant (c). Micrographie MET d'un nanofil obtenu en présence de NaCl (b) et profil de distribution radiale de l'élément sodium correspondant (d)	129
Figure IV.24	Micrographie MET d'un nanofil obtenu en présence de NaCl et qui montre assez clairement la présence de particules de NaCl attachées à la surface	130
Figure IV.25	Etude du phénomène de vieillissement d'un échantillon de ruthénium en présence des cristaux de NaCl. (a) Micrographie MEB juste après dépôt par spin-coating. (b) Micrographie après 14 jours	132
Figure IV.26	Nanofils formés autour des cristaux de NaCl en injectant de la vapeur d'eau dans la décharge. (a) $D_{H_2O} = 0$ Nccm. (b) $D_{H_2O} = 0,33$ Nccm.	133

	(c) $D_{H_2O} = 0,66$ Nccm. (d) $D_{H_2O} = 1,31$ Nccm	
Figure IV.27	Mécanisme simplifié de développement de faisceaux de nanofils et recouvrement des grains de petites tailles par ces faisceaux	134
Figure IV.28	Exemples observés sur un même échantillon de ruthénium recouvert de NaCl et oxydé en micro-post-décharge pendant 30 min	135
Figure IV.29	(a) Exemple de grain de NaCl recouvert de nanofils en présence d'eau dans le plasma. On observe la présence de fissures (trait pointillé jaune placé juste en dessous) qui permettent le passage du ruthénium. (b) Zoom du grain présenté en a). (c) : Exemple de grain observé sans nanofils après traitement en présence d'eau. On observe clairement les fissures qui permettront ensuite l'apparition de nanofils sur les grains de NaCl. ($t = 2h$, $[NaCl] = 0,16$ g mL ⁻¹ , $D_{H_2O} = 6,57$ Nccm)	136
Figure IV.30	Exemple de grain de KCl à demi-recouvert de nanofils. $t = 2h$, $[KCl] = 0,16$ g mL ⁻¹	137
Figure IV.31	(a) Exemple de grain de NaCl à gradient d'épaisseur avant traitement. (b) Grain de NaCl à gradient d'épaisseur après oxydation en micro-post-décharge. Les flèches indiquent le sens de croissance. L'ovale permet de visualiser les faisceaux le long de la paroi. (c) Zoom sur les nanostructures correspondant au cadre jaune de la figure (b). (d) Zoom sur les nanostructures correspondant au cadre jaune de la figure c). $t = 2h$, $[NaCl] = 0,08$ g mL ⁻¹	138
Figure IV.32	(a) Exemple de grain de NaCl à gradient d'épaisseur avant traitement. (b) Grain de NaCl à gradient d'épaisseur après oxydation en micro-post-décharge. Les flèches indiquent le sens de croissance. L'ovale permet de visualiser les faisceaux le long de la paroi. (c) Zoom sur les nanostructures correspondant au cadre jaune de la figure (b). (d) Zoom sur les nanostructures correspondant au cadre jaune de la figure c). $t = 2h$, $[NaCl] = 0,08$ g mL ⁻¹	139
Figure IV.33	(a) Exemple de nanofils formés entre les cristaux de NaCl ($t = 30$ min). (b) Exemple de nanofils apparaissant sur certains cristaux mais	140

	pas sur d'autres de même taille. (c) zoom montrant un cristal de NaCl non revêtu à l'intérieur de la zone des nanofils	
Figure IV.34	a) Exemple de nanofils présents sur des cristaux de KCl sans que la surface avoisinante ne comporte de nanofils. (b) Exemple illustrant la croissance privilégiée de nanofils le long des bords de cristaux	141
Figure IV.35	(a) Nanofils présents le long du bord d'un cristal : la densité de fils est maximale à environ 1 μm du bord du cristal. (b) Zoom d'un ensemble de nanofils présents le long du bord d'un cristal. On observe clairement dans la zone où les nanofils ne suivent plus le bord la présence de piqûres de corrosion	142
Figure IV.36	Evolution de la morphologie des nanostructures de MgO en fonction de la sursaturation en oxygène [18]	143
Figure IV.37	(a) Exemple de nanofils ramifiés obtenus sur différents cristaux dans une seule et même zone. (b) Exemple de structure ramifiée rencontrée. Les branches ne partent pas à 90° et l'on observe même des empilements de plans	144
Figure IV.38	a) Aspect de la surface montrant les zones avec et sans nanostructures en lamelles (après traitement d'oxydation) qui correspondent respectivement aux zones sans et avec de l'or (ou zones masquées et non masquées par la grille respectivement). (b) grossissement effectué sur (a) et montrant : 1) la zone masquée par la grille => absence d'or => présence de (a) Exemple de grain de NaCl à gradient d'épaisseur avant traitement. (b) Grain de NaCl à gradient d'épaisseur après oxydation en micro-post-décharge. Les flèches indiquent le sens de croissance. L'ovale permet de visualiser les faisceaux le long de la paroi. (c) Zoom sur les nanostructures correspondant au cadre jaune de la figure (b). (d) Zoom sur les nanostructures correspondant au cadre jaune de la figure c). $t = 2\text{h}$, $[\text{NaCl}] = 0,08 \text{ g mL}^{-1}$: (nanostructures en lamelles, 2) la zone non masquée par la grille => dépôt d'or (par évaporation) => densité très faible de nanostructures. (c) Zoom des nanostructures observées dans la zone masquée par la grille (cadre de la figure b). (d) Zoom de	147

- Figure IV.39 Exemple de nanofils en faisceaux observé dans un espace inter-plots **148**
qui illustre le caractère aléatoire de l'apparition des nanofils, lié à la présence de défauts émergents. On remarque aussi la germination sur des lignes (vraisemblablement des rayures)
- Figure IV.40 (a) Exemples de nanofils observés autour d'un grain de NaI. (b) **149**
Zoom effectué sur (a). (c) Exemples de faisceaux de nanofils observés autour d'un grain de KI. On distingue dans le cercle jaune des piqûres de corrosion. (d) Zoom effectué sur (c). (e-f) Spectres EDS associés respectivement aux images (d) et (b)
- Figure IV.41 (a) Exemple de grain de NaCl autour et sur lequel se forment des **151**
nanofils. (b) Nanofils autour du vide laissé par le grain de NaCl de la figure (a) après introduction de l'échantillon dans l'acide chlorhydrique suivi de l'exposition à la post-décharge. (c) et (d) Nanofils autour des vides laissés par des grains de KCl lorsque les échantillons ont été également introduits dans l'acide puis soumis à la post-décharge
- Figure IV.42 En jaune : position des fissures le long desquelles les nanofils se **154**
propagent (la ligne est volontairement décalée vers le bas pour être distinguée de la fissure elle-même). En noir : position des fissures le long desquelles les nanofils se ne propagent pas
- Figure IV.43 Mécanisme simplifié de croissance des nanofils autour des grains de **155**
chlorure alcalin
- Figure V.1 a) Transition à 900 K entre la zone d'évaporation et la zone **163**
extérieure contenant des nanofils après oxydation par micro-post-décharge d'une couche mince de ruthénium (900 nm) déposée sur silicium. b) Image en ombroscopie du faisceau de la post-décharge. La position de l'échantillon est représentée en pointillés
- Figure V.2 Evolution radiale de la température stationnaire pour 2 températures **166**
de plasma différentes. Une cartographie thermique de l'échantillon (7 mm de rayon et 0,5 mm d'épaisseur) est également fournie
-

Figure V.3	Evolution au cours du temps de la température au centre de l'échantillon pour 2 températures de plasma différentes	166
Figure V.4	Evolution du diamètre de la zone d'évaporation pendant l'oxydation en fonction du temps de traitement. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O ₂ . Distance buse-substrat : 4,5 mm	167
Figure V.5	a) Calcul de la température à 700 μm du centre de l'échantillon lorsque la conductivité du ruthénium est modifiée par un coefficient α inférieur à 1. b) Profil de température associé au cas $\alpha = 0.57$	168
Figure V.6	Section transverse d'un échantillon non traité (à gauche) et d'un échantillon traité 2 heures à droite	169
Figure V.7	Vues de dessus et en coupe d'images MEB des nanostructures d'oxyde de ruthénium en fonction de la distance radiale. (a)-(e) Centre + 2,1 mm. (b)-(f) Centre + 2,4 mm. (c) Centre + 2,5 mm. (d)-(g) Centre + 2,9 mm. (h)-(l) Centre + 3,2 mm. (i)-(m) Centre 4,5 mm. (j)-(n) Centre + 5,4 mm. (k)-(o) Centre + 5,9 mm. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O ₂ . Distance buse-substrat : 4,5 mm. Temps de traitement : 2h	171
Figure V.8	Evolutions de la longueur moyenne (a), du diamètre moyen (b) et de la densité surfacique (c) des nanofils en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O ₂ . Distance buse-substrat : 4,5 mm. Temps de traitement : 2h	173
Figure V.9	Illustration de la production non-localisée de nanofils de RuO ₂ . Les photos de a) à d) constituent des agrandissements successifs visualisés par les cadres blancs. On vérifie sur la figure a) que les nanofils couvrent uniformément une surface de l'ordre de 10000 μm ² . Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O ₂ . Distance buse-substrat : 4,5 mm. Temps de traitement : 2h	174
Figure V.10	Evolution des morphologies de surface en fonction du temps de traitement des échantillons (microcristaux (a, c, f et g), nanofils (b, d	176

	et e) et nanoplots (h)) et images MEB correspondant pour des traitements de 30 min : (a) Centre + 1mm et (b) Centre + 3,8 mm, de 120 min : (c) Centre + 2,1 mm, (d) Centre + 3,0 mm et (e) Centre + 4,2 mm, de 180 min : (f) Centre + 2,0 mm et de 240 min : (g) Centre + 2,3 mm et (h) Centre + 3,8 mm. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O ₂ . Distance buse-substrat : 4,5 mm	
Figure V.11	Domaines de prédominance des trois morphologies observées en fonction du temps de traitement et de la position radiale. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O ₂ . Distance buse-substrat : 4,5 mm	177
Figure V.12	: (a) mise en évidence d'une ceinture de microcristaux présents à la limite de la zone centrale après des temps de traitements suffisamment longs (4h sur cet exemple). (b) Zoom sur la ceinture de microcristaux mettant en évidence leur variation de taille. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O ₂ . Distance buse-substrat : 4,5 mm	178
Figure V.13	Exemples de microcristaux se développant au milieu des structures 1D	178
Figure V.14	Evolution des morphologies de surface en fonction de la teneur en oxygène et de la position radiale sur les échantillons. (a) structures fines présentant une forte porosité obtenues à 1 mm du centre pour 5% d'O ₂ . (b) Nanofils obtenus à 4,7 mm du centre pour 15% d'O ₂ . (c) Microcristaux obtenus à 2,3 mm du centre pour 15% d'O ₂ . d) Microcristaux obtenus à 3,5 mm du centre pour 15% d'O ₂ . Débit : 413 Nccm. Distance buse-substrat : 4,5 mm. Temps de traitement : 2h	180
Figure V.15	Evolution des morphologies observées en fonction de la teneur en oxygène et de la position radiale sur les échantillons. Débit : 413 Nccm. Distance buse-substrat : 4,5 mm. Temps de traitement : 2h	181
Figure V.16	Evolution des morphologies de surface en fonction de la distance buse-échantillon et de la position radiale sur les échantillons. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O ₂ . Temps de	183

	traitement : 2h	
Figure V.17	Images MEB des nanostructures d'oxyde de ruthénium en fonction de la distance radiale pour un débit de 825 Nccm. t = 2 h. Mélange Ar-7,5%O ₂ . Distance buse-substrat : 4,5 mm	184
Figure V.18	Evolution des morphologies de surface en fonction du temps de traitement et de la position radiale sur les échantillons. Débit : 825 Nccm. Mélange Ar-7,5%O ₂ . Distance buse-substrat : 4,5 mm	185
Figure V.19	Evolution des morphologies de surface en fonction du temps de traitement et de la position radiale sur les échantillons. Débit : 825 Nccm. Mélange Ar-7,5%O ₂ . Distance buse-substrat : 4,5 mm	186
Figure V.20	Morphologie de surface des couches minces de ruthénium déposées sur silicium puis oxydée par la micro-post-décharge à faible débit (413 Nccm). (a) après 2 heures de traitement et (b) après 8 heures de traitement. La teneur en oxygène est égale à 7,5%	187
Figure V.21	Formation de microcristaux et de nanofils sur un substrat de silicium revêtu d'1 µm de ruthénium et oxydé en micro-post-décharge pendant différents temps de traitement. 30 min : (a). Centre + 1,6 mm, (b). Centre + 2,8 mm et (c). Centre + 4,7 mm ; 120 min : (d). Centre + 4,5 mm, (e). Centre + 5,8 mm et (f). Centre + 6,7 mm ; 480 min : (g). Centre + 4,5 mm, (h). Centre + 4,8 mm et (i). Centre + 5,7 mm. Conditions expérimentales : Ar-20% O ₂ , D = 825 Nccm	188
Figure V.22	Exemples de zone de transition pour différentes conditions et différents substrats	190
Figure V.23	Evolution spatiale des diffractogrammes de rayons X sur un film de ruthénium de 1µm d'épaisseur déposé sur silice fondue après traitement d'oxydation en micro-post-décharge (débit du mélange gazeux : 413 Nccm, d=4,5 mm, durée de traitement : 2 heures)	192
Figure V.24	Profils SIMS en fonction de la distance radiale. Les micrographies MEB correspondent aux zones sur lesquelles les mesures ont été effectuées. (t = 2h, D = 413 Nccm, Ar-7,5 vol.% O ₂)	195

Figure V.25	Micrographie MET (vue générale) de nanofils de RuO ₂ synthétisés par micro-post-décharge (t = 2h, Ar-7,5 vol.% O ₂ , D = 413 Nccm)	196
Figure V.26	(a) et (c) Micrographies MET de 2 nanofils observés individuellement ;(b) et (d) clichés de microdiffraction électronique correspondants. (AZ = axe de zone	197
Figure V.27	a) Micrographie MET en haute résolution d'un nanofil monocristallin, (b) transformée de Fourier donnant l'espacement entre 2 plans consécutifs	198
Figure V.28	Micrographie MEB de nanofils observés en sens travers (D = 413 Nccm, d=4,5 mm, 7,5%O ₂ , temps de traitement : 2 heures). On observe assez distinctement la couche de plus faible taille de grains dont un zoom est fourni sur la partie supérieure de l'image	200
Figure V.29	Micrographies MEB de microcristaux observés en sens travers (D = 413 Nccm, d=4,5 mm, 7,5%O ₂ , temps de traitement : 30 min). a) Cas d'un microcristal de 3 μm de hauteur. b) cas d'un microcristal à demi clivé dont on peut apprécier la densité par rapport à celle de la couche sous-jacente	202

Introduction générale

L'industrie des nanotechnologies est en pleine expansion, ce qui donne lieu à des perspectives prometteuses dans plusieurs champs disciplinaires tels que l'optique, la biologie, la chimie, la médecine ou l'ingénierie. La synthèse d'oxydes métalliques nanostructurés permet à la fois d'accroître fortement les surfaces spécifiques des matériaux en atteignant plusieurs milliers de mètres carrés par gramme, mais aussi de profiter des effets de confinement quantique qui interviennent dans des objets dont l'une ou plusieurs des dimensions caractéristiques descendent aux alentours du rayon de Bohr de l'exciton, soit quelques nanomètres.

Nous nous sommes intéressés dans cette étude à l'élaboration de nanostructures d'oxyde de ruthénium pour une utilisation dans les super-condensateurs électrochimiques [1, 2] ou en catalyse [3-5] où les surfaces spécifiques doivent être les plus élevées possibles. Il est important de noter que lorsque cet oxyde est associé à un électrolyte à conduction protonique tel que l'acide sulfurique, il peut mettre en jeu des degrés d'oxydation +II à +IV dans une fenêtre de potentiel d'environ 1,35 V [6]. Les réactions d'oxydo-réduction se produisant sur ce domaine de potentiel vont conduire à des valeurs de capacités spécifiques élevées (de l'ordre de 1000 F/g environ) [7, 8]. Il présente une excellente stabilité chimique vis-à-vis des solutions aqueuses acides, une conductivité électronique élevée dans les états oxydés et réduits ($3 \times 10^6 - 20 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ contre $10^{-3} - 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ pour MnO_2 par exemple) et une bonne aptitude à la conduction des ions H^+ lorsqu'il est hydraté. La combinaison de ces différentes propriétés lui permet d'accumuler de grandes quantités de charges de surface et d'offrir ainsi des capacités importantes (jusqu'à plusieurs milliers de fois celle d'un condensateur). En catalyse industrielle par exemple, le dioxyde de ruthénium est un bon candidat pour recycler le chlore à partir de HCl par comparaison avec le procédé Deacon qui a été largement utilisé. En effet, lorsque le recyclage se fait par le procédé Deacon, CuO est utilisé comme catalyseur. La réaction se passe en deux étapes : CuO réagit d'abord avec Cl pour former CuCl_2 qui doit ensuite se réoxyder en CuO en libérant Cl_2 [9]. Le principal inconvénient de ce procédé réside sur le fait que CuCl_2 n'est pas stable au-dessus de 650K car on assiste à sa vaporisation [9]. Le rendement de conversion de HCl en Cl_2 en présence de CuO est de 75%. En revanche,

avec RuO₂ qui est stable au-dessus de cette température, le rendement de conversion est de l'ordre de 95% [9].

De plus, peu d'informations sont disponibles sur les mécanismes d'oxydation à basse température du ruthénium, bien que de nombreux travaux aient porté sur l'effet catalytique de RuO₂ notamment.

L'oxydation thermique des métaux du groupe du platine (MGP) ne permet pas la formation spontanée de nanostructures, contrairement à d'autres métaux comme le cuivre ou le fer. Elle s'opère généralement à des températures élevées et des pressions partielles d'oxygène supérieures à 10⁻⁵ mbar [10, 11]. Dans le cas du ruthénium, des pressions d'oxygène pur d'au moins 10⁻⁵ mbar et des températures supérieures à 500 K sont nécessaires pour assurer une oxydation à travers la couche passive que forme spontanément le métal à l'air. Pendant la formation des oxydes, la liaison métal-métal est remplacée par la liaison métal-oxygène. Le processus étant thermiquement activé, les hautes températures favorisent l'oxydation isotrope du ruthénium. L'adsorption puis la dissociation de l'oxygène moléculaire constitue un facteur limitant dans le processus d'oxydation du ruthénium à basse température. Car il faut une énergie supplémentaire pour dissocier l'oxygène moléculaire afin qu'il participe à la réaction.

Parmi les méthodes de synthèse de nanostructures de RuO₂, on trouve communément la MOCVD [12,13], l'ablation laser [14, 15] et la pulvérisation réactive [16]. Bien que ces procédés soient particulièrement intéressants pour produire de grandes surfaces de RuO₂ nanostructuré avec pour application principale le stockage de l'énergie, ces dispositifs sont complexes et onéreux. Nous avons choisi de travailler avec l'assistance d'un plasma froid et à la pression atmosphérique. Dans des études antérieures conduites dans l'équipe ESPRITS, il a notamment été établi que l'assistance à l'oxydation par un plasma atmosphérique permettait de diminuer les températures de traitement d'environ 100 degrés [17, 18] , en raison de la dissociation de l'oxygène moléculaire en atomes (ou de la formation d'oxygène moléculaire excité comme l'état singulet O₂(a¹Δ_g)) qui est assurée par le plasma (la dissociation de l'oxygène n'est plus un facteur limitant comme dans le cas de l'oxydation thermique). Ceci permet de favoriser les anisotropies de croissance et la formation de nanostructures.

Ainsi, notre objectif est de former des nanostructures d'oxyde de ruthénium en proposant un nouveau procédé. Pour cela, nous utilisons une stratégie basée sur l'oxydation (à température modérée ~500 K) par une micro-post-décharge micro-ondes à la pression

atmosphérique. Ce procédé a déjà fait ses preuves pour la synthèse de nanostructures d'oxyde de silicium et d'oxyde de cuivre. Le choix de travailler en post-décharge plutôt que dans le plasma permet de découpler la température de traitement et la concentration en espèces actives. Cette technique, très proche de celle de l'oxydation thermique, permet d'élaborer des nanostructures de RuO₂ par traitement direct d'un substrat de ruthénium. De plus, le choix des post-décharges à la pression atmosphérique plutôt que des post-décharges sous vide présente l'avantage de ne pas nécessiter de groupes de pompage onéreux et une flexibilité d'utilisation surtout sur de petites surfaces correspondant aux exigences de traitement localisé requis pour certaines applications.

L'objectif global de cette thèse consiste donc à explorer les possibilités offertes par une micro-post-décharge micro-ondes à la pression atmosphérique pour synthétiser des nano-objets de RuO₂ sur des surfaces du ruthénium. Ce mémoire est divisé en cinq parties : l'étude bibliographique présentée dans le premier chapitre est axée sur l'élément ruthénium et ses oxydes. Les différentes propriétés, les applications et les multiples modes de synthèse du dioxyde de ruthénium (respectivement ses nanostructures) y sont abordés. Cette partie nous permettra d'identifier deux modes d'oxydation : l'oxydation thermique par l'oxygène moléculaire et l'oxydation par l'oxygène atomique qui domine à basse température.

Le deuxième chapitre fait état des moyens expérimentaux mis en œuvre pour conduire cette étude. La micro-post-décharge micro-ondes y est décrite. Les gradients thermiques y sont particulièrement importants et ont un rôle significatif sur la formation des nanostructures. Les nano-objets formés ont été caractérisés au moyen de différentes techniques d'analyse qui seront rapidement présentées.

L'élaboration des nanostructures d'oxyde de ruthénium à partir du ruthénium massif constitue le troisième chapitre. L'oxydation par micro-post-décharge à la pression atmosphérique du ruthénium produit des nanostructures en lamelles séparées par une distance moyenne de 20-50 nm et des anneaux concentriques localisés (formés de nanofils) issus de défauts émergents. Une attention particulière sera portée à l'évolution radiale de la température. L'influence des paramètres tels que le temps de traitement, la teneur en oxygène et la distance plasma-échantillon y sera étudiée. Les mécanismes de croissance des lamelles et des nano-objets localisés seront proposés.

Le quatrième chapitre aborde la synthèse assistée par plasmas de nanofils d'oxyde de ruthénium en présence de sels alcalins. L'objectif ici est de contrôler la localisation des anneaux évoquée ci-dessus grâce aux cristaux de sels, d'augmenter leur densité et par

conséquent celle des nanofils qui croissent autour d'eux. Pour cela, nous avons introduit volontairement des « défauts » de manière contrôlée en déposant par spin-coating à la surface du ruthénium des cristaux micrométriques de sels alcalins pour servir de sites préférentiels de croissance aux nanofils. Diverses techniques de caractérisation ont été employées pour déterminer la composition et la structure des nanofils formés après oxydation par la micro-post-décharge. Une série d'expériences complémentaires a été effectuée. Elle qui nous permettra de proposer un mécanisme plausible de croissance des nanofils obtenus.

Dans le dernier chapitre, afin de pouvoir d'une part limiter la quantité de ruthénium nécessaire (et donc le coût associé) et d'autre part d'intégrer les nanostructures sur des puces ou sur des dispositifs micro-électroniques, il s'avère important de travailler avec des films minces. L'objet de ce chapitre porte ainsi sur la possibilité de former des nanostructures par oxydation par micro-post-décharge à la pression atmosphérique à partir de films minces de ruthénium déposés préalablement par pulvérisation magnétron. Une étude paramétrique a permis d'obtenir des conditions où la formation de longs nanofils avec des densités importantes comparées au cas du ruthénium massif est remarquable. La caractérisation des différentes nanostructures obtenues a été effectuée pour pouvoir proposer là encore des mécanismes de croissance.

Enfin, dans la conclusion générale, nous résumerons les principaux résultats obtenus grâce à la post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique pour synthétiser des nanostructures d'oxyde de ruthénium et nous terminerons en proposant quelques perspectives.

Références.

- [1] P. Simon, Y. Gogotsi, « Materials for electrochemical capacitors », *Nature Materials*, vol. 7, 2008, p.845.
- [2] V. Subramanian, S .C. Hall, P. H. Smith, B. Rambabu « Mesoporous anhydrous RuO₂ as a supercapacitor electrode material », *Solid State Ionics*, vol. 175, 2004, p. 511.
- [3] H. Xia, J. K. Feng, H. L. Wang, M. O. Lai L. Lu « MnO₂ nanotube and nanowire arrays by electrochemical deposition for supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 195, 2010, p. 4410.
- [4] S. Hong, T.S. Rahman, K. Jacobi, G. Ertl, « Interaction of NO with RuO₂ (110) surface: a first principles study », *Journal of Physics Chemistry*, vol. 111, 2007, p. 12361.
- [5] Z. Chen, X. Qui, B. Lu, S. Zhang, W. Zhu, L. Chen, « Synthesis of hydrous ruthenium oxide supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells », *Electrochemmistry Communications*, vol. 7, 2000, p. 593.
- [6] B. E. Conway « Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 138, 1991, p. 1539.
- [7] J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow « Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 142, 1995, p. 2699.
- [8] B.-O. Park, C. D. Lokhande, H. S. Park, K. D. Jung, O. S. Joo « Electrodeposited ruthenium oxide (RuO₂) films for electrochemical supercapacitors », *Journal of Materials Science*, vol. 39, 2004, p. 4313
- [9] H. Over « Atomic scale insights into electrochemical versus gas phase oxidation of HCl over RuO₂-based catalysts: A comparative review », *Electrochimica Acta*, vol. 93, 2013, p. 314.
- [10] H. Over, A. P. Seitsonen « Oxidation of metal surface », *Science*, vol. 297, 2002, p. 2003.
- [11] R. Blume, M. Hävecker, S. Zafeiratos, D. Teschner, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova « Catalytically active states of Ru(0001) catalyst in CO oxidation reaction », *Journal of Catalysis*, vol. 239, 2006, p. 354.

- [12] R. S. Chen, C. C. Chen, Y. S. Huang, C. T. Chia, H. P. Chen, D. S. Tsai, K. K. Tiong, « A comparative study of microstructure of RuO₂ nanorods via Raman scattering and field emission scanning electron microscopy », *Solid State Communications*, vol. 131, 2004, p. 349.
- [13] C. A. Chen, Y. M. Chen, K. Y. Chen, J. K. Chi, Y. S. Huang, D. S. Tsai « Growth and characterization of the coexistence of vertically aligned and twinned V-shaped RuO₂ nanorods on nanostructural TiO₂ template », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, 2009, p. 524.
- [14] A. Iembo, F. Fuso, E. Arimondo, C. Ciofi, G. Pennelli, G. M. Curró, F. Neri, M. Allegrini « Pulsed-laser deposition and characterization of conductive RuO₂ thin-films », *Journal of Materials Research*, vol. 12, 1997, p. 1433.
- [15] Q. X. Jia, X. D. Wu, G. Song, S. R. Foltyn « Role of substrates for heteroepitaxial growth of low room-temperature resistivity RuO₂ thin films deposited by pulsed laser deposition », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol.14, 1996, p. 1107.
- [16] J. H. Huang, J. S. Chen, « Material characteristics and electrical property of reactively sputtered RuO₂ thin films », *Thin Solid Films*, vol. 382, 2001, p. 139.
- [17] G. Arnoult, T. Gries, G. Henrion, S. Migot, V. Fournée, T. Belmonte « Localized Growth of Silicon Oxide Nanowires by Micro-Afterglow Oxidation », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, 2012, p.1125.
- [18] A. Altaweel « Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Nancy, 2014.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. Le ruthénium et ses oxydes

I.1. L'élément ruthénium

Le ruthénium a été découvert en 1808 par le chimiste polonais Jendrzzej Sniadecki, qui l'a extrait à partir de minerai de platine. Il avait alors proposé le nom de « vestium ». Néanmoins, ses travaux n'ont jamais été reconnus. En 1828, G. W. Osann et J. J. Berzeliusa avaient obtenu un oxyde dans lequel ils pensaient pouvoir indiquer la présence de trois nouveaux métaux parmi lesquels le ruthénium (nom proposé par Osann). "Ruthénium" vient du latin « Ruthenia » qui signifie « Russie ». La découverte de cet élément fut finalement attribuée au professeur russe Karl Karlovich Klaus qui en 1847 a extrait 6 grammes de ruthénium à l'état pur. Le ruthénium (symbole Ru) de couleur blanc argenté et de numéro atomique 44 a une masse atomique moyenne de 101,07 u. Il appartient à la famille des métaux de transition (Rh, Pd, Ir, Pt, Au). Les applications du métal pur sont limitées, le ruthénium est extrêmement dur et cassant, donc difficile à usiner. Il est relativement peu réactif et est utilisé comme élément d'alliage avec le platine et le palladium pour produire des matériaux dont la résistance à l'usure est améliorée et avec le titane pour accroître sa tenue à la corrosion. Comme les autres métaux du groupe du platine, le ruthénium présente une activité catalytique élevée. Ses caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Caractéristiques du ruthénium élémentaire.

Caractéristiques	Valeurs
Rayon atomique	131,6 pm – 134 pm
Rayon covalent	124 pm
Rayon ionique	VII : 36 pm, IV : 62 pm
Structure électronique externe	4d ⁷ 5s ¹
Point de fusion	2546 K – 2607 K
Point d'ébullition	4173 K – 4399 K
Electronégativité	2,2
Densité	12,2 g.cm ⁻³
Pression de vapeur	9,8 × 10 ⁻¹⁰ atm à 1873 K

Le ruthénium appartient au groupe VIII et à la 5^e période de la classification périodique. Sa structure électronique externe est $[\text{Kr}]4d^75s^1$, ce qui lui confère huit états d'oxydation stables compris entre +I et +VIII, et un état supplémentaire correspondant au degré d'oxydation -II (complexe carbonylé $\text{Ru}(\text{CO})_4^{2-}$) [1].

Le tableau I.2 recense les principaux états du ruthénium en fonction du degré d'oxydation, les indices (g), (l) et (s) représentent respectivement les états physiques gazeux, liquide et solide. Les états en solution sont désignés par (aq) pour aqueux.

Tableau I.2 : Récapitulatif des espèces de Ru, en fonction de leur état d'oxydation.

Etat d'oxydation	Espèce	Nom	Etat physique
+VIII	RuO_4 associé à $(\text{H}_2\text{RuO}_5/\text{HRuO}_5^-)$	Tétraoxyde de ruthénium	(l) (s), (aq), (g)
+VII	RuO_4^-	Ion perruthénate	(aq)
+VI	RuO_4^{2-} RuO_3	Ion ruthénate Trioxyde de ruthénium	(aq) (g)
+V	$\text{Ru}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$	Oxyde de ruthénium pentavalent hydraté	(s)
+IV	RuO_2 $\text{RuO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ru}(\text{OH})_2^{2+}/\text{Ru}_4(\text{OH})_{12}^{4+}$ $\text{Ru}(\text{OH})_4$	Dioxyde de ruthénium Dioxyde de ruthénium hydraté Monomère/tétramère de Ru Hydroxyde de ruthénium	(s) (s) (et (aq)) (aq) (l)
+III	$\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}(\text{OH})_3$	Cation trivalent	(aq)
+II	Ru^{2+}	Cation divalent	(aq)
+I	Ru^+/RuOH	Cation monovalent	(aq)
0	Ru	Ruthénium métallique	(s)
-II	$\text{Ru}(\text{CO})_4^{2-}$	Complexe tétracarbonyle de ruthénium	(aq)

A $T < 1273 \text{ K}$, le ruthénium a une structure hexagonale compacte (hcp). Il présente à température élevée 4 formes allotropiques : $\alpha^{1303-1313 \text{ K}} \rightarrow \beta^{1473 \text{ K}} \rightarrow \gamma^{\text{ca. } 1773 \text{ K}} \rightarrow \delta^{>1773 \text{ K}}$.

I.2. Les principaux oxydes du ruthénium

I.2.1. Le monoxyde de ruthénium : RuO

Cet oxyde est uniquement gazeux. À une température supérieure à 1273 K, les trois oxydes : RuO₄, RuO₃ et RuO₂ se décomposent en RuO [2]. Cependant, différents auteurs comme Rard [3] ou Bell et Tagami [4] doutent de son existence. À l'issue de travaux expérimentaux, Eichler *et al.* [5] affirment que le monoxyde RuO n'existerait qu'à des températures supérieures à 1900 K. L'enthalpie de formation à 1900 K a même été déterminée par Norman *et al.* [6].

I.2.2. Le dioxyde de ruthénium : RuO₂

Il est le plus stable des oxydes de ruthénium. Il se présente sous forme d'une poudre de couleur brun-noir et cristallise dans une structure rutile quadratique (type TiO₂). Il peut être obtenu notamment par simple chauffage du métal dans un flux d'oxygène à très haute température (1073-1473 K) [1, 7, 8], mais aussi par déshydratation de l'hydroxyde Ru(OH)₃ à 723 K [9]. En chauffant RuO₂ sous flux d'oxygène, une volatilisation se produit par formation d'oxydes supérieurs. Ces oxydes, thermodynamiquement instables, se décomposent en se refroidissant pour former des cristaux de RuO₂, phénomène confirmé par Rard [3]. Sous forme anhydre, le dioxyde de ruthénium est insoluble dans l'eau et les acides. Lorsqu'il est abandonné à l'air libre, il s'hydrate pour former (RuO₂, xH₂O avec 2 < x < 3), sa dissolution étant donc possible partiellement [9]. RuO₂ existerait aussi sous forme gazeuse mais à des températures très élevées (> 2000 K) [10].

I.2.3. Le trioxyde de ruthénium : RuO₃

Il s'agit sans aucun doute de l'oxyde le moins référencé dans la littérature. Son existence sous forme gazeuse a longtemps été mise en doute, avant que l'équipe de Schäfer [2] puis celle de Bell [8] en 1963 ne prouvent son existence. Selon eux, dans le système RuO₂ + O₂ (1,013 bar) à des températures comprises entre 1075 et 1776 K, RuO₃ prédomine en phase gazeuse au-dessus de 1373 K et RuO₄ au-dessous. Eichler *et al.* [5] indiquent que le trioxyde peut se condenser sous forme de dioxyde. En outre, RuO₃(g) pourrait également se condenser sous forme de RuO₃ solide [11] même si cette hypothèse ne fait pas l'unanimité.

I.2.4. Le tétroxyde de ruthénium : RuO₄

Le tétroxyde de ruthénium est aussi bien connu à l'état gazeux qu'à l'état condensé. Nous retenons essentiellement que cet oxyde est très volatil, et que ses vapeurs sont très toxiques. Un calcul réalisé avec la base de données thermodynamiques COACH (Société

Thermodata) [11], sur l'équilibre liquide-vapeur du tétr oxyde de ruthénium illustre d'ailleurs clairement la forte volatilité de cette espèce à température ambiante.



La constante d'équilibre de cette réaction ($K_p = 8,8 \times 10^{-2}$ à 360 K) est assimilable à la pression de vapeur saturante ($P = 2,5 \times 10^{-1}$ bar) qui est obtenue à partir de l'équation suivante établie par Nikol'skii [10]:

$$\log(P) = \frac{-2847,9}{T} + 1,75 \cdot \log(T) - 0,008406 T + 5,862 \quad (\text{I.1})$$

avec T en K et P en bar.

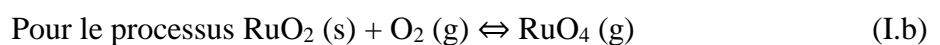
Etant donné que, parmi ces oxydes, le plus stable est le dioxyde de ruthénium RuO_2 , un approfondissement est nécessaire pour mieux comprendre ses propriétés physico-chimiques. Avant cela, intéressons-nous au système ruthénium-oxygène.

I.3. Le système ruthénium-oxygène

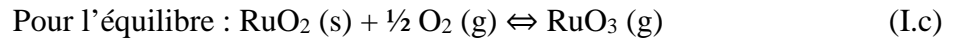
Dans le système Ru-O, les espèces RuO , RuO_2 , RuO_3 et RuO_4 sont volatiles. RuO et RuO_3 ont été identifiés avec certitude en phase gazeuse au-dessus de 1900 et 1373 K respectivement. Les phases solides identifiées avec certitude sont RuO_2 et RuO_4 . La température de fusion de RuO_2 est de 1400 K et il se décompose à 1813 K sous une pression d'oxygène de 1 bar, en ruthénium métallique [4, 5]. RuO_4 a un point de fusion de 298 K et un point d'ébullition de 313 K. Ses vapeurs sont jaunes, toxiques et ont l'odeur de l'ozone. Lorsque RuO_2 est exposé à l'oxygène à haute température (1075-1776 K), il réagit pour former RuO_3 et RuO_4 [12]. RuO_3 , quant à lui, devient thermodynamiquement instable lorsqu'il se refroidit et se décompose en RuO_2 . RuO_4 ne se décompose pas nécessairement au refroidissement. Il a été mesuré à des concentrations appréciables à la température ambiante [5]. Il est important de noter que la vitesse de réaction des composés du ruthénium est généralement faible [13].

La pression de dissociation de $\text{RuO}_2(\text{s})$ en fonction de la température déterminée par Bell et Tagami [4] est représentée figure I.1a. La figure I.1b indique les pressions partielles des phases RuO_3 et RuO_4 au-dessus de la phase RuO_2 . Ces pressions ont été obtenues à partir des équations suivantes :

$$\log(K_p) = \frac{-6219,4}{T} + 4,2120 - 1,0315 \cdot \log(T) - 0,0557 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (\text{I.2})$$



$$\log(K_p) = \frac{-12968,5}{T} + 10,1385 - 1,249 \cdot \log(T) - 0,1399 \times 10^{-3} T - 0,033 \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{I.3})$$



Ces équations publiées dans Gmelins Handbuch [14] ont été établies pour la première fois par C. B. Aclock et G. W. Hooper [7]. Les courbes obtenues à partir des équations ci-dessus sont représentées figure I.1b [15].

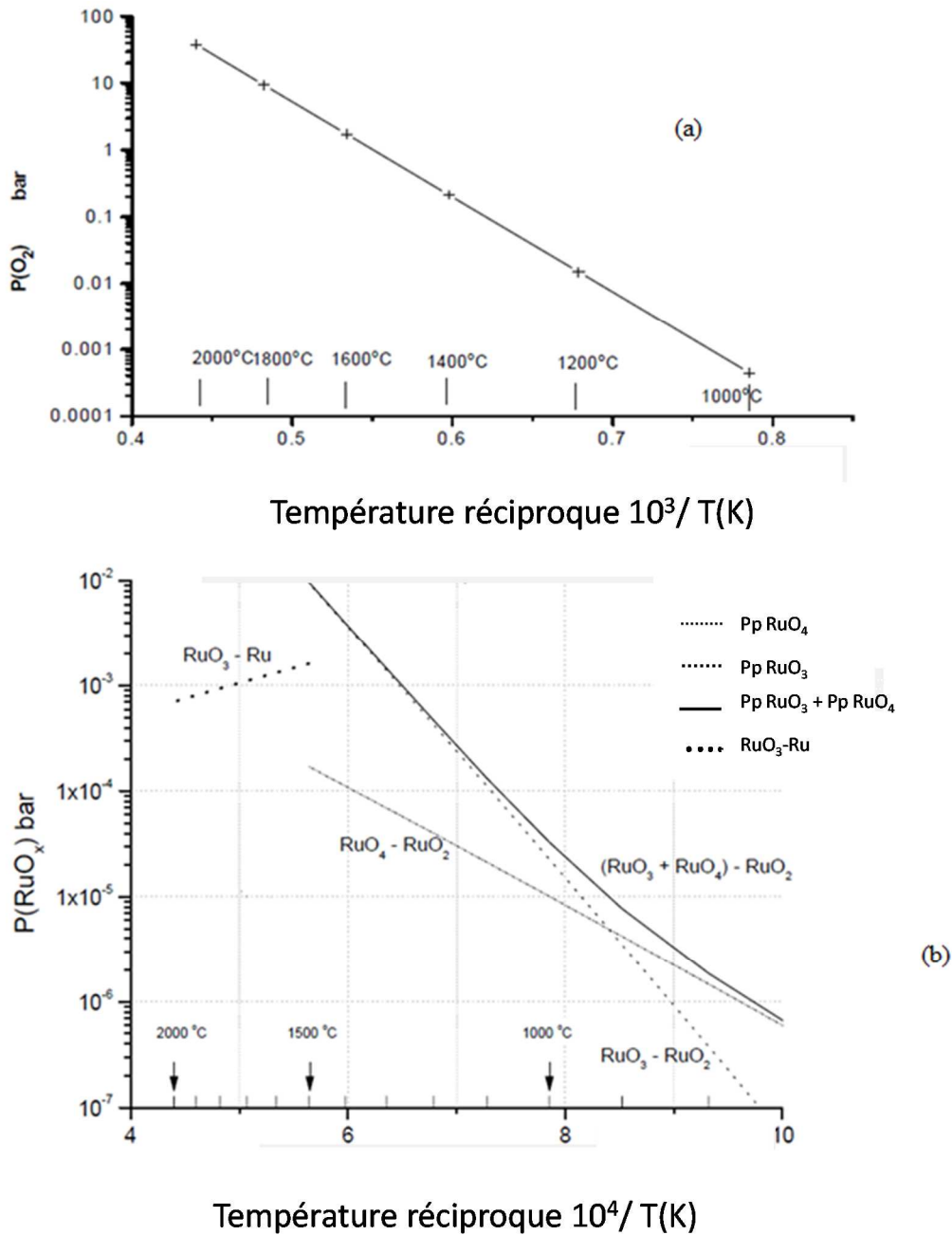


Figure I.1 : (a) Pression de dissociation de $\text{RuO}_2(\text{s})$. (b) Pressions partielles de RuO_3 et RuO_4 au-dessus de la phase RuO_2 en fonction de la température [15]. Le pourcentage d'oxygène contenu dans l'air utile pour ces tracés est fixé à 21%.

I.4. Propriétés physico-chimiques du dioxyde de ruthénium massif et nanostructuré

Dans ses travaux de thèse, P. Nowakowski [16] a recensé les différentes propriétés physico-chimiques du dioxyde de ruthénium. Nous noterons tout de même qu'il est possible d'obtenir RuO_3 ou RuO_4 à une température d'oxydation du ruthénium supérieure à 1075 K. (Ces deux oxydes sont très volatils, instables et toxiques [17]). Cependant, dans les conditions standard, le ruthénium forme un seul oxyde stable : RuO_2 . Sa maille cristalline est quadratique (type rutile) de groupe d'espace $P4_2/mnm$ [18] avec une masse volumique de $7,026 \text{ g/cm}^3$. Ses paramètres de maille valent: $a = 4,490 \times 10^{-10} \text{ m}$ et $c = 3,106 \times 10^{-10} \text{ m}$ [19]. En volume, chaque cation de ruthénium (rayon ionique $R_{\text{Ru}^{4+}} = 0,67 \times 10^{-10} \text{ m}$) est coordonné à six anions d'oxygène (rayon ionique $R_{\text{O}^{2-}} = 1,32 \times 10^{-10} \text{ m}$) dans un arrangement octaédrique $[\text{RuO}_6]$, avec deux distances interatomiques $\text{Ru}-\text{O}$: $d_1 = 1,984 \times 10^{-10} \text{ m}$ et $d_2 = 1,941 \times 10^{-10} \text{ m}$ [17]. Chaque anion d'oxygène est coordonné à trois cations de ruthénium. Les octaèdres $[\text{RuO}_6]$ forment des chaînes parallèles à l'axe cristallographique c (figure I.2).

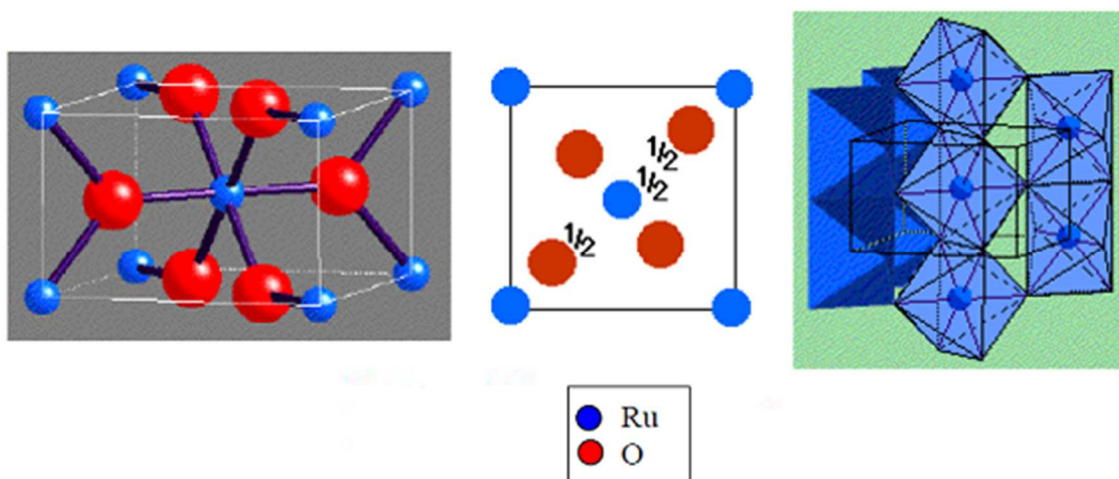


Figure I.2 : Représentation de la structure cristallologique de type rutile.

Toujours d'après P. Nowakowski [16], le dioxyde du ruthénium (RuO_2) est l'un des meilleurs oxydes conducteurs électriques à température ambiante [19-21], résultant des états 4d du ruthénium partiellement remplis [22, 23]. Il a une résistivité électrique très faible ($35 \mu\Omega \text{ cm}$) [24]. Il appartient à la famille des oxydes métalliques de transition mais à cause de son gap énergétique situé au milieu de la bande de conduction, il est le plus souvent classé parmi les métaux (comportement métallique). Il est aussi l'un des meilleurs catalyseurs de certaines réactions de réduction et d'oxydation [25, 26].

Il offre aussi des propriétés :

- de bonnes stabilités thermique et chimique [27, 28];
- de forte résistance à la corrosion chimique [29];
- de barrière de diffusion (empêche la diffusion des impuretés) [30].

Par la suite, nous détaillerons principalement les propriétés catalytiques, les propriétés électriques ainsi que les propriétés supercapacitives de l'oxyde de ruthénium.

I.4.1. Les propriétés catalytiques de RuO₂

a. Structure d'une surface de RuO₂

P. Nowakowski [16] indique dans sa thèse que, le plus souvent, les métaux de transition (Ru, Pt, Au, Rh, Ir, Pb ...) se caractérisent par des activités catalytiques, vis-à-vis des gaz toxiques CO, CH₄, C₂H₄, NO_x, H₂, meilleures que celles des oxydes [16, 31]. Ce n'est pas le cas du ruthénium métallique, qui présente de faibles propriétés catalytiques vis-à-vis des réactions d'oxydo-réduction, alors que l'efficacité catalytique de son oxyde RuO₂ est au moins aussi forte que celle du platine [32, 33]. Ces dernières années, des études ont été réalisées sur le mécanisme d'adsorption des molécules de gaz toxiques et d'oxygène sur la surface de RuO₂. Over *et al.*, dans plusieurs publications [25, 31, 34, 35], ont étudié le mécanisme de la conversion catalytique CO → CO₂ à la surface d'un monocristal de RuO₂ (110), dans un domaine de température compris entre 353 et 453 K et sous atmosphère ambiante.

De ces travaux, il convient de retenir que suivant le plan (110), la structure de RuO₂ peut être considérée comme une séquence d'empilement de tri-couches (O–Ru–O), séquence dans laquelle chaque tri-couche est simplement composée d'alternance (dans le plan, en haut et à droite : figure I.3a.) d'octaèdres de coordination ruthénium–oxygène. Une coupe effectuée suivant le plan (110) montre que la structure rutile peut présenter trois terminaisons distinctes (figure I.3a, b et c).

La première terminaison (RuO₂ (110)–[O]_{solide}^{surf} stœchiométrique – figure I.3a) est considérée comme l'une des plus stables des surfaces de structures de type rutile (110). Suivant le modèle ionique, cette surface est neutre, ce qui diminue considérablement le nombre de liaisons qu'elle peut établir avec d'autres atomes. Alors que les atomes de Ru six fois coordonnés (Ru_{6-O-cor}) possèdent leurs six atomes d'oxygène, avec deux d'entre eux en position apicale formant des ponts–oxygène terminaux [O]_{solide}^{surf}, les atomes de Ru incomplètement coordonnés (Ru_{5-O-cor}) sont chacun privés d'un atome d'oxygène à leur sommet

en position apicale (figure I.3a). Les atomes d'oxygène $[O]_{solide}^{surf}$, 2 fois coordonnés aux atomes de ruthénium ne se distinguent pas facilement de leurs homologues 3 fois coordonnés (O_{3f} ou $[O]_{solide}$), mais cependant leurs énergies de liaison (Ru–O) sont fondamentalement différentes [31]. Il a été démontré que lorsqu'un atome d'oxygène $[O]_{solide}^{surf}$ quitte la surface (par désorption ou par réduction de CO par exemple), les atomes d'oxygène O_{3f} migrent alors vers les sites vacants ainsi créés [31].

Dans la deuxième terminaison de surface désignée par $RuO_2(110)-[O]_{air}^{surf}$ (où $[O]_{air}^{surf}$ sont des atomes d'oxygène de l'air adsorbés au sommet, figure I.3b), les sites de Ru auparavant vacants ($Ru_{6-O-incor}$) se trouvent occupés par des atomes d'oxygène $[O]_{air}^{surf}$ de sorte que chaque atome métallique de la surface soit six fois coordonné, (figure I.3b). Ceci s'explique bien évidemment par la présence simultanée à la surface des atomes d'oxygène $[O]_{solide}^{surf}$ deux fois coordonnés et des atomes $[O]_{air}^{surf}$ une fois coordonnés. Notons également que l'énergie de liaison (Ru– $[O]_{air}^{surf}$) est plus faible que celle de (Ru– $[O]_{solide}^{surf}$) [31].

Enfin la troisième terminaison $RuO_2(110)-Ru$ (figure I.3c), présentant à sa surface des plans mixtes de RuO, est obtenue en éliminant des ponts–oxygène dans la stœchiométrie terminale (figure I.3c). Cette terminaison ne possède à sa surface que des atomes de ruthénium quatre et cinq fois coordonnés aux atomes d'oxygène ($Ru_{4-O-cor}$, $Ru_{5-O-cor}$).

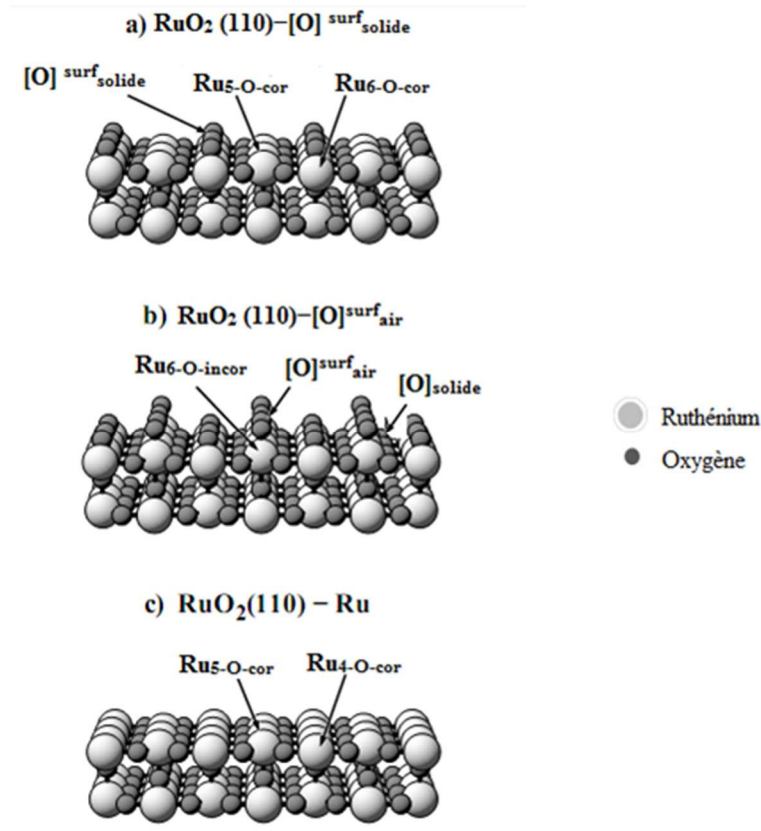


Figure I.3 : Différentes terminaisons des surfaces de structure rutile(110) : a) surface de $\text{RuO}_2(110)-[\text{O}]^{\text{surf}}_{\text{solide}}$ stœchiométrique comportant des atomes de Ru cinq, six fois coordonnés ($\text{Ru}_{5\text{-O-cor}}$, $\text{Ru}_{6\text{-O-cor}}$) et des atomes d'oxygène $[\text{O}]^{\text{surf}}_{\text{solide}}$. b) surface de $\text{RuO}_2(110)-[\text{O}]^{\text{surf}}_{\text{air}}$, avec des atomes d'oxygène supplémentaires $[\text{O}]^{\text{surf}}_{\text{air}}$ adsorbés par des atomes de Ru autrefois vacants ($\text{Ru}_{6\text{-O-incor}}$). c) surface de $\text{RuO}_2(110)-\text{Ru}$ sans atomes d'oxygène au sommet.

b. Mécanisme d'oxydation de CO par RuO_2

Cette partie est aussi inspirée de la thèse P. Nowakowski [16]. Selon Over, ce ne sont pas les défauts cristallins qui favorisent la forte activité catalytique de $\text{RuO}_2(110)$ vis-à-vis de CO. Ce sont la régularité de la surface et la présence d'atomes de surface incomplètement coordonnés, (surtout des atomes de ruthénium $\text{Ru}_{5\text{-O-cor}}$) qui contrôlent l'efficacité catalytique de $\text{RuO}_2(110)$.

Le processus d'adsorption et d'oxydation de CO est très complexe. Wendt *et al.* [34], proposent un mécanisme en plusieurs étapes basé sur l'interaction gaz-solide suivant un mécanisme de type Mars-van Krevelen [36]. Les molécules de CO sont fortement adsorbées à la surface de $\text{RuO}_2(110)$ sur les atomes de ruthénium $\text{Ru}_{5\text{-O-cor}}$, où elles réagissent avec les atomes d'oxygène $[\text{O}]^{\text{surf}}_{\text{solide}}$ et forment des molécules CO_2 (figure I.4 gauche). En même temps,

les molécules d'oxygène de l'air sont adsorbées sur les atomes $\text{Ru}_{5\text{-O-corr}}$. Les atomes d'oxygène adsorbés sont notés $[\text{O}]_{\text{air}}^{\text{surf}}$. Si plusieurs atomes d'oxygène de type $[\text{O}]_{\text{solide}}^{\text{surf}}$ réagissent avec les molécules CO, des atomes Ru (notés $\text{Ru}_{4\text{-o-corr}}$) coordonnés à quatre atomes d'oxygène apparaissent sur la surface de RuO_2 (110) (figure I.3c). Ces atomes offrent deux liaisons libres : l'une des liaisons pourra être occupée par un atome d'oxygène provenant de la molécule d'oxygène de l'atmosphère gazeuse (figure I.4 droite) et l'autre par une molécule de CO présente également dans l'atmosphère gazeuse. Ces espèces précédemment adsorbées pourront alors se recombiner et former des molécules de CO_2 .

Deux mécanismes différents d'oxydation de CO sont possibles selon la température du système [37] : à une température supérieure à 403 K, les molécules de CO adsorbées sur les atomes $\text{Ru}_{4\text{-o-corr}}$ réagissent avec les atomes d'oxygène $[\text{O}]_{\text{solide}}^{\text{surf}}$; à une température voisine de 353 K, ces molécules réagissent avec l'oxygène de l'air $[\text{O}]_{\text{air}}^{\text{surf}}$ qui a été adsorbé.

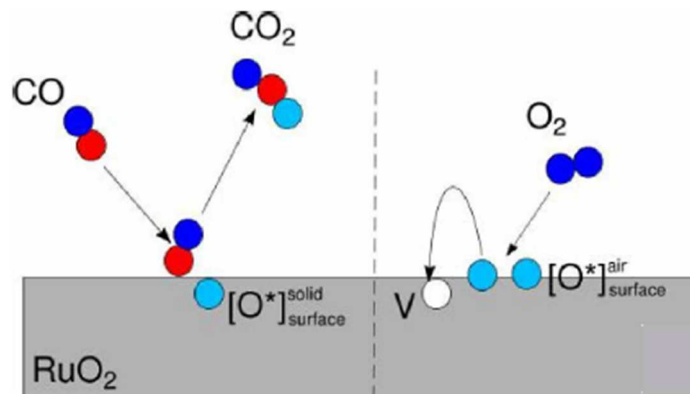


Figure I.4 : Mécanisme de catalyse hétérogène : mécanisme de Mars-van Krevelen [36].

I.4.2. Les propriétés électriques de RuO_2

Du fait de sa faible résistivité ($35 \mu\Omega \text{ cm}$), le dioxyde de ruthénium est très utilisé dans le domaine de la microélectronique. P. Nowakowski [16] rapporte dans sa thèse que Ryden *et al.* [37, 38] ont montré l'isotropie de la conductivité électrique d'un monocristal de RuO_2 à la température ambiante et l'ont trouvée égale à $3 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$. Ils ont également mis en évidence le comportement métallique de RuO_2 (sa conductivité diminue avec la température). Ces résultats ont été confirmés par Frohlich *et al.* [39] qui ont montré que la conductivité des couches minces cristallisées de RuO_2 déposées sur silicium passe de $20 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ vers 0 K à $2,5 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ à 300 K. Cependant, Patake *et al.* [40] ont observé que la conductivité de couches minces amorphes de RuO_2 présentait un comportement semi-conducteur : elle augmenterait avec la température avec une énergie d'activation égale à 0,26 eV [40]. Ainsi, du

point de vue de la variation de la conductivité en fonction de la température, l'oxyde de ruthénium se caractériserait par un comportement soit métallique soit semi-conducteur, selon le mode d'élaboration et selon l'état de cristallisation comme cela est résumé dans le tableau I.3. La conductivité varie beaucoup en fonction du mode de préparation et des conditions de dépôt des couches minces. Par exemple, dans le cas de la pulvérisation cathodique, la conductivité des films minces dépend fortement de la pression partielle d'oxygène pendant le dépôt et diminue lorsque cette pression diminue.

Tableau I.3: Conductivités de couches minces de RuO₂ en fonction du mode d'élaboration et des conditions de dépôt

Méthode d'élaboration	Paramètres d'élaboration	Conductivité à 300K	Réf.
« spin-coating »	Précurseur : solution de Ru(NO)(NO ₃) ²⁻ dans méthyoxy-éthanol. T _{cristallisation} : 973 K	0,5×10 ⁶ S m ⁻¹	[26]
Pulvérisation	10% O ₂ [*] , P _{pulvé} ^{**} = 100W	0,035×10 ⁶ S m ⁻¹	[41]
cathodique	40% O ₂ [*] , P _{pulvé} ^{**} = 100W	0,8×10 ⁶ S m ⁻¹	
	50% O ₂ [*] , P _{pulvé} ^{**} = 100W	0,9×10 ⁶ S m ⁻¹	[42]
Dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métalliques (MOCVD)	Précurseur organo-métallique T _{dép} ^{***} = 523 K	0,7×10 ⁶ S m ⁻¹	[43]
	Précurseur organo-métallique, T _{dép} ^{***} = 723 K	2,0×10 ⁶ S m ⁻¹	[44]

- * pression partielle d'oxygène par rapport à la pression totale (Ar + O₂) pendant le dépôt,
- ** puissance soumise à la cible,
- *** température du substrat lors des dépôts.

I.4.3. Les propriétés supercapacitives de RuO₂

Le supercondensateur est un composant qui permet d'emmagasiner de l'énergie électrique. Le stockage électrochimique conventionnel (forte densité d'énergie et faible puissance spécifique) et les condensateurs conventionnels (forte densité de puissance mais faible énergie emmagasinée) sont les deux domaines entre lesquels se situent les supercondensateurs. Ils sont idéaux pour un besoin de stockage d'énergie à haute efficacité pendant des temps brefs (de 1 s à 10 s). Ils répondent aux applications nécessitant un appel de puissance important pendant un court délai. Le supercondensateur possède une puissance

instantanée plus importante que celle des batteries et une énergie plus grande que celle des condensateurs classiques. Sa durée de vie est plus élevée que celle des batteries (~10 ans).

Le principe général de fonctionnement des supercondensateurs repose sur la formation d'une double couche électrochimique à l'interface d'un électrolyte et d'une électrode polarisable de grande surface spécifique. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif complet entraîne le stockage électrostatique de charges aux deux interfaces électrode-électrolyte qui se comportent comme deux condensateurs en série. Le système restitue la charge accumulée avec une excellente efficacité et pendant un très grand nombre de cycles. Nous distinguons deux familles principales de supercondensateurs :

- les supercondensateurs de type électrostatique, dans lesquels le stockage de l'électricité s'effectue par un simple déplacement de charges électroniques et ioniques.

- les supercondensateurs de type électrochimique, dans lesquels interviennent, en plus, des processus faradiques réversibles. Leurs électrodes sont donc susceptibles de subir des réactions d'oxydo-réduction réversibles. Les principaux matériaux d'électrode pour supercondensateurs électrochimiques sont inorganiques (oxydes de métaux) [45, 46] ou organiques (polymères conducteurs) [47]. Dans le domaine des matériaux d'électrodes inorganiques, le meilleur candidat à ce jour est le dioxyde de ruthénium [46] (figure I.5). En effet, associé à un électrolyte à conduction protonique tel que l'acide sulfurique, il peut mettre en jeu des degrés d'oxydation +II à +IV [48] dans une fenêtre de potentiel d'environ 1,35 V. Cet oxyde présente une excellente stabilité chimique vis-à-vis des solutions aqueuses acides, une conductivité électronique élevée dans les états oxydés et réduits et aussi une bonne aptitude à la conduction des ions H^+ lorsqu'il est hydraté. De plus, plusieurs protocoles de préparation ont permis d'obtenir des surfaces spécifiques situées entre 10 et 100 $m^2 g^{-1}$ [49], avec des capacités spécifiques variant de 380 $F g^{-1}$ pour des films électro-déposés à 760 $F g^{-1}$ pour la forme hydratée amorphe $RuO_2 \cdot H_2O$ [45, 50]

Le principe de fonctionnement des supercondensateurs à électrodes à base de RuO_2 est le suivant :

- au départ, les deux électrodes sont équivalentes et contiennent du ruthénium aux degrés d'oxydation +II, +III et +IV ;
- Lorsque le système est polarisé, l'une des électrodes est oxydée pour tendre vers la stœchiométrie RuO_2 , tandis que l'autre est réduite d'autant.

Le fonctionnement des électrodes est majoritairement faradique (réaction redox de surface) et faiblement électrostatique (double couche). L'énergie est accumulée sous forme

d'espèces réduites ou oxydées. Ces dispositifs de stockage sont qualifiés de pseudo-supercondensateurs ou ultra-condensateurs.

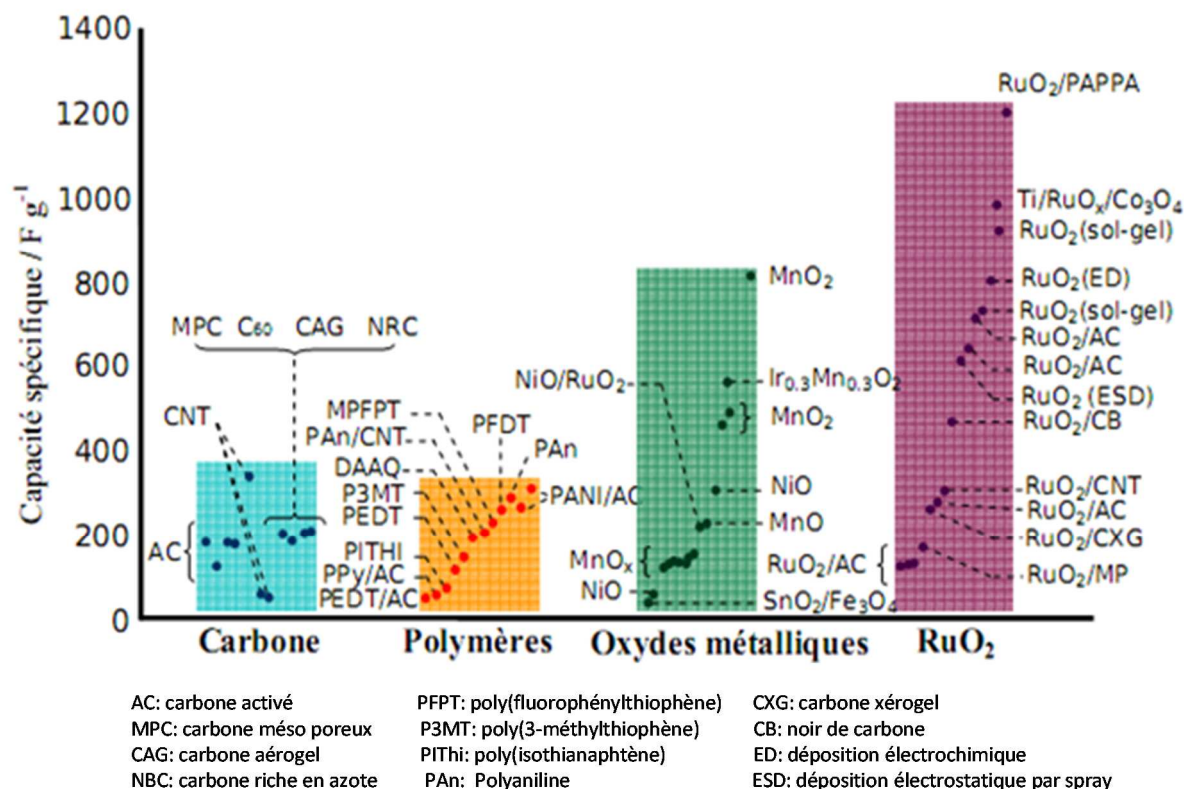


Figure 1.5: Comparaison des valeurs de pseudo-capacité rapportées dans la littérature pour différents matériaux d'électrodes pour condensateurs électrochimiques [46].

1.4.4. Les applications du dioxyde de ruthénium RuO_2

Les diverses caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de ruthénium font de lui un matériau de choix pour des applications dans différents domaines. Ainsi,

- RuO_2 est utilisé pour la formation de thermocouples à basse température (domaine de température $< 1 \text{ K}$) [51].
- Dans le domaine de la microélectronique, des éléments à base de RuO_2 sont déjà proposés comme électrodes pour composants CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) et pour mémoires RAM (Random Access Memory) [52, 53]. Subramanian *et al.* [54] utilisent RuO_2 sous forme de poudre (grande surface spécifique) comme un excellent matériau supercapacitif.
- Dans le domaine de la catalyse, RuO_2 est l'un des catalyseurs les plus efficaces pour les réactions d'oxydation de CO [55], NO [56], C_2H_4 [57, 58] et CH_3OH [59] et il est utilisé industriellement.

- Récemment, RuO₂ a servi comme matériau d'électrode sensible dans des dispositifs appelés « langues électroniques » utilisées pour les analyses qualitatives d'eaux naturelles [60]. Une autre application de RuO₂ (comme sonde) au sein d'un pH-mètre a été proposée par Yi-Hung Liao *et al.* [61].
- Plus récemment encore, Gonçalves *et al.* [62] ont montré que le dioxyde de ruthénium est un bon candidat comme électrode de traitement des déchets organiques dans les processus anaérobies.

I.5. L'oxydation sèche du ruthénium

L'oxydation thermique par voie sèche est un traitement de surface qui permet d'obtenir soit une couche, soit des nanostructures d'oxyde sur la surface d'un matériau métallique.

I.5.1. Oxydation thermique à l'air

Un échantillon de ruthénium a été traité à l'air entre 373 et 673 K par Sharma *et al.* [63] afin d'étudier son utilité pour des contacts électriques. Ils ont constaté qu'à $T \leq 473$ K, le ruthénium forme une couche d'oxyde qui provoque une résistance de contact élevée. Lorsque la température augmente au-delà de 573 K, il se forme du dioxyde de ruthénium (RuO₂) qui a une faible résistance de contact.

Pour confirmer ces résultats, ces auteurs ont déterminé par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la composition chimique de la surface de coupons de ruthénium oxydés à 373 et 573 K et d'un coupon de Ru exposé à l'air ambiant pendant 26 jours. Dans ce dernier cas, un pic de Ru ³d_{5/2}, apparaît à 281,1 eV, tandis que trois pics O ¹S apparaissent à 530,2, 532,1 et 533,8 eV. Selon Augustynski *et al.* [64], le pic à 530,2 eV est celui de RuO₂. Celui à 532,1 eV est attribué à RuO₃ [64, 65]. Le pic à 533,8 eV serait dû aux molécules d'eau et d'oxygène adsorbées. Le coupon oxydé à T = 573 K présente trois pics : celui de Ru ³d_{5/2} à 280,9 eV et deux pics de O ¹S à 530,1 et 532,1 eV. Par comparaison avec les pics du coupon laissé à l'air libre, ces auteurs ont conclu que la couche d'oxyde formée est du RuO₂ recouvert de RuO₃. Le coupon oxydé à 373 K présente également 3 pics : celui de Ru ³d_{5/2} à 280,4 eV et ceux de O ¹S à 531,8 et 533,5 eV. Le pic à 533,5 eV est celui de l'oxygène et/ou de l'eau adsorbée. Le pic à 531,8 eV est celui d'un atome d'oxygène lié à un atome de ruthénium, mais qui n'a pas le même environnement chimique que celui des atomes d'oxygène dans RuO₂. Le rapport O/Ru de la couche d'oxyde élaborée à 373 K est proche de 1 tandis que celui de la couche obtenue à 573 K est proche de 2. L'oxyde obtenu à basse

température serait donc RuO et celui obtenu à $T \geq 573$ K est du RuO₂. Kim *et al.* [65] ont obtenu des résultats similaires.

I.5.2. Oxydation thermique par l'oxygène atomique (température ambiante) ou l'oxygène moléculaire (haute température)

L'oxydation des métaux du groupe du platine (MGP) nécessite généralement de hautes températures et des pressions partielles d'oxygène moléculaires élevées. *Dans le cas du ruthénium, des pressions d'oxygène pur au-dessus de 10^{-5} mbar et des températures supérieures à 500 K sont nécessaires pour son oxydation* [66, 67].

Pendant la formation des oxydes, la liaison métal—métal est remplacée par la liaison métal—oxygène. Le processus étant thermiquement activé, les basses températures représentent donc le facteur limitant de l'oxydation. La dissociation ou l'adsorption de l'oxygène peuvent également constituer un facteur limitant dans le processus d'oxydation à partir d'une phase gazeuse du ruthénium. En effet, une fois la surface saturée d'atomes d'oxygène chimisorbés, celle-ci ne pourra plus accueillir d'atomes d'oxygène supplémentaires [68-71].

Une étude récente réalisée en microscopie à effet tunnel (en anglais, STM pour scanning tunneling microscope) par B. Herd *et al.* (2012) [71] a montré que l'oxydation du Ru(0001) par l'oxygène moléculaire exige des températures et des pressions élevées pour la formation des clusters de RuO₂ qui précède la croissance des films de RuO₂ (110).

En lithographie EUV (Extreme Ultra-Violet), des couches protectrices ultraminces (2 nm) de ruthénium ont été déposées pour protéger des multicouches de miroirs utilisées dans certains dispositifs contre l'oxydation. Toutefois, dans les chambres de lithographie EUV, la présence simultanée de la lumière EUV et d'eau (à une pression partielle de 10^{-6} mbar) provoque, à température ambiante, l'oxydation des couches minces de Ru, ce qui entraîne la détérioration de la réflectivité optique [72, 73]. Cependant, l'oxydation de ces couches protectrices ultraminces de Ru par l'oxygène moléculaire ne s'opère qu'au-delà de 473 K [74]. Dans cette technique de lithographie, l'oxydation des couches s'effectue donc principalement par les molécules d'eau. Elle est gouvernée par des électrons secondaires libérés par la lumière EUV arrivant sur la surface des miroirs. Ces électrons émis vont stimuler de façon continue l'oxydation des molécules d'eau adsorbées à la surface du ruthénium et engendrer la formation d'oxygène atomique. Les atomes d'oxygène ainsi produits vont s'accumuler sur la surface de la couche protectrice de Ru et conduire à son oxydation.

Dans une étude récente concernant l'oxydation en phase gazeuse de Ru(0001) à l'aide d'un microscope à effet tunnel, Herd *et al.* (2013) [75] ont établi en travaillant sous flux d'oxygène atomique, que O ne peut être le facteur limitant l'oxydation. Afin d'être aussi proche que possible des conditions de réaction utilisées en lithographie EUV, ces auteurs ont travaillé sous flux d'oxygène atomique à 300 K et 10^{-6} mbar, c'est-à-dire dans des conditions de pression et température comparables à celles utilisées EUV. De leurs études, il résulte que l'oxygène atomique est capable de former principalement des clusters de Ru—O, le long des bords de marches simples et doubles (« single step », « double steps »), mais moins fréquemment sur les terrasses. La formation des clusters de Ru—O à température ambiante implique l'introduction d'une surface mobile constituée de plusieurs clusters. Ces clusters de faible dimensionnalité serviront ensuite de précurseur car leur rencontre formera des clusters de taille plus importante.

a. Oxydation de Ru(0001) à température ambiante par l'oxygène atomique : influence de la pression partielle d'oxygène

L'oxygène atomique utilisé pour l'oxydation a été obtenu par craquage thermique (Oxford Applied Research : TC 50-Universal Thermal Cracker), méthode qui permet de quantifier l'influence de la pression partielle en O.

- Pression partielle de l'oxygène atomique égale à $26,6 \times 10^{-6}$ mbar

Lorsque la pression partielle d'oxygène atomique est de $26,6 \times 10^{-6}$ mbar, l'oxydation à température ambiante de Ru(0001) montre que les bords de marches simples se corrodent légèrement et sont décorés de petits clusters de Ru—O. Les bords de marches doubles sont moins décorés que ceux des marches simples. On retrouve aussi peu de clusters sur les terrasses qui ne subissent aucune trace de corrosion (figure I.6a). Herd *et al.* [75] concluent que la formation de ces clusters à température ambiante signifie que l'approvisionnement en atomes de Ru ne constitue pas le facteur limitant de l'étape initiale d'oxydation.

La formation de ces clusters n'étant pas possible en présence de l'oxygène moléculaire et à température ambiante, ils suggèrent que les premiers stades d'oxydation de Ru(0001) par l'oxygène moléculaire sont très certainement limités par la dissociation de O₂.

- Pression partielle de l'oxygène atomique égale à $53,2 \times 10^{-6}$ mbar

Quand la pression partielle d'oxygène atomique passe de $26,6 \times 10^{-6}$ à $53,2 \times 10^{-6}$ mbar, ces auteurs observent une augmentation de la densité des petits clusters à la fois le long des bords de marche simple et sur la terrasse (figure I.6b).

- Pression partielle de l'oxygène atomique égale à $106,4 \times 10^{-6}$ mbar

A une pression partielle de $106,4 \times 10^{-6}$ mbar, ils remarquent une augmentation de la densité de clusters identiques le long des bords de marche double. La densité demeure toutefois faible comparée à celle observée le long des bords de marche simple. On observe naturellement une augmentation forte des clusters de Ru—O sur les terrasses (figure I.6c).

Ces résultats, comparés à ceux obtenus à haute température par la même équipe et qui feront l'objet du prochain paragraphe, montrent que la présence de clusters sur la terrasse est un phénomène propre à la température ambiante [75]. En effet, les auteurs de l'étude ont constaté que les précurseurs Ru—O ne sont pas seulement mobiles le long des bords de marche simple, mais aussi sur les terrasses. Leur diffusion est beaucoup plus lente à température ambiante qu'à température élevée. Ceci explique la formation de nombreux clusters de faible dimensionnalité le long de bords de marches simples et sur les terrasses. La rencontre de ces clusters de faible dimensionnalité va d'abord former des noyaux de Ru—O qui vont ensuite s'agglomérer pour former des clusters bien perceptibles de Ru—O.

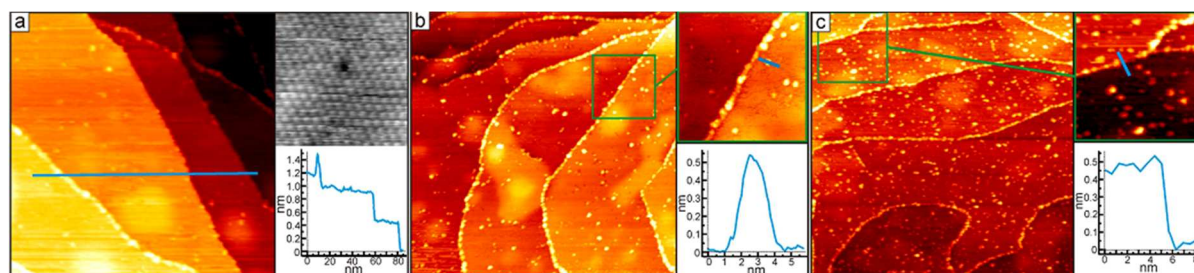


Figure I.6: Images STM de Ru(0001) exposé à température ambiante à différentes concentrations d'oxygène atomique: a) Image STM agrandie de la monocouche d'oxygène chimisorbé $(1 \times 1)O$ sur Ru(0001) et ligne de balayage à $P = 26,6 \times 10^{-6}$ mbar de O. b) Image STM agrandie et ligne de balayage à $P = 53,2 \times 10^{-6}$ mbar de O. c) Image STM agrandie et ligne de balayage à $P = 106,4 \times 10^{-6}$ mbar de O. Paramètres du microscope à effet tunnel (STM): a) ($U = 1,3$ V ; $I = 1,0$ nA ; 200 nm \times 200 nm), b) ($U = 1,0$ V ; $I = 1,0$ nA ; 200 nm \times 200 nm et 50 nm \times 50 nm), c) ($U = 0,9$ V ; $I = 1,0$ nA ; 200 nm \times 200 nm et 50 nm \times 50 nm) [75].

b. Oxydation de Ru(0001) à température élevée par l'oxygène moléculaire : influence de la pression partielle d'oxygène

Les études antérieures effectuées sur l'oxydation du ruthénium respectivement grâce à la diffraction des rayons X *in situ* (SXRD, pour Surface X-Ray Diffraction) [76] et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) [77] ont montré que les conditions d'oxydation du Ru(0001) en vue de l'obtention d'une couche macroscopique d'oxyde de ruthénium sont : une pression partielle d'oxygène moléculaire au-dessus de 10^{-5} mbar et une température

supérieure à 500 K. Dans le but de confirmer ces résultats, Herd *et al.* (2012) [71] ont étudié l'influence de la pression sur l'oxydation du ruthénium en travaillant soit en dessous, soit au-dessus de 10^{-5} mbar. La température de travail est égale à 680 K.

- Pression partielle égale à 10^{-6} mbar

Lorsque le ruthénium Ru(0001) est exposé pendant 1 h à une pression de 10^{-6} mbar de O_2 et à une température de 680 K, on observe des défauts appelés « step bunches » qui correspondent à des amas ou clusters (longueur : 10 nm, hauteur : 1 nm) isolés qui sont attribués au RuO_2 (figure I.7). Cette équipe constate qu'en explorant la surface, on rencontre occasionnellement ces clusters sur des bords de marches multiples (figure I.7b). La taille critique d'un cluster étant ≤ 10 unités (une unité correspond ici au paramètre de maille correspondant au plan (110) qui est théoriquement de 0,317 nm), B. Herd *et al.* [71] concluent que l'étape initiale de la croissance de ces clusters est un processus auto-catalytique qui s'arrête au-delà de 10 nm.

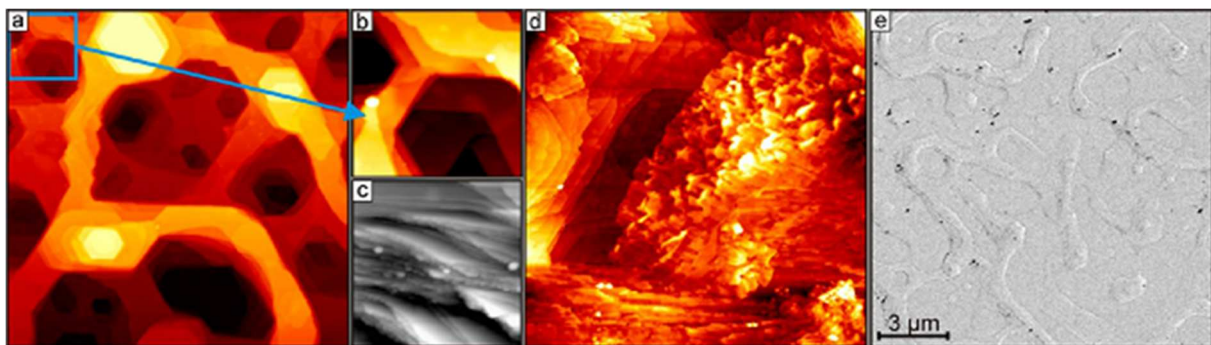


Figure I.7: a) Surface de Ru(0001) exposé pendant 1 h à $P = 10^{-6}$ mbar de O_2 , $T = 680$ K. b) Image agrandie de la zone en bleu : clusters de RuO_2 localisés dans les marches multiples. c) Image de la zone renfermant des défauts appelés « step bunches » : les clusters sont bien visibles. d) Ru(0001) exposé pendant 5 h à $P = 10^{-6}$ mbar de O_2 , $T = 680$ K : on observe des îlots d'oxyde dans la « bunching region ». e) Image MEB : on voit de manière disparate des petits spots d'oxyde (taches noires) dans les « bunching regions ». Paramètres du STM : a) ($U = 1,2$ V ; $I = 1,0$ nA ; 1000 nm \times 1000 nm). b) ($U = 1,2$ V ; $I = 1$ nA ; 200 nm \times 200 nm). c) ($U = 0,8$ V ; $I = 1,0$ nA ; 1000 nm \times 1000 nm) [71].

- Pression partielle égale à 10^{-5} mbar

Lorsque l'échantillon est soumis pendant 960 s à un flux d'oxygène dont la pression partielle est égale à 10^{-5} mbar et à une température de 680 K, on constate que la plupart des terrasses sont exemptes d'oxyde (figure I.8a). Sur les bords de marches, on ne trouve aucune

trace de corrosion (figure I.8). Les îlots ultraminces d'oxyde sont rarement présents sur la surface et sont localisés sur les bords de marches multiples (figure I.8b). Ces îlots ne se développent le plus souvent que sur les bords de marches situés sur les terrasses supérieures. Au-dessus des îlots d'oxyde, un cluster se forme souvent en saillie avec une hauteur typique de 1,5 nm (figure I.8c). Ce cluster renferme des atomes de Ru (5 fois coordonnés) qui vont permettre la croissance des couches minces de RuO₂. La couche mince formée a une épaisseur de 0,7 nm. Cette valeur correspond à la valeur d'une monocouche de RuO₂ (110) qui est entre 0,6 et 0,9 nm [71].

A la résolution atomique, des structures en lamelle apparaissent. Elles sont caractéristiques de l'orientation de RuO₂ suivant le plan (110) et ont été attribuées aux ponts oxygène. La distance entre deux rangées consécutives est de 7,2 Å au lieu des 6,4 Å attendus. Des élongations similaires de la maille cristalline ont été reportées par He *et al.* [78] (7,6 Å) et par Rösler *et al.* [79] (7,2 Å).

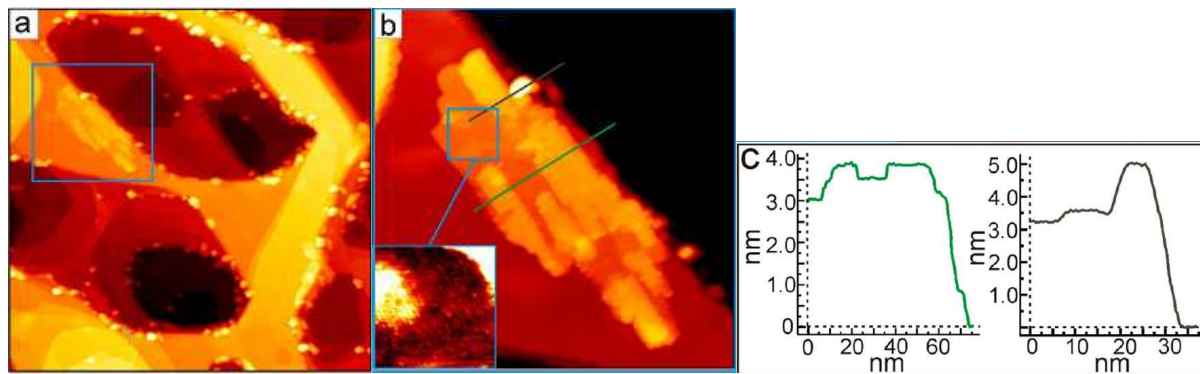


Figure I.8 : a) Surface de Ru(0001) exposée pendant 960 s à $P = 10^{-5}$ mbar de O₂, $T = 680$ K. b) Zoom effectué dans la zone contenant des îlots d'oxyde et résolution atomique de la couche d'oxyde. c) ligne de balayage à travers un îlot d'oxyde avec une hauteur de 0,3 nm et une hauteur apparente de la première couche d'oxyde de 0,7 nm. La 2^e ligne de balayage passe par le sommet d'un cluster avec une hauteur de 1,5 nm au-dessus de la terrasse supérieure. Les paramètres du STM : a) ($U = 1,1$ V ; $I = 1,0$ nA ; 500 nm \times 500 nm). b) ($U = 0,9$ V ; $I = 1,0$ nA ; 160 nm \times 160 nm) [71].

La figure I.9a montre que tous les bords de marches sont décorés, mais aucun cluster n'est observé sur les terrasses. Toutefois, des clusters sont présents sur les bords de marches multiples, mais pas sur les bords de marches simples (figure I.9). Les clusters observés ont en moyenne une longueur de 10-20 nm et une hauteur de 1-2 nm [71]. Sur la figure I.9b, on voit une image d'un cluster de forme arrondie, d'une hauteur de 20 nm et d'une surface de base de

10 nm×15 nm. Les auteurs pensent que ce cluster est du RuO₂ puisque l'exposition de la surface de Ru(0001) à une faible concentration d'oxygène ne conduit pas à la formation de clusters [71, 76, 77]. Ces clusters semblent se développer sur la couche supérieure de Ru(0001), car leur profondeur par rapport à la terrasse environnante est de 0,2 nm. La zone corrodée de Ru(0001) sur la terrasse supérieure représente environ 20% de la taille des clusters qui l'entourent. Le reste des atomes de Ru(0001) nécessaires pour le développement de ces clusters de RuO₂ provient sans doute des bords de marches. Un cluster allongé est représenté par la figure I.9c. Ce cluster, dont la taille est estimée à 0,3 nm, se développe dans la couche supérieure de Ru(0001) et est constitué de RuO₂ (110). Sur la figure I.9a, on peut remarquer que 5 ou 6 clusters allongés sont soit orientés dans la même direction, soit orientés entre eux avec des angles de 120°.

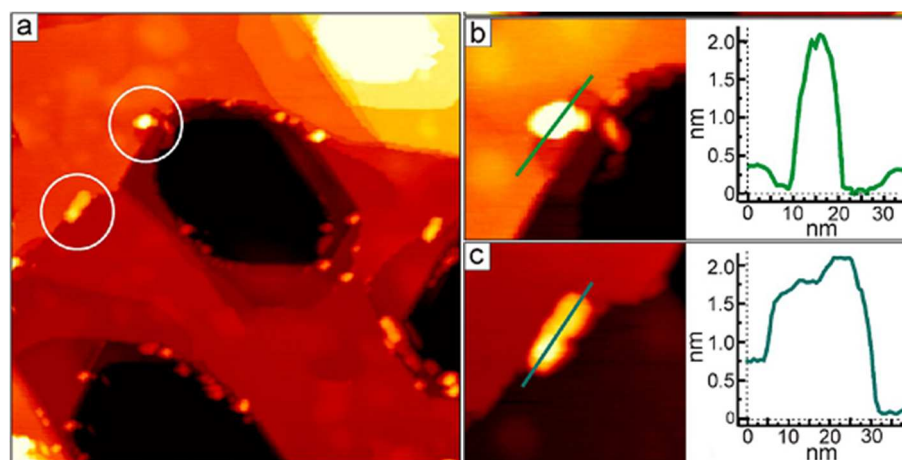


Figure I.9: Surface de Ru(0001) exposée pendant 960 s à $P = 10^{-5}$ mbar de O₂, $T = 680$ K (a). Zoom effectué sur la zone contenant un cluster d'oxyde de forme arrondie (b) et ligne de balayage (c). Paramètres du STM : a) ($U = 1,1$ V ; $I = 1,0$ nA ; 300 nm× 300 nm). b) ($U = 0,9$ V ; $I = 1,0$ nA ; 60 nm × 60 nm). c) ($U = 0,9$ V ; $I = 1,0$ nA ; 60 nm× 60 nm) [71].

- Pression partielle égale à 5×10^{-5} mbar

A haute température (680K) et à pression élevée (5×10^{-5} mbar), la surface de Ru(0001) exposée pendant 960 s à un flux d'oxygène moléculaire est entièrement recouverte d'une couche d'oxyde (figure I.10b). Cette couche d'oxyde renferme des structures en lamelles avec des dimensions latérales de 20 nm×10 nm. Cette morphologie avait été déjà observée dans des travaux antérieures [76, 79, 80].

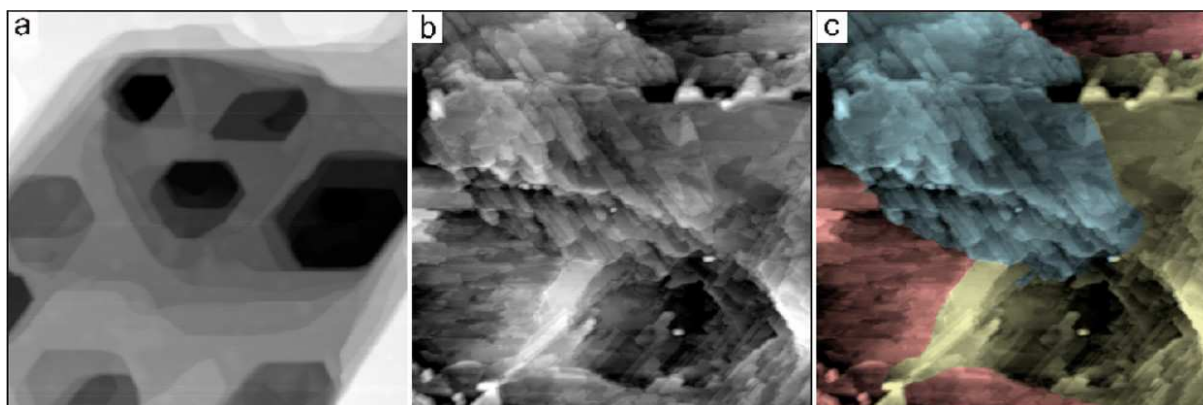


Figure 1.10 : a) Surface de Ru(0001). Les trous sont dus à la pulvérisation cathodique d'ions argon et au recuit partiel à $T < 1100$ K. b) Surface de Ru(0001) exposé pendant 960 s à $P = 5 \times 10^{-5}$ mbar de O_2 , $T = 680$ K : la couche de RuO_2 est dense mais très rugueuse. Les structures en lamelles observées présentent trois domaines distincts. c) Les différents domaines observés sur la couche d'oxyde sont représentés par trois couleurs : bleu, rouge et jaune. Paramètres du STM : a) ($U = 1,1$ V ; $I = 1,0$ nA ; 500 nm \times 500 nm). b) ($U = 1,2$ V ; $I = 1,0$ nA ; 500 nm \times 500 nm) [71].

I.5.3. Oxydation du ruthénium à haute température (1073–2363 K)

Les travaux sur le système ruthénium-oxygène à très haute température sont rares et, dans une certaine mesure, discordants. Remy et Kohn [81] ont fourni des données sur la pression de dissociation de $RuO_2(s)$. Alock et Hooper [7] ont étudié dans l'intervalle 1473-1673 K la volatilité du ruthénium sous flux d'oxygène. Ils ont également fait cette étude en fonction de la pression d'oxygène à $T = 1553$ K. Ils ont constaté que la pression de vapeur est proportionnelle à $P_{O_2}^{1/2}$. Ils ont proposé que la phase gazeuse contienne des composés Ru_xO . Schäfer *et al.* [82] ont étudié, d'abord à 1073 K puis dans la gamme 1738-2363 K, l'effet de la pression d'oxygène sur la vapeur d'équilibre produite. Ils ont mis en évidence la présence des espèces gazeuses RuO_4 et RuO_3 . La pression de dissociation de RuO_2 obtenue par ces auteurs est inférieure à celle rapportée par Remy et Kohn [81]. L'équipe de Bell [4] a travaillé entre 1073 et 1773 K sous une pression d'oxygène variant de 0,01 à 1,013 bar. Les résultats obtenus sont comparables à ceux de l'équipe de Schäfer [2]. Bell *et al.* montrent que la seule phase condensée qu'ils observent est RuO_2 . A $T = 1813$ K, la pression de dissociation de cet oxyde atteint 1,013 bar. L'effet de la pression d'oxygène sur la pression d'équilibre produite dans les conditions étudiées indique également la présence de deux espèces gazeuses : RuO_3 et RuO_4 . Ces auteurs se sont servis des valeurs de pressions partielles pour déterminer

l'enthalpie de formation et l'entropie standard de chaque oxyde, à 298 K. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Enthalpies de formation et entropies standard des différents oxydes de ruthénium à 298 K [4].

Oxyde	ΔH°_{298} (Kcal mol ⁻¹)	S°_{298} (J K ⁻¹)
RuO ₂ (s)	-72,2 ± 2,0	12,5 ± 2,0
RuO ₃ (g)	-18,0 ± 4,0	63,7 ± 4,0
RuO ₄ (g)	-46,7 ± 5,0	65,5 ± 5,0

Au terme de cette partie, nous constatons qu'il n'est pas possible de former des nanostructures d'oxyde de ruthénium par oxydation thermique à l'air ou en présence d'oxygène. Pour cette raison, nous présenterons par la suite des procédés de traitements pouvant conduire à la formation des nanostructures d'oxyde de ruthénium.

I.6. Procédés de synthèse en phase gazeuse de nanostructures de RuO₂

L'oxydation thermique du ruthénium ne permet pas de former des nanostructures en surface présentant de grands facteurs d'aspect. Néanmoins, il existe de nombreux procédés de synthèse de nanostructures de RuO₂. Nous ne présentons ici que ceux basés sur l'utilisation d'une phase gazeuse afin de limiter l'étendue de ce chapitre.

I.6.1 Synthèse par CVD à la pression atmosphérique

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur consiste à déposer un matériau solide sous forme d'une couche mince de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur sur un substrat, à partir de réactions chimiques mettant en jeu des précurseurs gazeux composés des éléments du dépôt. Lee *et al.* [83] ont formé des nanofils d'oxyde de ruthénium par évaporation chimique d'une poudre de RuO₂ (99,9%) dans un four tubulaire trois zones. Dans ce four, a été introduit un tube en quartz préalablement nettoyé et maintenu à la pression atmosphérique. La poudre de RuO₂ est placée au centre du tube et le substrat à environ 15 cm. Après un prétraitement sous un flux d'hélium, l'ensemble a été porté à haute température (1223-1273 K). Le débit d'hélium est fixé à 300 Nccm (normaux centimètres cubes par minute ou encore centimètres cubes par minute en conditions normales de température et de pression : 273 K et 1 atm) et le débit d'oxygène varie entre 0 et 50 Nccm. Après 2 heures d'oxydation suivies d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante, ces auteurs

obtiennent des nanofils monocristallins d'oxyde de ruthénium et ce quelle que soit la nature du substrat ou la pression partielle en oxygène (figure I.11). Le mécanisme de formation de nanofils proposé par ces auteurs est le suivant : RuO_2 s'oxyderait en RuO_4 qui va ensuite se sublimer et se recristalliser pour former des nanostructures de RuO_2 (réduction de RuO_4 en RuO_2).

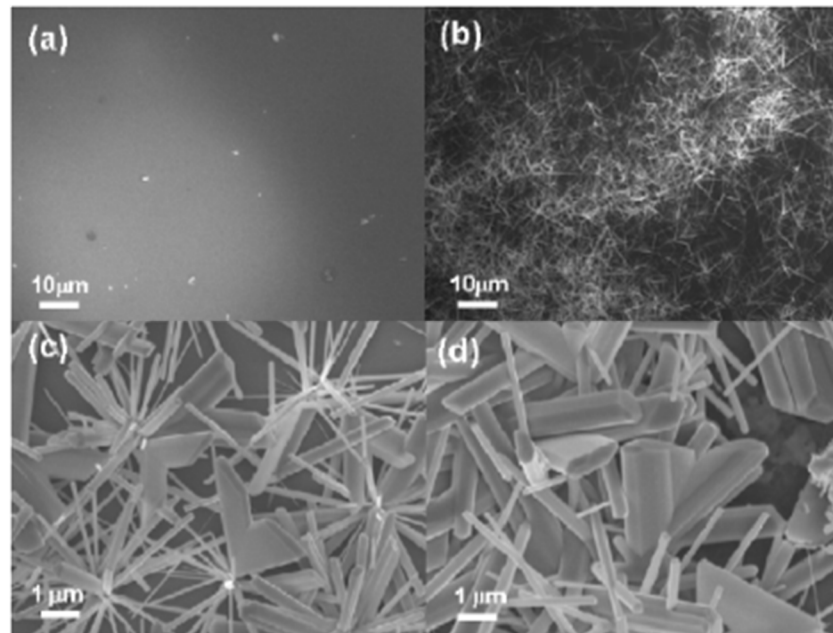


Figure I.11 : Images MEB des nanofils de RuO_2 sur silicium obtenus à différents débits d'oxygène : a) He : 300 Nccm. b) He : 300 Nccm et O_2 : 15 Nccm. c) He : 300 Nccm et O_2 : 30 Nccm. d) He : 300 Nccm et O_2 : 50 Nccm.

I.6.2 Synthèse par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)

La MOCVD est un procédé de dépôt de couches minces dans lequel les éléments à déposer, introduits sous forme d'organométalliques ou d'hydrures, sont amenés par un gaz vecteur vers un substrat où ils se décomposent [84]. Plusieurs groupes de recherche ont utilisé ce procédé pour synthétiser des couches minces de dioxyde de ruthénium [85-88].

Ainsi Chen *et al.* [87] ont utilisé le précurseur Bis(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionato)(1,5-cyclooctadiène)ruthénium(II), $(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Ru}$, qu'ils ont déposé sur divers substrats tels que le tantalate de lithium (TaLiO_3), le saphir et le silicium revêtu de platine, tous portés à des températures allant de 593 à 773 K. Le débit d'oxygène varie de 50 à 70 Nccm. La température du réservoir contenant le précurseur est de 443 K, la pression de travail est de 1,33 mbar. Ils ont obtenu des nano-tiges de RuO_2 (figure I.12a). Chen *et al.* [88],

quant à eux, ont fait croître à l'aide de ce procédé sur un substrat en rutile (TiO_2) déposé sur du silicium, des nano-tiges verticales et coudées (en forme de V) de RuO_2 (figure I.12b). Les précurseurs utilisés sont le bis(ethylcyclopentadienyl) ruthenium (II), et le titanium-tetraisopropoxide (TTIP, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$). Les morphologies des nanostructures obtenues sont présentées figure I.12.

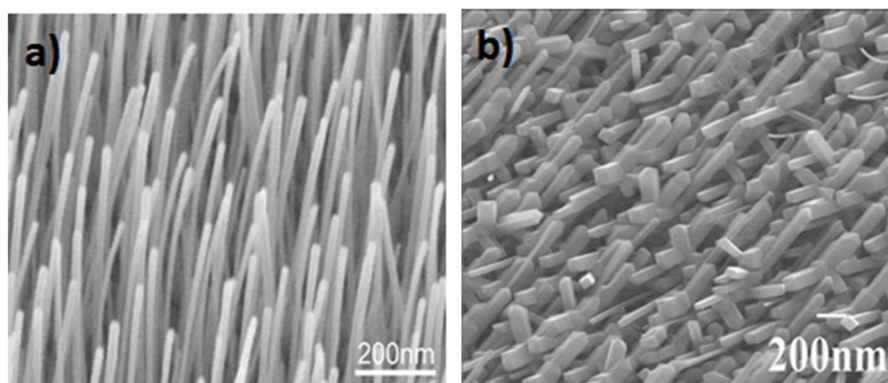


Figure I.12 : Nano-tiges de RuO_2 sur (TaLiO_3) (a), nano-tiges verticales et en forme de V de RuO_2 sur TiO_2 (b).

I.6.3. Synthèse par évaporation thermique

La synthèse par évaporation thermique consiste à évaporer sous vide un matériau à déposer, en le chauffant à haute température, de manière à ce que la pression de vapeur soit supérieure à la pression régnant dans l'enceinte. Ensuite, la condensation des molécules de vapeur conduit à la formation d'une couche mince sur un substrat. Liu *et al.* [89] et Neupane *et al.* [90] ont exploité cette technique afin d'élaborer des nanostructures d'oxydes métalliques. Les nanostructures de RuO_2 sont synthétisées sur du silicium revêtu d'une couche d'or (2,5 à 40 nm) par évaporation thermique d'une poudre anhydre de RuO_2 (99,9%), dans un tube de quartz chauffé par effet joule. Le tube de quartz a été préalablement nettoyé, puis scellé et mis sous vide jusqu'à une pression limite d'environ $1,3 \times 10^{-3}$ mbar. L'évaporation thermique est faite entre 1193 K et 1233 K avec une pression de travail de 2,7 mbar par le groupe de Y.-L. Liu, alors que celui de S. Neupane opère à 1273 K et sous une pression de travail de 4 mbar. Les morphologies des structures obtenues par ces deux équipes sont respectivement représentées figures I.13a et I.13b.

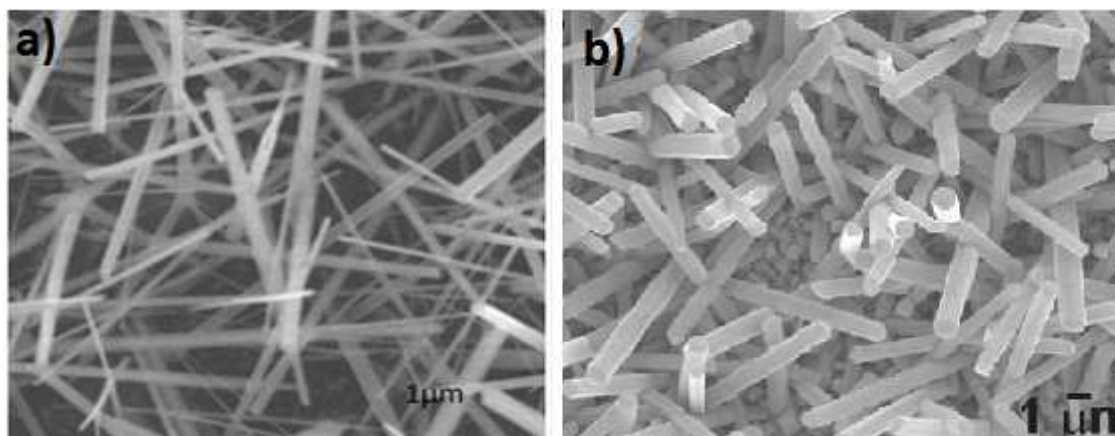


Figure I.13: (a) Nanofils de RuO_2 d'après [89], (b) nano-tiges de RuO_2 d'après [90].

I.6.4. Synthèse par ablation laser pulsé (PLD)

L'ablation laser consiste à illuminer un matériau cible qui est le matériau à déposer avec un laser. Lorsque la densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face. L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise-en-œuvre, un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat. Elle offre également (dans le cas de matériaux complexes tels que les oxydes par exemple) la possibilité d'utiliser des pressions élevées de gaz réactifs ou de réaliser des structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel de plusieurs cibles. Enfin, elle permet une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts *in situ* favorisées par la vitesse élevée d'éjection des espèces qui ont une grande mobilité à la surface du substrat. Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation fréquente de gouttelettes, de 1 μm de diamètre typiquement, affectant l'état de surface des films. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur. Plusieurs auteurs tels que Iembo *et al.* [91] et Jia *et al.* [92] ont employé cette technique pour élaborer des couches minces de RuO_2 . L'équipe de Q.X. Jia a déposé des films minces de RuO_2 sur différents substrats (oxyde de magnésium : MgO ; aluminate de lanthane : LaAlO_3 et zircone stabilisée à l'yttrium : YSZ) par PLD, en utilisant un laser à excimère XeCl^* ($\lambda = 308 \text{ nm}$) avec 20 impulsions par seconde et une densité d'énergie de 2 J cm^{-2} . La fréquence du laser varie entre 5 et 20 Hz. La cible utilisée est une pastille de RuO_2 obtenue à partir de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ contenant 55,85% massique de Ru. Cette cible a été obtenue en chauffant de la poudre métallique à 773 K à l'air libre pendant 48 h. Les auteurs de ce travail ont constaté que les films déposés sur MgO sont polycristallins,

présentant une famille de plans orientés {110} alors que les films déposés sur LaAlO₃ et sur YSZ sont monocristallins.

I.6.5. la synthèse par pulvérisation réactive

La pulvérisation réactive consiste à remplacer le gaz de décharge neutre, en tout ou partie, par un gaz chimiquement réactif. Ce procédé peut être utilisé pour pulvériser un métal en présence d'un gaz réactif (par exemple de l'oxygène qui conduit à un oxyde, ou de l'hydrogène qui produit un hydruure), ou bien pour pulvériser un composé en présence d'un gaz réactif de manière à maintenir la même composition dans le dépôt. Huang et Chen [93] ont exploité ce procédé en mode radiofréquence pour élaborer des couches de dioxyde de ruthénium sur du silicium à partir de ruthénium massif (99,9%). Les conditions de pulvérisations utilisées sont les suivantes :

- Le pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (Ar - O₂) varie de 10 à 100%
- La pression à l'intérieur de la chambre avant traitement est de 4×10^{-6} mbar et celle de travail de 0,1 mbar
- La puissance radiofréquence est de 100 W

Les films de RuO₂ obtenus par pulvérisation réactive ont ensuite été recuits pendant 30 min sous flux d'oxygène (entre 473 et 1023 K) pour augmenter la taille des cristallites et étudier leur influence sur la résistivité des couches formées. Les couches minces de RuO₂ obtenues avec un pourcentage d'oxygène égal à 50% puis recuites respectivement à 673 et 923 K sont représentées figures I.14a et I.14b.

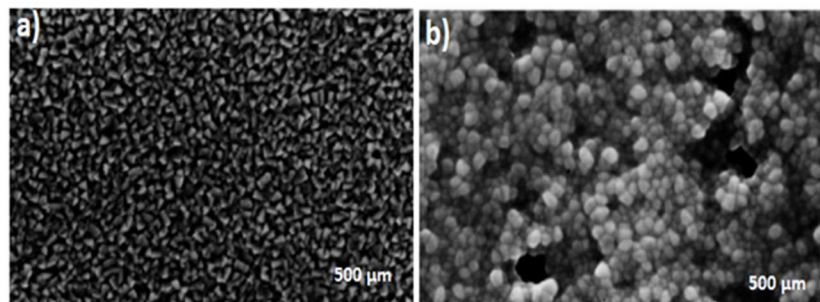


Figure I.14: Couches minces de RuO₂ déposées sur silicium à 50% O₂ puis recuites à : (a) 673 K et (b) 923 K.

I.7. Formation de nanostructures par oxydation plasma

I.7.1. L'oxydation plasma en nanoscience : historique.

La croissance de nano-objets par plasma constitue aujourd'hui une discipline connue sous l'appellation « plasma nanoscience ». Développé par K. Ostrikov du CSIRO au milieu des années 2000, ce domaine connaît aujourd'hui un essor important. Dans cette courte partie, nous nous concentrerons exclusivement sur les nanofils et les nanoparois d'oxydes métalliques pour dresser un état des lieux utile à nos travaux.

Aussi surprenant que cela puisse paraître, et comme nous allons le voir, les derniers modèles de croissance des nanofils d'oxydes métalliques en plasma direct, remettent en question les idées émises voilà quelques années sur le rôle essentiel des ions à basse pression.

Historiquement, Cvelbar *et al.* [94] avaient été les premiers à développer un procédé plasma permettant la formation de nanofils et de nanoparois d'oxydes métalliques (fer (Cvelbar *et al.*[95]), cadmium (Cvelbar *et al.* [96]), niobium (Cvelbar et Mozetič [94]), etc.) par plasma radiofréquence basse pression avec des temps de traitement n'excédant pas la minute. Grâce à ce procédé, il est possible en contrôlant la durée de traitement, la température de la surface et le potentiel plasma (via la nature des gaz utilisés) de faire croître en des temps très courts des nanofils ou des nanoparois (figure I.15).

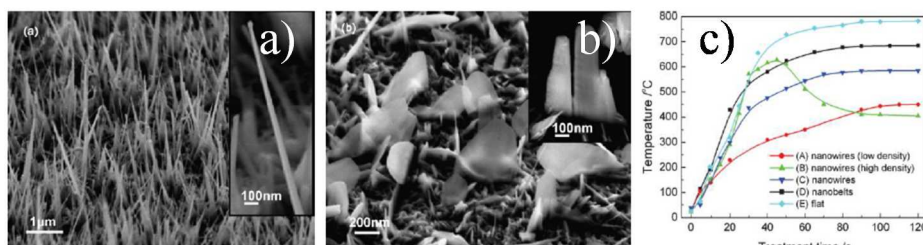


Figure I.15 : (a) Nanofils d'oxyde de fer. (b) Nanoparois d'oxyde de fer. (c) Evolution de la température de synthèse donnant lieu à des nanofils ou à des nanoparois en fonction du temps. D'après Cvelbar *et al.* [95].

Les premiers travaux théoriques sur le sujet [97] proposaient d'attribuer aux ions l'effet de l'anisotropie de croissance des nanofils et des nanoparois (figure I.16).

Filipič et Cvelbar [98] ont décrit la vision actuelle du rôle des plasmas sous basse pression dans la synthèse de nanomatériaux. Il existe deux mécanismes connus pour décrire la croissance d'un nanofil dans un plasma.

Le premier est le modèle solide-liquide-solide (SLS). Les métaux à faible point de fusion fondent et forment une goutte de liquide. L'oxygène du plasma diffuse dans le métal fondu et l'oxyde. L'oxyde métallique se solidifie parce que son point de fusion est supérieur à celui du métal. L'oxyde ainsi précipité est déposé sur la surface du métal en raison de l'effet de tension de surface et forme un site de germination pour les nanofils. Ceux-ci peuvent alors croître soit par un processus top-down soit par un processus bottom-up. Dans le premier cas, la gouttelette est soulevée par le nanofil en cours de croissance et s'élève ainsi tant que de la matière est disponible dans la gouttelette liquide. L'inverse a lieu pour le processus bottom-up où un nanofil est érigé à partir de la gouttelette liquéfiée.

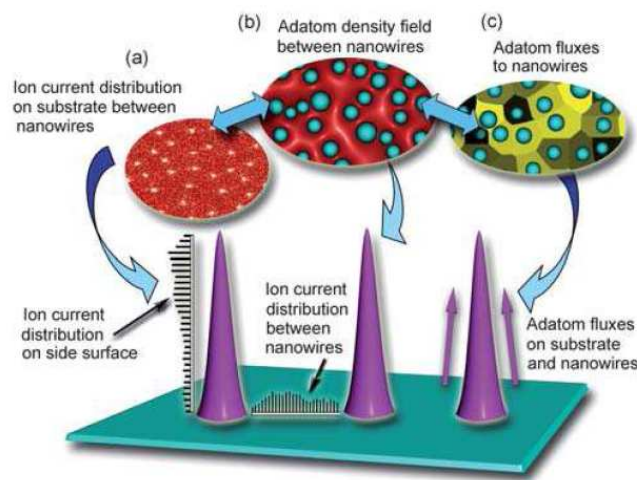


Figure 1.16 : Topographies 3D des flux microscopiques d'ions, champ de densité des adatoms et flux d'adatoms dans les zones de nanofils en cours de croissance. D'après Ostrikov *et al.* [97].

Le modèle solide-solide (SS) s'applique lorsque la température de l'échantillon traité n'atteint pas la température de fusion du métal. Ce modèle prédit que les atomes d'oxygène diffusent directement dans le métal solide. Lorsque la concentration en oxygène dépasse la limite de solubilité dans le métal, l'oxyde précipite. Ainsi, il serait possible que la diffusion d'oxygène au travers de l'oxyde formé puisse être le mécanisme déterminant de la croissance du nanofil en plasma direct, ce qui ne permet pas d'interpréter les cinétiques extrêmement rapides qui conduisent à la formation des nanofils. Il semble donc que les mécanismes de croissance des nanofils en plasma basse pression ne soient pas encore totalement clarifiés.

A haute pression, les choses sont plus claires car les ions n'ont plus d'énergie. L'oxydation est purement thermique mais on bénéficie dans ce cas de l'énergie de dissociation de l'oxygène moléculaire, ce qui permet de travailler avec des atomes d'oxygène et non plus avec O_2 directement (Arnoult *et al.* [99]). La température d'oxydation peut alors

être abaissée, ce qui favorise les processus de diffusion anisotropes et la formation de nanostructures.

I.7.2. Nanostructures élaborées par plasma

Les procédés plasmas ont été largement utilisés pour la synthèse de nanostructures d'oxydes métalliques. Le tableau I.5 regroupe quelques résultats saillants obtenus à ce jour et dont certains seront développés par la suite.

Tableau I.5 : Récapitulatif des procédés plasmas utilisés pour la synthèse de nanostructures.

Nature du procédé plasma	Nanostructures élaborées	Réf.
Plasma magnétron réactif	Nano-tiges de cobalt(Co) sur diamant	[100]
Plasma d'arc électrique glissant (Glidarc)	Nano-tiges d'oxyde de titane TiO ₂	[101]
Plasma DBD (décharge à barrière diélectrique)	Nanostructures d'oxyde de ruthénium	[102]
PECVD micro-ondes	Nanostructures de platine sur diamant	[103]
Microplasma à la pression atmosphérique	Nano-feuillets d'oxyde de molybdène (MoO ₃)	[104]
	Nano-architectures d'oxydes métalliques	[105]
	Nano-feuillets, nano-sphères et nano-sphères décorées de nano-feuillets d'oxyde de molybdène.	[106]
Plasma micro-ondes assisté par des chlorures alcalins	Nanofils d'oxyde de titane TiO ₂	[107]
Post-décharge d'un plasma micro-ondes à la pression atmosphérique	Nanostructures en « nid » faites de bandes concentriques, nanodots de SiO ₂	[99]
	Nanofils localisés d'oxyde de silicium SiO ₂	[108]
	Nanostructures d'oxydes de cuivre CuO	[109]

a. Nanostructures d'oxydes de ruthénium par plasma DBD

La synthèse de nanostructures d'oxyde de ruthénium par DBD (décharge à barrière diélectrique) a été réalisée par Ananth *et al.* [102]. Le réacteur utilisé est représenté figure I.17. Ce réacteur comporte deux électrodes en acier inoxydable (15×4 cm²). La distance qui

les sépare est 15 mm. Deux plaques de verre de 1,5 mm d'épaisseur ont été insérées entre elles et agissent comme barrières diélectriques. Le générateur délivre une tension de 16 à 20 kV à une fréquence de 400 Hz.

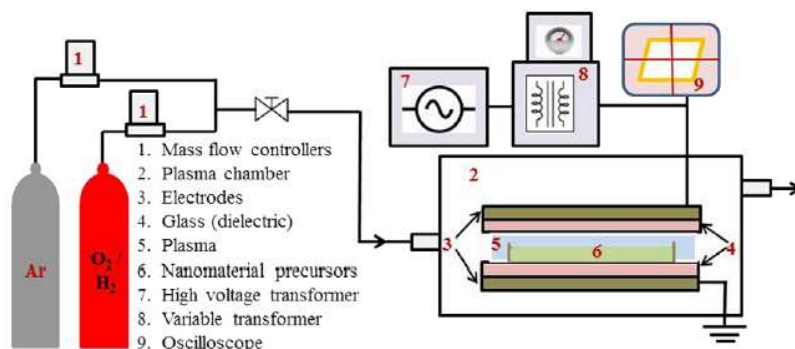


Figure I.17: Dispositif DBD utilisé pour la synthèse des nanostructures de RuO₂ [102].

Ces auteurs ont utilisé comme précurseur du RuCl₃.xH₂O qu'ils ont mélangé avec du NaOH à différentes concentrations. Le mélange obtenu est ensuite déposé à l'emplacement 6 sur le schéma puis exposé sous plasmas d'argon, argon - hydrogène et argon - oxygène. Des nanotiges et des nanopiliers sont obtenus (figure I.18). Pour montrer l'effet du plasma, les auteurs de ces travaux ont également soumis leurs échantillons à des flux d'Ar, d'Ar-H₂ et d'Ar-O₂ sans plasma, et dans ce cas, des agrégats distribués aléatoirement sur la surface sont obtenus.

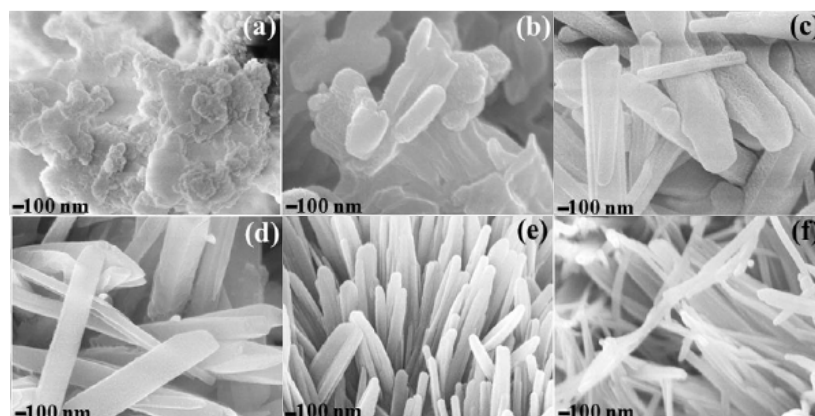


Figure I.18 : Influence de la composition du gaz plasmagène et de la concentration de NaOH sur la morphologie de nanostructures de RuO₂: (a) Ar + H₂ et NaOH 1M ; (b) Ar + H₂ et NaOH 2M ; (c) Ar + O₂ et NaOH 1M ; (d) Ar + O₂ et NaOH 2M ; (e) Ar gaz et NaOH 1M ; (f) Ar et NaOH 2M [102].

b. Nanostructures d'oxydes métalliques par microplasma atmosphérique

En 2009, D. Mariotti et K. Ostrikov [106] ont montré que les microplasmas à la pression atmosphérique pouvaient être utilisés pour la fabrication de nanostructures d'oxydes métalliques, de nanotubes de carbone et de structures composites nano-architecturées. Le microplasma utilisé est basé sur une configuration en antenne (fréquence = 450 Hz, puissance = 31 W, tension appliquée = 5 kV). Un tube en quartz sert pour confiner les gaz. Dans ce tube est inséré un fil métallique qui joue le rôle de précurseur solide pour la formation des nanostructures. La partie du fil en contact avec le plasma réagit et un film nanostructuré est déposé sur le substrat. Mariotti et Ostrikov ont ainsi montré que la morphologie, la forme et la taille des nanostructures d'oxyde de molybdène pouvaient être contrôlées en faisant varier la distance entre le fil de Mo métallique et le substrat, comme on peut le voir sur la figure I.19.

Ainsi, lorsque la distance entre le fil métallique et le substrat est de 0,60 mm ou 0,45 mm, ils observent respectivement une croissance de nano-feuillets ou de nanoparticules sphériques. Ils sont également capables d'obtenir des nano-sphères décorées par des nano-feuillets. En effet, la distance fil-substrat évolue en cours d'expérience. Ainsi, en fixant en début d'expérience une distance de 0,45 mm favorisant la formation de nano-sphères, le fil métallique va progressivement se consommer jusqu'à ce que cette distance fil-échantillon atteigne 0,60 mm, favorisant la formation de nanofeuilletts. On constate alors, figure I.19c, une superposition des deux types de nanostructures.

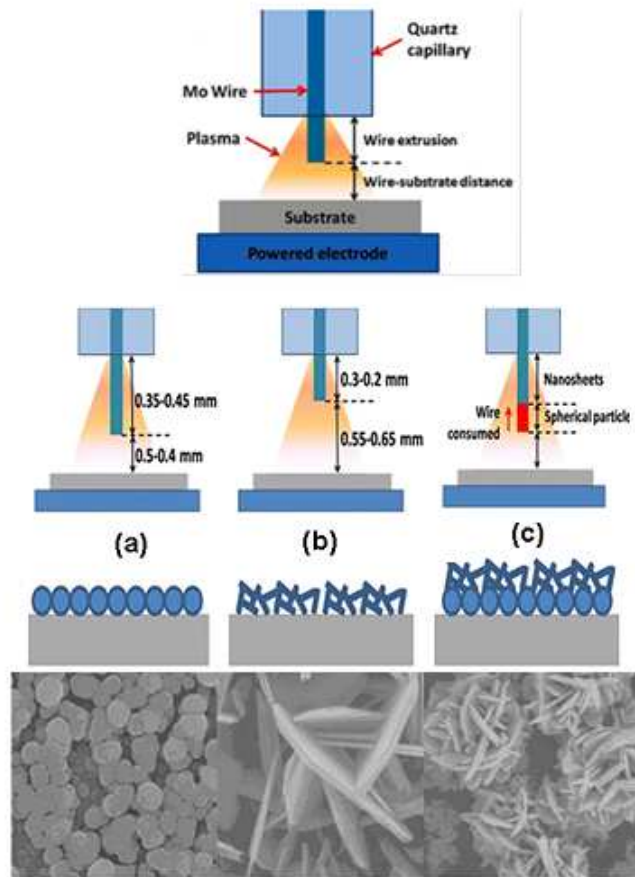


Figure I.19 : Représentation simplifiée du dispositif des microplasmas pour la synthèse des nanostructures d'oxydes métalliques [106].

c. Croissance de nanostructures d'oxydes métalliques par plasma micro-ondes à pression atmosphérique assistée par (KCl, NaCl...)

Dès 2008, l'équipe de Mahendra Sunkara (Kumar *et al.* [110]) a réussi à préparer des nanofils en phase gazeuse de différents oxydes métalliques et notamment de cuivre par plasma atmosphérique (figure I.20). Ils obtiennent ce résultat à partir de poudres métalliques qu'ils injectent dans une torche micro-ondes.

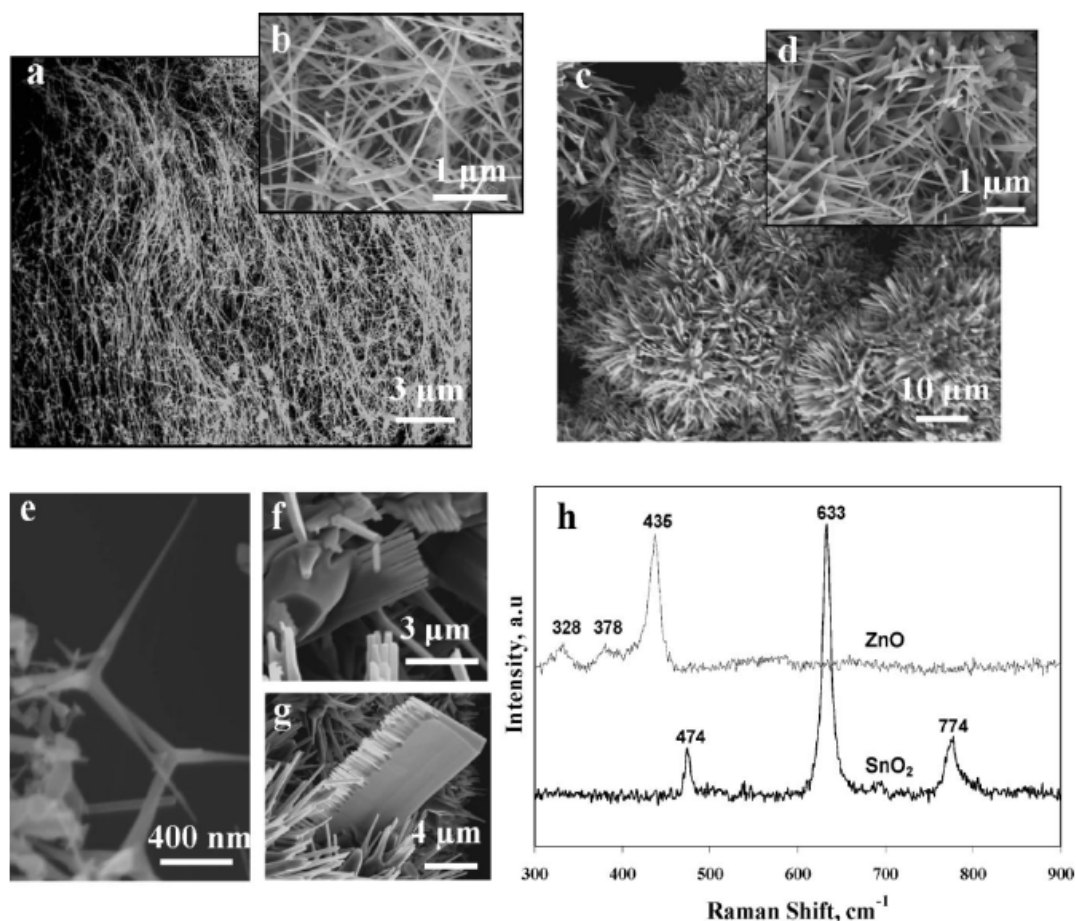


Figure 1.20 : Images MEB en basse et haute résolution de nanofils de SnO_2 (a, b) et ZnO (c, d). Nanostructures de ZnO de type tripode (e), nanobrosse (f), et nanopeigne (g). Spectres Raman des nanofils de SnO_2 et ZnO (h).

Le même groupe (Kumar *et al.* [107]) propose également de mélanger les poudres métalliques avec des sels alcalins pour localiser la croissance sur des surfaces. Un post-traitement sous hydrogène est alors nécessaire pour retirer le métal alcalin présent dans les nanofils. En effet, dans le but de synthétiser en très peu de temps (de l'ordre de la minute) de larges quantités de nanofils d'oxyde de titane (TiO_2) pour des applications dans le domaine de l'énergie, Kumar *et al.* utilisent ce même procédé plasma micro-ondes à la pression atmosphérique. Le générateur utilisé délivre une puissance de 800 à 1000 W ; le mélange gazeux est constitué d'argon (2000 Nccm), d'oxygène (1100 Nccm) et d'hydrogène (1000 Nccm). Ces auteurs ont utilisé pour la première fois cette technique pour élaborer des nanofils d'oxydes de titane à partir :

- d'un mélange de poudre de titane Ti (65 μm) et de divers sels des métaux alcalins (KCl, NaCl, LiCl, CaCl_2)

- d'une feuille de titane ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) recouverte de différents sels de métaux alcalins
- d'une feuille de titane recouverte soit d'un mélange de poudres de titane et de différents sels alcalins, soit d'un mélange de nanopoudres sphériques de dioxyde de titane (TiO_2) et de différents sels alcalins.

Les échantillons contenant du chlorure de potassium (KCl) ont été soumis à la décharge micro-ondes (figure I.21) pendant 5 min environ. Les résultats obtenus par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) et par diffraction d'électrons en aire sélectionnée (SAED) montrent que les nanofils synthétisés sont ceux de l'eutectique $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (phase monoclinique). Par exemple, lorsque le mélange obtenu à partir de la poudre de TiO_2 et de KCl est soumis au plasma, la réaction s'écrit:



Pour obtenir les nanofils de TiO_2 , cette phase a été ensuite plongée pendant 1 h dans une solution de HCl 1M pour permettre un échange d'ions entre K^+ et H^+ . Kumar *et al.* obtiennent alors des nanofils de $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ selon la réaction :



Ces nanofils de $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ ont été ensuite rincés avec de l'eau désionisée puis exposés à un plasma d'oxygène pendant 5 min. Les auteurs de ce travail obtiennent alors des nanofils de TiO_2 par la réaction :



Figure I.21 : Photographie et représentation simplifiée du dispositif des plasmas micro-ondes à la pression atmosphérique pour la synthèse des nanofils de dioxyde de titane [107]

d. Nanostructures d'oxydes par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique

Les post-décharges désignent des milieux hors-équilibre sans ions ni électrons obtenus soit en pulsant le plasma, ce qui donne lieu à une post-décharge temporelle, soit en se plaçant

en dehors du plasma dans une zone que les espèces neutres peuvent atteindre par transport gazeux : la post-décharge spatiale.

Arnoult *et al.* [99] dans leurs travaux ont utilisé une micro-post-décharge micro-ondes spatiale à la pression atmosphérique pour la synthèse de nanostructures (Figure I.22). Cette micro-post-décharge, qui apparaît sous forme d'un jet laminaire, est obtenue en créant un orifice de sortie submillimétrique dans la paroi d'une cavité micro-ondes résonnante. Ils ont pu effectuer des dépôts de silice par injection d'un mélange Ar-HMDSO (hexaméthylidisiloxane) dans la post-décharge d'un plasma Ar-O₂. Ils obtiennent des structures « en nid » faites de nano-bandes concentriques de silice (figure I.22d). Ils ont également constaté que les dépôts peuvent devenir, sous certaines conditions, des structures de forme hexagonale (figure I.22c). En effet quand le dépôt devient suffisamment épais (~1µm) et avec une vitesse de croissance rapide, notamment à cause d'un « fort » débit d'HMDSO (1,65 Nccm), des parois hexagonales de SiO₂ se forment sur une sous-couche de SiO₂. Il est aussi possible d'obtenir de structures beaucoup plus petites (de l'ordre du micron et en dessous) en agissant sur les conditions d'élaboration. Lorsque le dépôt est peu épais (~500 nm) et le substrat suffisamment proche de la sortie du jet (environ 3 mm), des nanostructures en forme de plots (d'une taille comprise entre 500 nm et 5 µm) apparaissent sur le bord du dépôt : figure I.22a et figure I.22b. Les auteurs ont montré que ces structures auto-organisées sont générées principalement par les forts niveaux de contraintes présents dans les films déposés

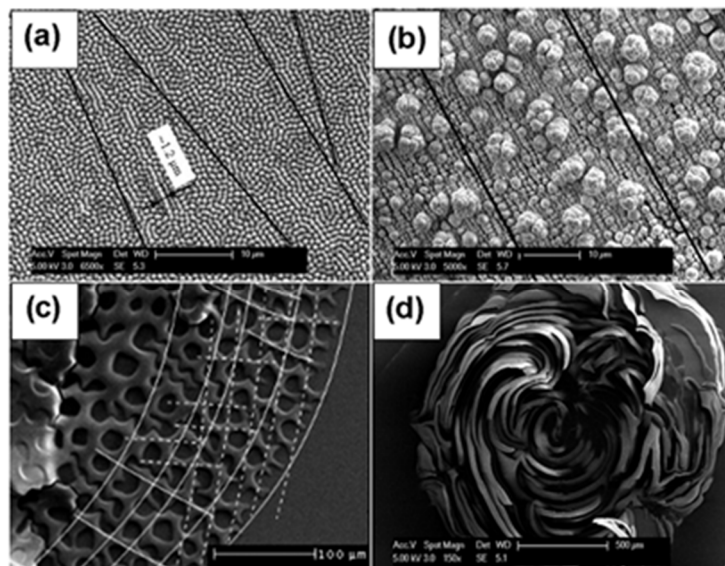


Figure I.22: Exemples de nanostructures synthétisées par PECVD en post-décharge à la pression atmosphérique [99].

En 2012, Arnoult *et al.* [108] ont également utilisé cette micro-post-décharge pour traiter directement la surface de divers substrats (Fe-0.5%Si, Fe-1.5%Si, Si etc.) (le système d'injection du HMDSO a été enlevé). Ce procédé a permis de synthétiser à $T \approx 523$ K, des nanofils localisés d'oxyde de silicium (SiO_2). Le mécanisme mis en jeu est basé sur la diffusion des atomes de Si à partir du substrat. Ces atomes, une fois à la surface réagissent avec l'oxygène atomique directement disponible dans la post-décharge. La figure I.23 représente les micrographies MEB de deux exemples de paquets de nano-fils de SiO_2 obtenus sur Fe-0.5%Si pour un traitement de 30 min.

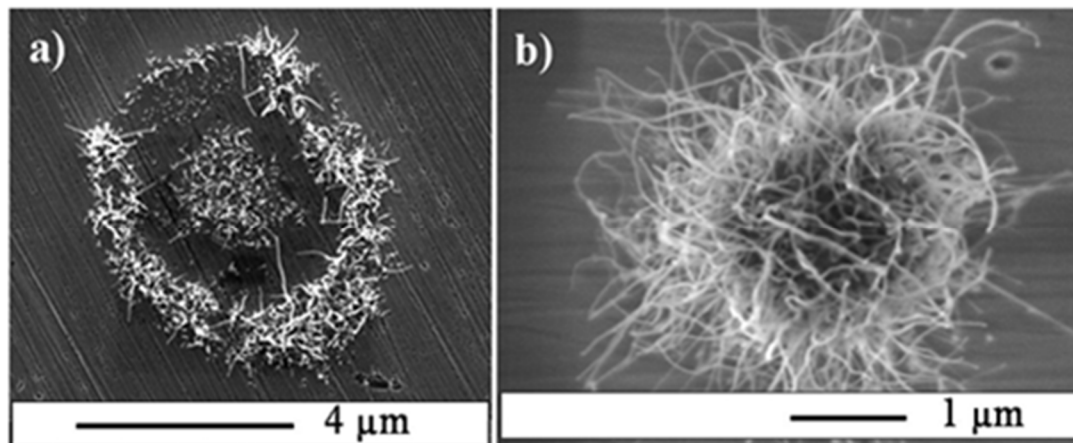


Figure I.23 : Exemples de paquets de nanofils de SiO_2 obtenus sur Fe-0.5%Si pour un traitement de 30min. $P=70$ W, mélange gazeux : Ar-9.1% O_2 , débit total : 110 Nccm [108].

Très récemment, Altaweel *et al.* [109] ont utilisé cette micro-post-décharge micro-ondes pour former des nano-architectures hiérarchiques de CuO. Ils ont montré qu'il est possible d'obtenir des structures en chou-fleur tridimensionnelles, et diverses nanostructures comme des nanofils, des nanodots et des nanoparois. Une évolution en vue de dessus et en coupe des diverses nanostructures d'oxyde de cuivre en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement par la post-décharge est présentée figure I.24.

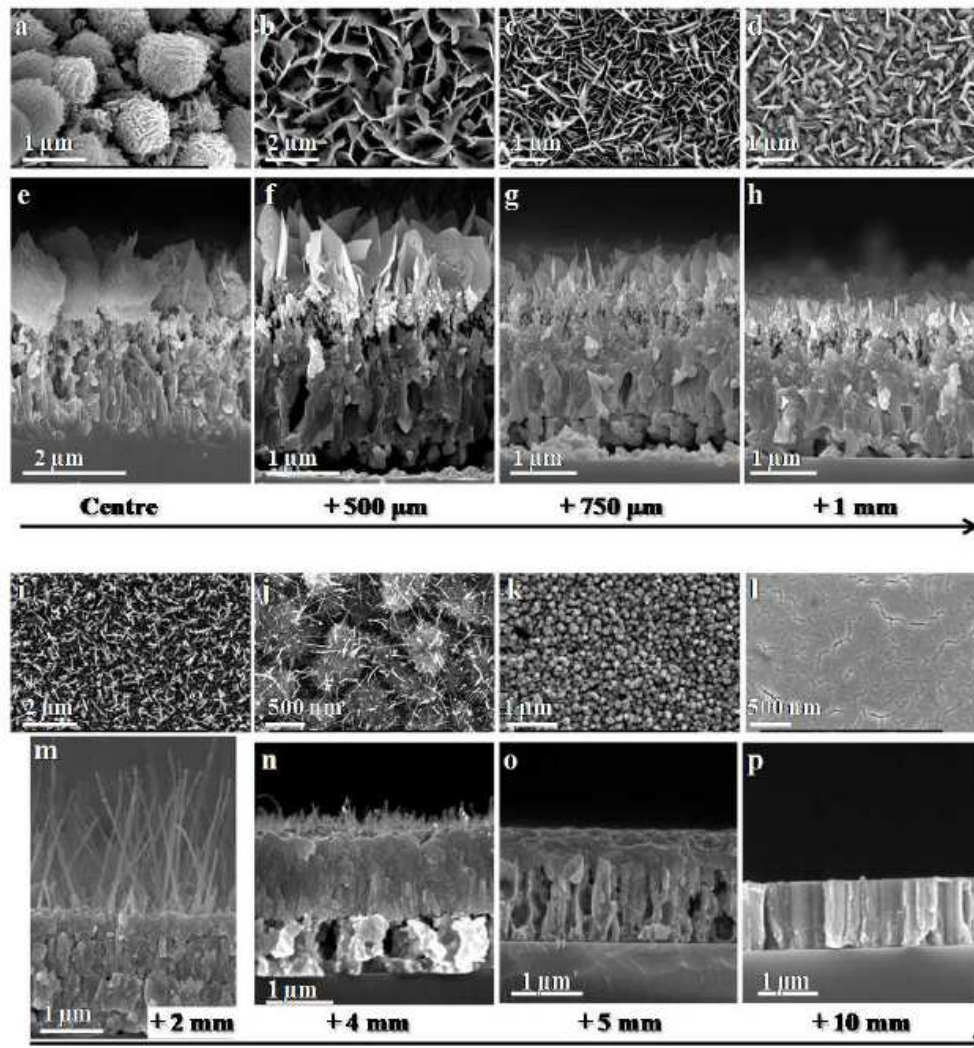


Figure I.24: Images MEB (vue de dessus et en coupe) des nanostructures d'oxyde de cuivre en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement. (a)-(e) Centre. (b)-(f) Centre + 500 μm . (c)-(g) Centre + 750 μm . (d)-(h) Centre + 1 mm. (i)-(m) Centre + 2 mm. (j)-(n) Centre + 4 mm. (k)-(o) Centre + 5 mm. (l)-(p) Centre + 10 mm. (2 heures, 100 W, 275 Nccm, Ar-10vol.%O₂). [109]

I.8. Rôle connu des micro-post-décharges micro-ondes

Un traitement thermique en post-décharge micro-ondes est basé sur l'interaction gaz-solide entre les espèces neutres (atomiques, métastables ou radicalaires) et la surface du matériau porté à une température suffisante pour assurer la réactivité [111]. Les espèces réactives sont créées au sein d'une décharge générée par une cavité résonnante [112]. Ce type d'excitation permet la génération de plasmas stables à la pression atmosphérique dans un domaine étendu de fonctionnement (composition du gaz, débit total, puissance).

Les espèces neutres excitées de la post-décharge, susceptibles d'intervenir dans des réactions gaz-solide hors d'équilibre thermodynamique, doivent posséder une durée de vie suffisante pour ne pas être totalement perdues par désexcitation ou recombinaison (en volume et en surface [113]) lors de leur transfert depuis la décharge. Ces réactions peuvent contribuer à l'établissement d'un gradient de concentration en espèces métastables plus ou moins marqué. Il s'agit là du principal inconvénient de ce procédé qui permet toutefois un contrôle assez fin de la réactivité de la post-décharge.

Le comportement des métaux en présence de décharges ou de post-décharges n'a donné lieu qu'à quelques travaux. Citons tout d'abord deux études relatives à l'oxydation à haute température et à basse pression du platine [114] et du molybdène [115] par l'oxygène atomique, dans des conditions de température et de pression permettant la formation d'un oxyde volatil. Celles-ci concluent à une très forte accélération de la cinétique d'oxydation de ces métaux vis-à-vis de celle obtenue en présence d'oxygène moléculaire.

En 2012, l'équipe de T. Belmonte (Arnoult *et al.* [108]) a exploité la post-décharge micro-ondes à la pression atmosphérique pour élaborer à relativement basse température des nanostructures d'oxyde de silicium à partir de wafers de silicium. Deux ans plus tard la même équipe (Altaweel *et al.* [109]) a réussi à élaborer à 553-623 K des nanostructures d'oxyde de cuivre et plus particulièrement des nanoparois qui n'avaient pas jusque-là pu être synthétisées par des procédés en phase gazeuse.

En 1992, X. Iltis [111] a réalisé une étude comparative entre l'oxydation en post-décharge micro-ondes et l'oxydation thermique conventionnelle du Zircaloy-4, entre 523 et 873 K. Les résultats obtenus indiquent que si l'oxydation par les espèces actives (*i.e.* hors équilibre) de la post-décharge est toujours en compétition avec l'oxydation par l'oxygène moléculaire, la première prend nettement le pas sur la seconde dans des conditions qualifiées de peu oxydantes, soit parce que la pression partielle d'oxygène est faible, soit parce que la température est trop basse pour que le processus conventionnel de réaction soit suffisamment activé. Ce second cas (basse température) est bien adapté d'une part au contrôle de l'étape d'élaboration de la couche, d'autre part à l'étude des particularités induites par le procédé de traitement en post-décharge micro-ondes. En d'autres termes, la post-décharge permet d'accroître la réactivité à basse température, dans des conditions où la dissociation d'O₂ ne se produit plus sur les surfaces.

I.8.1. Les post-décharges Ar-O₂

Les espèces présentes dans une post-décharge micro-ondes sont nombreuses. Parmi les espèces les plus densément peuplées, on trouve les atomes O (³P) [116-119], les molécules excitées O₂(a¹Δ_g) [120-123] ainsi que l'état fondamental O₂(X³Σ_g⁻). Selon la pression et la température, l'ozone O₃ peut aussi être majoritaire. On trouve également d'autres états beaucoup moins peuplés comme O₂(b¹Σ_g⁺) ou O(¹D) qui permettent d'observer certaines transitions radiatives caractéristiques de ces milieux (la bande atmosphérique et la raie verte, décrites plus loin). On peut aussi citer l'état métastable O(¹S).

La détermination de la densité d'oxygène atomique dans la post-décharge peut être effectuée par titrage par NO (voir notamment Ricard *et al.* [124-126] et Belmonte *et al.* [118, 127]). La technique est fondée sur la mesure de l'intensité d'émission de NO₂(A) en fonction du débit de NO introduit. L'équation de réaction mise en jeu est : O+NO+M→NO₂(A)+M. La concentration d'oxygène atomique obtenue est validée de façon indépendante à partir de la mesure du rapport des intensités d'émission de NO(B) et de N₂(B). Un titrage de NO sur une post-décharge Ar-N₂ doit être effectué au préalable dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la post-décharge Ar-O₂ afin d'obtenir la concentration absolue de [O]. Le degré de dissociation de O₂ est défini par le rapport $\eta = [O]/2[O_2]_0$ où [O₂]₀ est la densité initiale d'oxygène en l'absence du plasma. Mafra *et al.* [118] ont montré, pour un mélange Ar-10%O₂, que la densité de O croît de 1,1×10¹⁵ cm⁻³ à 2,25×10¹⁵ cm⁻³ pour des pressions de 2–12 mbar, alors que le degré de dissociation de O₂ baisse de 14 à 5%. Ricard *et al.* [124] ont fait varier les pourcentages d'oxygène dans un plasma Ar-O₂ entre 1 et 54%, pour des pressions de 1 et 1,3 mbar. Ils ont obtenu des densités d'oxygène atomique variant entre 2×10¹⁴ et 1,2×10¹⁵ cm⁻³. L'incertitude sur la méthode de titrage est estimée à ± 30%.

La densité de l'oxygène atomique peut également être déterminée par des mesures de spectroscopie d'émission optique. Grâce à cette technique, il est possible d'observer à 762,0 nm la présence des bandes d'émissions du système atmosphérique : O₂(b¹Σ_g⁺, v = 0) → O₂(X³Σ_g⁻, v' = 0) ainsi que la raie verte produite par la relaxation radiative O(¹D) → O(¹S) + hv à 557,7 nm [116]. Les états excités sont produits par les mécanismes de recombinaison suivants : O + O + O₂ → O₂(b¹Σ_g⁺) + O₂ et O + O + O → O(¹S) + O₂.

Mozetič *et al.* [128, 129] ont effectué des mesures de densité d'oxygène atomique à l'aide d'une sonde catalytique. Ces auteurs ont étudié l'influence de la puissance micro-ondes sur le degré de dissociation d'O₂ en mélange Ar-O₂ pour une pression de l'argon de 2 mbar. Ainsi à P = 110 W, pour un mélange gazeux Ar-3,9%O₂ (pO₂ = 0,025 mbar), η = 80%.

Lorsque $P = 160 \text{ W}$ et le pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux est de 5,7% ($p_{\text{O}_2} = 0,067 \text{ mbar}$), le degré de dissociation diminue et est égal à 75%.

Pour déterminer la densité d'oxygène atomique présente dans une décharge Ar/O₂, He/O₂ ou dans une post-décharge Ar-O₂ à la pression atmosphérique, différents auteurs ont utilisé de la spectroscopie de fluorescence induite par laser à 2 photons (TALIF pour Two-photon Absorption Laser Induced Fluorescence) calibrée par le xénon [130, 131]. La technique est basée sur l'excitation de l'atome d'oxygène du niveau fondamental vers un niveau d'ordre supérieur par absorption de deux photons de longueur d'onde $\lambda = 225,65 \text{ nm}$. On observe ensuite l'émission spontanée du niveau excité vers un niveau d'énergie inférieure (844,87 nm). L'intensité de la raie de fluorescence étant reliée à la densité de population du niveau excité, elle-même reliée à la densité du niveau fondamental, la densité de population du niveau fondamental peut être déterminée. Le xénon (gaz rare) est utilisé ici comme référence. Une évolution de la concentration en oxygène atomique en fonction de la concentration en oxygène moléculaire dans mélange gazeux a été effectuée par Cardoso *et al.* [131] pour une post-décharge micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique. Les densités d'oxygène atomique mesurées varient en fonction de la composition du mélange gazeux Ar-O₂ mais sont cependant du même ordre de grandeur qu'à basse pression ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

I.8.2. Effets liés aux gradients de la micro-post-décharge

De forts gradients de température et de composition d'oxygène atomique sur de courtes distances sont présents dans la micro-post-décharge, dus principalement à la géométrie spécifique du jet de gaz (forme, taille, diamètre). Ainsi, nous n'effectuons pas un traitement homogène de la surface. Cela induit des cinétiques d'oxydation qui varient très fortement sur 1 à 2 mm. Le rôle de ces gradients sur la formation de nanostructures a été mis en évidence par Arnoult *et al.* [99] dans le cas du dépôt de films de SiO_xC_yH_z. Ils affectent notamment :

- le développement des contraintes dans l'épaisseur des films, contraintes qui induisent la formation de différentes nanostructures par flambage,
- une modification de la composition de ces films en fonction de la position radiale (l'impact de la post-décharge sur la surface est un disque).

I.9. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de dresser une présentation générale de l'élément ruthénium et de ses oxydes. Les différentes propriétés, les applications et les divers modes de synthèse du dioxyde de ruthénium ont été abordés. Nous avons différencié deux modes d'oxydation : l'oxydation thermique par l'oxygène moléculaire et l'oxydation en post-décharge par l'oxygène atomique qui domine à basse température. Les micro-post-décharges à la pression atmosphérique ayant fait leur preuve pour l'élaboration à basse température de nanostructures d'oxyde de silicium et d'oxyde de cuivre, nous allons les utiliser pour explorer les possibilités de former, par un procédé simple et flexible, des nanostructures d'oxydes de ruthénium dont l'intérêt a été décrit précédemment.

La description de ce procédé et la présentation des diverses techniques employées pour caractériser les nano-objets formés sont l'objet du prochain chapitre.

Références

- [1] P. Pascal, Nouveau traité de chimie, Tome XIX, (Masson & Cie, Paris, 1958), p. 21
- [2] H. Schäfer, G. Schneidereit, W. Gerhardt, « RuO₂ chemischer transport, eigenschaften thermische zerfall », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 319, 1963, p. 327.
- [3] J. A. Rard « Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous specie: Chemical Reviews », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85, 1985, p.1.
- [4] W. E. Bell, M. Tagami « High-temperature chemistry of the ruthenium-oxygen system », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 67, 1963, p. 2432
- [5] B. Eichler, F. Zude, W. Fan, N. Trautmann, G. Herrmann « Volatilization and deposition of ruthenium oxides », *Radiochimica Acta*, vol. 56, 1992, p. 133
- [6] J. H. Norman, H. G. Staley, W. E. Bell, « Mass Spectrometric Study of the Noble Metal Oxides Ruthenium-Oxygen System », *Advances in Chemistry Series*, vol. 72, 1968, p. 101.
- [7] C. B. Alcock, G. W. Hooper « Thermodynamics of the Gaseous Oxides of the Platinum-Group Metals », *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 254, 1960, P. 551
- [8] S. H. Oh, C. G. Park, C. Park « Thermal stability of RuO₂/Ru bilayer thin film in oxygen atmosphere », *Thin Solid Films*, vol. 359, 2000, p. 118
- [9] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, (Gauthier-Villars & Cie, Paris, 1963), p.40.
- [10] C. Mun « Etude du comportement du produit de fission ruthénium dans l'enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire, en cas d'un accident grave », Thèse de Doctorat, Université de Paris-XI, Paris, 2007.
- [11] G. L. Zimmerman, S. J. Riviello, T. A. Glauser, J. G. Kay « Photochemical decomposition of RuO₄ », *Journal of the American Chemical Society.*, vol. 94, 1990, p. 2399.
- [12] J. C. Chaston, « Reactions of oxygen with the platinum metals », *Platinum metals review*, vol. 9, 1965, p. 51.
- [13] G. G. Eichholz, « Hazards and control of ruthenium in the nuclear fuel cycle », *Progress in Nuclear Energy*, vol. 2, 1978, p. 29.
- [14] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, *Ruthenium*, 63. Erg-band, Verlag Chemie GMBH, Weinheim/Bergstr, (1970).

- [15] I. Nagy, Z. Hózer, L. Matus, A. Pintér, P. Windberg, N. Vér, M. Kunstár, B. Alföldy, K. Mueller « Oxidation and release of ruthenium from short fuel rods above 1500 °C », – Final Report, April 2005- EUR 21752 EN – DG JRC – Institute for Energy.
- [16] P. Nowakowski « Systèmes micro-nano-structurés et couches minces multifonctionnels à base de dioxyde de ruthénium : élaborations et propriétés catalytiques et électriques », Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon-Var, Toulon, 2008.
- [17] S. Saitzek, « Systèmes Multifonctionnels à Base de Dioxydes de Cérium Nanostructuré : Nanocomposites Catalytiques CeO₂-CuOx et Bicouches CeO₂-VO₂ pour Commutation en Optoélectrique IR », Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon, 2005.
- [18] R. M. Hazen, L. W. Finger, « Bulk moduli and high-pressure crystal structures of rutile-type compounds », *Journal of Physical and Chemistry of Solids*, vol. 42, 1981, p. 143.
- [19] V. E. Jalenkovic, K. Y. Tong, W. Y. Cheung, S. P. Wong « RuO₂ – SiO₂ composite thin films with wide resistivity range », *Microelectronic Engineering*, vol. 71, 2004, p. 237.
- [20] K. Frolich, V. Cambel, M. Machajdik, P. K. Baumann, J. Lindner, M. Schumacher, H. Juergensen « Low-temperature growth of RuO₂ films for conductive electrode applications », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 5, 2003, p. 173.
- [21] J. H. Huang, J. S. Chen « Materials characteristics and electrical property of reactively sputtered RuO₂ thin films », *Thin Solid Films*, vol. 382, 2001, p. 139.
- [22] K. Takemura, T. Sakuma, Y. Miyasaka « High dielectric constant (Ba,Sr)TiO₃ thin films prepared on RuO₂/sapphire », *Applied Physics Letters*, vol. 64, 1994, p. 2967.
- [23] K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky « Electronic and structural properties », *Physical Review B*, vol. 47, 1993, p. 1732.
- [24] L. Nougaret, P. Combette, R. Arimero, J. Podlecki, F. Pascal-Delannoy « Development of ruthenium dioxide electrodes for pyroelectric devices based on lithium tantalate thin films », *Thin Solid Films*, vol. 515, 2007, p. 3971.
- [25] H. Over, M. Muhler « Catalytic CO oxidation over ruthenium – bridging the pressure gap », *Progress in Surface Science*, vol. 72, 2003, p. 3.
- [26] J. M. Zen, A. S. Kumar, J. Chen. « Electrochemical behavior of lead – ruthenium oxide pyrochlore catalyst: redox characteristics in comparison with that of ruthenium dioxide », *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 165, 2001, p. 177.
- [27] S. H. Oh, C. G. Park, C. Park, « Thermal stability of RuO₂/Ru bilayer thin film in oxygen atmosphere », *Thin Solid Films*, vol. 359, 2000, p. 118.
- [28] K. L. Jiao, Q. X. Jia, W. A. Anderson, « Stability of RuO₂ thin film resistors », *Thin Solid Films*, vol. 227, 1993, p. 59.

- [29] L. Armelao, D. Barreca, B. Moraru , « A molecular approach to RuO₂ – based thin films: sol–gel synthesis and characterization », *Journal of Nano-crystalline Solid*, vol. 316, 2003, p. 364.
- [30] P. C. Liao, S. Y. Mar, W. S. Ho, Y. S. Huang, K. K. Tiong, « Characterization of RuO₂ thin films deposited on Si by metal – organic chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, vol. 278, 1996, p. 74.
- [31] H. Over, « Ruthenium dioxide, a fascinating material for atomic scale surface chemistry », *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, vol. 75, 2002, p. 37.
- [32] A. Bottcher, M. Rogazia, H. Niehuis, H. Over, G. Ertl, « Transient Experiments on CO₂ Formation by the CO Oxidation Reaction over Oxygen-Rich Ru (0001) Surfaces », *Journal of Physical Chemistry*, vol. B 103, 1999, p. 6267.
- [33] H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Smedh, J. N. Andersen, « On the origin of the Ru-³d_{5/2} satellite feature from RuO₂ (110) », *Surface Science*, vol. 504, 2002, p. 196.
- [34] S. Wendt, A. P. Seitsonen, H. Over, « Catalytic activity of RuO₂ (1 1 0) in the oxidation of CO », *Catalysis Today*, vol. 85, 2003, p. 167.
- [35] S. Wendt, A. P. Seitsonen, Y. D. Kim, M. Knapp, H. Idriss, H. Over « Complex redox chemistry on the RuO₂ (110) surface: experiment and theory », *Surface Science*, vol. 505, 2002, p. 137.
- [36] P. Mars, D. W. Van Krevelen , « Oxydations carried by means of vanadium oxide catalysts », *Chemical Engineering Science*, vol. 3, 1954, p. 41
- [37] W. D. Ryden, A. W. Lawson, C. C. Sartain « Temperature dependence of the resistivity of RuO₂ and IrO₂ », *Physics Letters A*, vol. 26, 1968, p. 209.
- [38] W. D. Ryden, A. W. Lawson, C. C. Sartain « Electrical Transport Properties of IrO₂ and RuO₂ », *Physical Review B*, vol. 1, 1970, p. 1494.
- [39] K. Frohlich, D. Machajdik, V. Cambel, I. Kostic S. Pignard, « Expitaxial growth of low resistivity RuO₂ films on (1-1 0 2)-oriented Al₂O₃ substrate », *Journal of Cristal Growth*, vol. 235, 2002, p. 377.
- [40] V. D. Patake, C. D. Lokhande « Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO₂) thin films for supercapacitors application », *Applied Surface Science*, vol. 254, 2008, p. 2820.
- [41] J. P. Mercurio, J. H. Yi, P. Thomas, M. Manie « Chemical route to ferroelectric thin film capacitors », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, 1999, p. 1439.
- [42] W. T. Lee, D. S. Tsai, Y. M. Chen, Y. S. Huang, W. H. Chung « Area-selectively sputtering the RuO₂ nanorods array », *Applied Surface Science*, vol. 254, 2008, p. 6915.

- [43] K. Frohlich, D. Machajdik, V. Cambel, P.K. Baumann, J. Lindner, M. Schumacher, H. Juergensen, « Low-temperature growth of RuO₂ films for conductive electrode applications », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 5, 2003, p. 173.
- [44] R. Chen, Y. Huang, Y. Chen, Y. Chi, « Preparation and characterization of RuO₂ thin films from Ru(CO)₂(tmhd)₂ by metalorganic chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, vol. 413, 2002, p. 85.
- [45] J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow « Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 142, 1995, p. 2699.
- [46] P. Simon, Y. Gogotsi, « Materials for electrochemical capacitors », *Nature Materials*, vol. 7, 2008, p.845.
- [47] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors* (Kluwer, Academic, New York, 1999).
- [48] B. E. Conway « Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 138, 1991, p. 1539.
- [49].E. W. Long, K. E. Swider, C. I. Merzbacher, D. R. Rolison « Voltammetric characterization of ruthenium oxide-based aerogels and other RuO₂ solids: The nature of capacitance in nanostructured materials », *American Chemical Society*, Vol. 15, 1999, p. 780.
- [50] B.-O. Park, C. D. Lokhande, H. S. Park, K. D. Jung, O. S. Joo « Electrodeposited ruthenium oxide (RuO₂) films for electrochemical supercapacitors », *Journal of Materials Science*, vol. 39, 2004, p. 4313
- [51] I. Bat'ko, K. Flachbatt, M. Somora, D. Vanickq « Design of RuO₂-based thermometers for the millikelvin temperature range », *Cryogenics*, vol. 35, 1995, p. 105.
- [52] K. Frohlich, K. Husekova, D. Machajdik, J. C. Hooker, N. Perez, M. Francuilli, S. Ferrari, C. Wiemer, A. Dimoulas, G. Vellianitis, F. Roozeboom « Ru and RuO₂ gate electrodes for advanced CMOS technology », *Materials Sciences & Engineering B*, vol. 109, 2004, p. 117.
- [53] J. J. Kim, D. H. Jung, M. S. Kim, S. H. Kim, D. Y. Yoon « Surface roughness reducing effect of iodine sources (CH₃I, C₂H₅I) on Ru and RuO₂ composite films grown by MOCVD », *Thin Solid Films*, vol. 409, 2002, p. 28.
- [54] V. Subramanian, S .C. Hall, P. H. Smith, B. Rambabu « Mesoporous anhydrous RuO₂ as a supercapacitor electrode material », *Solid State Ionics*, vol. 175, 2004, p. 511.

- [55] H. Xia, J. K. Feng, H. L. Wang, M. O. Lai L. Lu « MnO₂ nanotube and nanowire arrays by electrochemical deposition for supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 195, 2010, p. 4410.
- [56] S. Hong, T.S. Rahman, K. Jacobi, G. Ertl, « Interaction of NO with RuO₂ (110) surface: a first principles study », *Journal of Physics Chemistry*, vol. 111, 2007, p. 12361.
- [57] S. Windiunig, V. Patsis, C. Comninellis « Electrochemical promotion of RuO₂-catalysts for the gas phase combustion of C₂H₄ », *Solid State Ionics*, vol. 136-137, 2000, p. 813.
- [58] U. A. Paulus, Y. Wang, H.P. Bonzel, K. Jacobi, G. Ertl, « Adsorption of ethylene on stoichiometric RuO₂ (110) », *Surface Science*, vol. 566/668, 2004, p. 989.
- [59] Z. Chen, X. Qui, B. Lu, S. Zhang, W. Zhu, L. Chen, « Synthesis of hydrous ruthenium oxide supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells », *Electrochemistry Communications*, vol. 7, 2000, p. 593.
- [60] R. Martinez-Máñez, J. Soto, E. Garcia-Breijo, L. Gil, J. Ibáñez, E. Llobet, « An “electronic tongue” design for the qualitative analysis of natural waters », *Sensors and Actuators B*, vol. 104, 2005, p. 302.
- [61] Y. H. Liao, J. Ch. Chou « Preparation and characteristics of ruthenium dioxide for pH array sensors with real-time measurement system », *Sensors and Actuators B*, vol. 128, 2008, p. 603.
- [62] M. Goncalves, M.M. Alves, J.P. Correia, I.P. Marques « Electrooxidation as the anaerobic pre-treatment of fats: Oleate conversion using RuO₂ and IrO₂ based anodes », *Bioresource Technology*, vol. 99, 2008, p. 8207.
- [63] S. P. Sharma, L. L. Hines, « Oxidation of ruthenium » *IEEE Trans. Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, vol. 6, 1983, p. 89.
- [64] J. Augustynski, L. Balsenc, J. Hiden « X-ray photoelectron spectroscopic studies of RuO₂-based film electrodes », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 125, 1978, p. 1093.
- [65] K. S. Kim, N. Winograd « X-ray photoelectron spectroscopic studies of ruthenium—oxygen surfaces », *Journal of Catalysis*, vol. 35, 1974, p. 66.
- [66] H. Over, A. P. Seitsonen « Oxidation of metal surface », *Science*, vol. 297, 2002, p. 2003.
- [67] R. Blume, M. Hävecker, S. Zafeiratos, D. Teschner, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova « Catalytically active states of Ru(0001) catalyst in CO oxidation reaction », *Journal of Catalysis*, vol. 239, 2006, p. 354.

- [68] C. Stampfl, S. Schwegmann, H. Over, M. Scheffler, G. Ertl « Structure and stability of a high-coverage (1×1) Oxygen Phase on Ru(0001) », *Physical Review Letters*, vol. 77, 1996, p. 3371.
- [69] A. Böttcher, H. Niehus, S. Schwegmann, H. Over, G. Ertl « CO oxidation reaction over oxygen-rich Ru(0001) surfaces », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, 1997, p. 11185.
- [70] P. Jakob, M. Gsell, D. Menzel « Interactions of adsorbates with locally strained substrate lattices », *Journal of Chemical Physics*, vol. 114, 2001, p. 10075.
- [71] B. Herd, M. Knapp, H. Over « Atomic-scale insights into the initial oxidation of Ru(0001) using molecular oxygen: A scanning tunneling microscopy study », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, 2012, p. 24649.
- [72] H. Over, Y. B. He, A. Farkas, G. Mellau, C. Korte, M. Knapp, M. Chandhok, M. Fang « long-term stability of Ru-Based protection layers in extreme ultraviolet lithography: A surface science approach », *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 25, 2007, p. 1123.
- [73] E. Louis, A. E. Yakshin, T. Tsarfati, F. Bijkerk « Nanometer interface and materials control for multilayer EUV-optical applications », *Progress in Surface Science*, vol. 86, 2011, p. 255.
- [74] Y. B. He, A. Stierle, W. X. Li, A. Farkas, N. Kasper; H. Dosch, H. Over « Oxidation and reduction of ultrathin nanocrystalline Ru films on silicon: model system for Ru-capped extreme ultraviolet lithography optics », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, 2008, p. 11988.
- [75] B. Herd, C. Jan, C. Goritzka, H. Over « Room temperature oxidation of ruthenium », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, 2013, p. 15148.
- [76] Y. B. He, M. Knapp, E. Lundgren, H. Over « Ru(0001) model catalyst under oxidizing and reducing reaction conditions: in-situ high-pressure surface X-ray diffraction study », *Journal of Physical and Chemistry*, vol. 109, 2005, p. 2185.
- [77] C. Köntje, University of Ulm, Germany. Communication, 2011.
- [78] H.-J. Zhang, B. Lu, Y.-H. Lu, H. Huang, H.-Y. Li, S.-N. Bao, P.-M. He « Scanning tunneling microscopy and ultraviolet photoemission spectroscopy studies of oxygen adsorption on Ru(1 0 $\bar{1}$ 0) », *Chinese Physical Society*, vol. 15, 2006, p. 1892.
- [79] M. Rösler, S. Günther, J. Wintterlin « Scanning tunneling microscopy of the RuO₂(110) surface at ambient oxygen pressure », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, 2007, p. 2242.

- [80] H. Over, A. P. Seitsonen, M. Knapp, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga « Visualization of atomic processes on ruthenium dioxide using scanning tunneling microscopy », *ChemPhysChem*, vol. 5, 2004, p. 167.
- [81] H. Remy, M. Kohn « Thermal decomposition of the ruthenium trichlorides and of the ruthenium dioxides », *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 137, 1924., p. 365.
- [82] H. Schafer, W. Gerhardt, A. Tebben « Gaseous ruthenium oxides at high temperature », *Angewandte Chemie*, vol. 73, 1961, p. 27.
- [83] Y. Lee, B-U. Ye, H. Yu, J-L. Lee, M. H. Kim, J. M. Baik « Facile synthesis of single crystalline metallic RuO₂ nanowires and electromigration-induced transport properties », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, 2011, p. 4611.
- [84] M. L. Green, M. E. Gross, L. E. Papa, K. J. Schones, D. Brasen « Chemical vapor deposition of ruthenium and ruthenium dioxide films », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 132, 1985, p. 2677.
- [85] Y.-H. Lai, Y.-L. Chen, Y. Chi, C.-S. Liu, A. J. Carty, S.-M. Peng, G.-H. Lee « Deposition of Ru and RuO₂ thin films employing dicarbonyl bis-diketonate ruthenium complexes as CVD source reagents », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, 2003, p. 1999.
- [86] T.-Y. Chou, Y.-H. Lai, Y.-L. Chen, Y. Chi, K. R. Prasad, A. J. Carty, S.-M. Peng, G.-H. Lee « Synthesis and Characterization of Tris(β -ketoiminato)ruthenium(III) Complexes: Potential Precursors for CVD of Ru and RuO₂ Thin Films », *Chemical Vapor Deposition*, vol. 10, 2004, p. 149.
- [87] R. S. Chen, C. C. Chen, Y. S. Huang, C. T. Chia, H. P. Chen, D. S. Tsai, K. K. Tiong, « A comparative study of microstructure of RuO₂ nanorods via Raman scattering and field emission scanning electron microscopy », *Solid State Communications*, vol. 131, 2004, p. 349.
- [88] C. A. Chen, Y. M. Chen, K. Y. Chen, J. K. Chi, Y. S. Huang, D. S. Tsai « Growth and characterization of the coexistence of vertically aligned and twinned V-shaped RuO₂ nanorods on nanostructural TiO₂ template », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, 2009, p. 524.
- [89] Y.-L. Liu, Z.-Y. Wu, K.-J. Lin, J.-J. Huang, F.-R. Chen, J.-J. Kai, Y.-H. Lin, W.-B. Jian, J.-J. Lin « Growth of single-crystalline RuO₂ nanowires with one and two-nanocontact electrical characterizations », *Applied Physics Letters*, vol. 90, 2007, p. 013105.

- [90] S. Neupane , G. Kaganas , R. Valenzuela , L. Kumari , X. W. Wang , W. Z. Li, « Synthesis and characterization of ruthenium dioxide nanostructures », *Journal of Materials Science*,., vol. 46, 2011, p. 4803.
- [91] A. Iembo, F. Fuso, E. Arimondo, C. Ciofi, G. Pennelli, G. M. Curró, F. Neri, M. Allegrini « Pulsed-laser deposition and characterization of conductive RuO₂ thin-films », *Journal of Materials Research*, vol. 12, 1997, p. 1433.
- [92] Q. X. Jia, X. D. Wu, G. Song, S. R. Foltyn « Role of substrates for heteroepitaxial growth of low room-temperature resistivity RuO₂ thin films deposited by pulsed laser deposition », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol.14, 1996, p. 1107.
- [93] J. H. Huang, J. S. Chen, « Material characteristics and electrical property of reactively sputtered RuO₂ thin films », *Thin Solid Films*, vol. 382, 2001, p. 139.
- [94] U. Cvelbar, M. Mozetič « Behaviour of oxygen atoms near the surface of nanostructured Nb₂O₅ », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, 2007, p. 2300.
- [95] U. Cvelbar, Z. Chen, M. K. Sunkara M. Mozetič « Spontaneous growth of superstructure a-Fe₂O₃ nanowire and nanobelt arrays in reactive oxygen plasma », *Small*, vol. 4, 2008, p. 1610.
- [96] U. Cvelbar, K. Ostrikov, M. Mozetič « Reactive oxygen plasma-enabled synthesis of nanostructured CdO: tailoring nanostructures through plasma–surface interactions », *Nanotechnology*, vol. 19, 2008, p. 405605.
- [97] K. Ostrikov, I. Levchenko, U. Cvelbar, M. Sunkara, M. Mozetič « From nucleation to nanowires: a single-step process in reactive plasmas », *Nanoscale*, vol. 2, 2010, p. 2012.
- [98] G. Filipič and U. Cvelbar, « Copper oxide nanowires: a review of growth », *Nanotechnology*, vol. 23, 2012, p. 194001.
- [99] G. Arnoult, T. Belmonte, F. Kosior, M. Dossot and G. Henrion, « On the origin of self-organization of SiO₂ nanodots deposited by CVD enhanced by atmospheric pressure remote microplasma », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, 2011, p. 174022.
- [100] F. L. Wang, J. C. Jiang, E. I. Meletis « Self-assembled Co nanorods in diamond-like carbon thin films synthesized by plasma-assisted magnetron sputtering », *Applied Physics Letters*, vol. 83, 2003, p. 2423.
- [101] E. Acayanka , A. Tiya Djowe , S. Laminsi , C. C. Tchoumkwe , S. Nzali , A. Poupi Mbouopda , P. T. Ndifon , E. M. Gaigneaux « Plasma-assisted synthesis of TiO₂ nanorods by gliding arc discharge processing at atmospheric pressure for photocatalytic applications », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol.33, 2013, p.

- [102] A. Ananth, M. S. Gandhi, Y. S. Mok « A dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor: an efficient tool to prepare novel RuO₂ nanorods », *Journal of physics D: Applied Physics*, vol. 46, 2013, p. 155202.
- [103] S. Mitani, T. Teraji, T. Ito, « Formation of self-assembled platinum particles on diamond and their embedding in diamond by microwave plasma chemical vapor depositions », *Diamond and Related Materials*, vol. 15, 2006, p. 1544.
- [104] D. Mariotti, H. Lindström, A. C. Bose, K. K. Ostrikov « Monoclinic beta-MoO₃ nanosheets produced by atmospheric microplasma: application to lithium-ion batteries », *Nanotechnology*, vol. 19, 2008, p. 495302.
- [105] D. Mariotti, A. C. Bose, K. Ostrikov « Atmospheric-microplasma-assisted nanofabrication: Metal and Metal-Oxide Nanostructures and Nanoarchitectures », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 37, 2009, p. 1027.
- [106] D. Mariotti, K. Ostrikov « Tailoring microplasma nanofabrication: from nanostructures to nanoarchitectures », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol.42 2009, p. 092002.
- [107] V. Kumar, J. H. Kim, J. B. Jasinski, E. L. Clark, M. K. Sunkara, « Alkali-assisted, atmospheric plasma production of titania nanowire powders and arrays », *Crystal growth and design*, vol. 11, 2011, p. 2913.
- [108] G. Arnoult, T. Gries, G. Henrion, S. Migot, V. Fournée, T. Belmonte « Localized Growth of Silicon Oxide Nanowires by Micro-Afterglow Oxidation », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, 2012, p.1125.
- [109] A. Altaweel « Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Nancy, 2014.
- [110] V. Kumar, J. H. Kim, C. Pendyala, B. Chernomordik, M. K. Sunkara, « Gas-phase, bulk production of metal oxide nanowires and nanoparticles using a microwave plasma jet reactor », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, 2008, p. 17750
- [111] X. Iltis « Aspects cinétiques et microstructuraux associés à l'oxydation du Zircaloy-4, entre 250 et 600°C, dans la post-décharge d'une décharge micro-ondes argon-oxygène en écoulement », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1992.
- [112] M. Moisan, Z. Zakrzewski « Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves: A review », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 24, 1991, p. 1025.

- [113] J. L. Delcroix, C. Maltos Ferreira, A. Ricard, « Atome et molécules métastables dans les gaz ionisés », Editions du CNRS, 1975.
- [114] G. C. Fryburg « Enhanced oxidation of platinum in activated oxygen », *Journal of Chemical Physics*, vol. 24, 1956, p. 175.
- [115] D. E. Rosner, H. D. Allendorf « Kinetics of high-temperature oxidation of molybdenum by dissociated oxygen », *Journal of Chemical Physics*, vol. 40, 1964, p. 3441.
- [116] S. Moreau, M. Moisan, M. Tabrizian, J. Barbeau, J. Pelletier, A. Ricard, L. Yahia « Using the flowing afterglow of a plasma to inactivate *Bacillus subtilis* spores: Influence of the operating conditions », *Journal of Applied Physics*, vol. 88, 2000, p. 1166.
- [117] T. Kitajima, T. Nakano T. Makabe, « Increased O(¹D) metastable density in highly Ar-diluted oxygen plasmas », *Applied Physics Letters*, vol. 88, 2006, p. 091501.
- [118] M. Mafra, T. Belmonte, F. Poncin-Epaillard, A. Maliska U. Cvelbar « Treatment of hexatriacontane by Ar–O₂ remote plasma: formation of the active species », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 6, 2009, p. S198.
- [119] K. Kutasi, V. Guerra, P. A Sá « Active species downstream of an Ar–O₂ surface-wave microwave discharge for biomedicine, surface treatment and nanostructuring », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 20, 2011, p. 035006.
- [120] W. T. Rawlins, S. Lee, W. J. Kessler, S. J. Davis « Observations of gain on the I (²P_{1/2} → ²P_{3/2}) transition by energy transfer from O₂(a¹Δ_g) generated by a microwave discharge in a subsonic-flow reactor », *Applied Physics Letters*, vol. 86, 2005, p. 051105.
- [121] A. A. Ionin, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich, N. N. Yuryshev « Physics and engineering of singlet delta oxygen production in low-temperature plasma », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, 2007, p. R25.
- [122] G. Bauville, B. Lacour, L. Magne, V. Puech, J. P. Bœuf, E. Munoz-Serrano, L.C. Pitchford « Singlet oxygen production in a microcathode sustained discharge », *Applied Physics Letters*, vol. 90, 2007, p. 031501.
- [123] J. Santos Sousa, G. Bauville, B. Lacour, V. Puech, M. Touzeau L. Pitchford « O₂(a¹Δ_g) production at atmospheric pressure by microdischarge », *Applied Physics Letters*, vol. 93, 2008, p. 011502.
- [124] A. Ricard, M. Gaillard, V. Monna, A. Vesel, M. Mozetič « Excited species in H₂, N₂, O₂ microwave flowing discharges and post-discharges », *Surface and Coatings Technology*, vol. 142–144, 2001, p. 333.
- [125] A. Ricard, V. Monna « Reactive molecular plasmas », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 11, 2002, p. A150.

- [126] A. Ricard, V. Monna, M. Mozetič, « Production of O atoms in Ar–O₂ and N₂–O₂ microwave flowing post-discharges », *Surface and Coatings Technology*, vol. 174–175, 2003, p. 905.
- [127] T. Czerwicz, J. Gavillet, T. Belmonte, H. Michel and A. Ricard, « Determination of O atom density in Ar–O₂ and Ar–O₂–H₂ flowing microwave discharges », *Surface and Coatings Technology*, vol. 98, 1998, p. 1411.
- [128] M. Mozetič, A. Ricard, D. Babič, I. Poberaj, J. Levaton, V. Monna, U. Cvelbar, « Comparison of NO titration and fiber optics catalytic probes for determination of neutral oxygen atom concentration in plasmas and postglows », *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. A 21, 2003, p. 369–74.
- [129] M. Mozetič, A. Vesel, U. Cvelbar, A. Ricard, « An iron catalytic probe for determination of the O-atom density in an Ar/O₂ afterglow », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 26, 2006, p. 103.
- [130] K. Niemi, St. Reuter, L. Schaper, N. Knake, V. Schulz-von der Gathen, T. Gans « Diagnostics on an atmospheric pressure plasma jet », *Journal of physics: Conferences Series*, vol. 71, 2007, P. 012012.
- [131] R. P. Cardoso, T. Belmonte, F. Kosior, G. Henrion, E. Tixhon « High-rate deposition by microwave RPECVD at atmospheric pressure », *Thin Solid Films*, vol. 519, 2011, P. 4177.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, sont présentés les différents moyens qui ont servi à l'élaboration des nanostructures d'oxyde de ruthénium, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées. Bien que le dioxyde de ruthénium soit un candidat de choix pour plusieurs applications industrielles, peu d'informations sont disponibles sur ses mécanismes d'oxydation à basse température à partir de ruthénium, notamment en condition hors équilibre. Ainsi, nous allons présenter ici le procédé que nous avons choisi d'utiliser : les plasmas micro-ondes en post-décharge à la pression atmosphérique [1], qui permettent d'élaborer des nanostructures à relativement basse température (de ~ 530 K à ~ 900 K).

II.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est présenté figure II.1. Le générateur micro-ondes apporte l'énergie nécessaire à l'entretien du plasma qui est créé au centre de la cavité. Le gaz passe par un orifice de sortie d'un diamètre de 600 μm . Un jet de post-décharge en résulte dont la forme dépend du débit total. La température de la post-décharge est largement conditionnée par la puissance injectée et par le débit d'oxygène, et ce de manière couplée. Par conséquent, l'étude de la post-décharge permet de déterminer le lien entre composition du gaz, débit et distance de traitement.

Un réacteur plasma en cavité résonnante fonctionne de la façon suivante : une onde stationnaire à 2,45 GHz est créée au sein de la cavité dont les dimensions ont été définies de manière à ce que la résonance soit atteinte, et que l'on obtienne ainsi une amplification du champ électrique. Grâce à un système d'accord, le champ électrique est maximal au centre de la cavité. Nous plaçons en ce point un tube à décharge dans lequel s'écoulent les gaz. Le champ électrique va accroître l'énergie cinétique des électrons libres du gaz. Quand cette dernière sera suffisamment élevée, les électrons pourront exciter et ioniser le gaz et former ainsi un plasma. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une cavité résonnante parallélépipédique, de dimensions 85×70×43 mm³. L'alimentation micro-ondes se fait via un câble coaxial sur l'une des faces de la cavité. Pour assurer l'adaptation d'impédance et minimiser la puissance réfléchie, deux cylindres en Teflon® sont montés perpendiculairement à l'arrivée des micro-ondes. Pour éviter une trop haute élévation de température de la cavité, qui engendrerait des variations de ses dimensions et donc une variation de l'accord, la cavité est refroidie par une circulation d'eau dans des tubes en cuivre soudés sur les parois

extérieures. Le générateur de type GMP 03 KE fourni par SAIREM, délivre dans les conditions d'utilisation courantes de l'étude, une puissance de 70 à 120 W et ceci à une fréquence de 2,45 GHz.

Le tube à décharge en silice fondue, d'un diamètre extérieur de 30 mm et intérieur de 27 mm, traverse, de part en part, la cavité en son centre. L'extraction d'une post-décharge est rendue possible en perçant un orifice sur une plaque de cuivre, collée sur une des extrémités du tube à décharge (figure II.1). La taille du trou, percé mécaniquement, est de 600 μm . Le flux gazeux sort par ce trou et forme une post-décharge à l'extérieur. Cette post-décharge ne contient que des espèces neutres. L'absence d'espèces ionisées a été vérifiée en polarisant un substrat métallique dont le déplacement n'affecte pas la position de la post-décharge. Les débits gazeux d'argon et d'oxygène sont contrôlés par deux débitmètres massiques et le débit gazeux total pour cette étude varie entre 413 et 825 Nccm. Le plasma est amorcé en utilisant une bobine de Ruhmkorff.

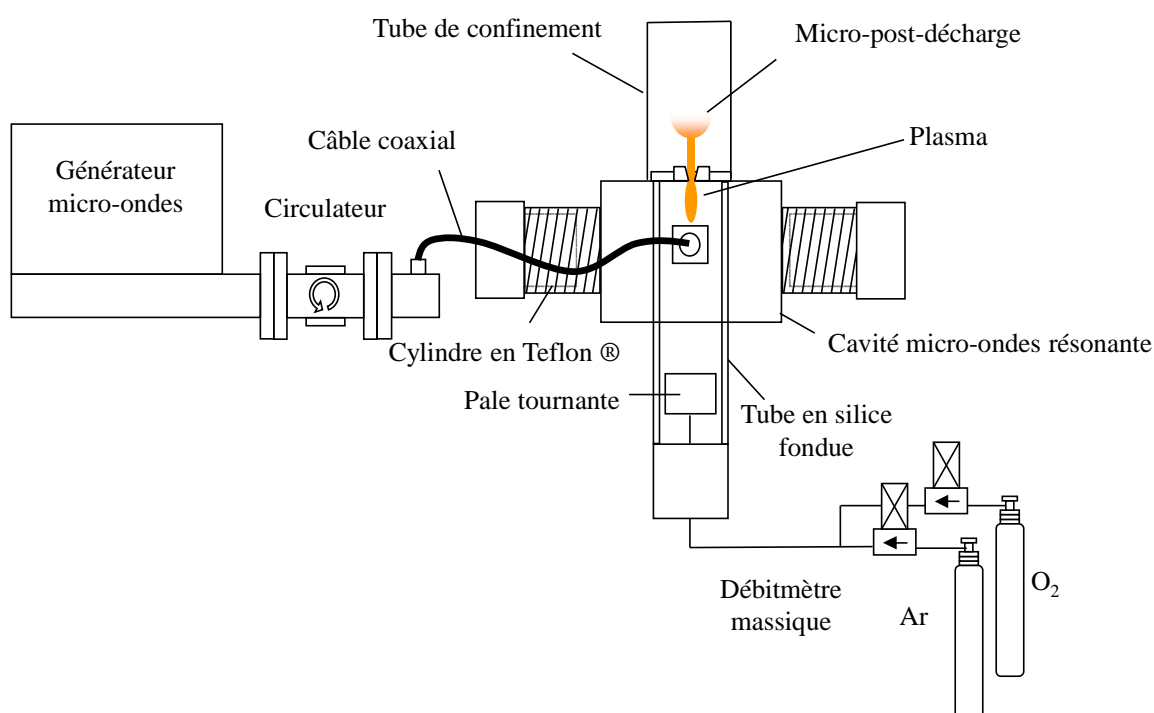


Figure II.1 : Schéma du dispositif expérimental.

Dans ce dispositif expérimental, le centrage du plasma est très important, car s'il se rapproche des parois, il peut entraîner un échauffement localisé du tube de silice fondue. Cette zone devient alors un point chaud sur lequel le plasma va venir s'attacher, entraînant la

dégradation du tube généralement caractérisée par une forte émission de sodium et une éventuelle fusion.

Pour éviter ce problème, nous plaçons une pale mise en rotation à l'aide d'un moteur à courant continu 1,5V-4,5V, pouvant atteindre $7200 \text{ tours min}^{-1}$. La vitesse de rotation de la pale est contrôlée par la tension appliquée au moteur. Cette pale permet d'ajouter au flux gazeux une composante azimutale qui conduit à forcer la position du plasma sur l'axe du tube à décharge.

Il s'avère toutefois que si le plasma est accroché au trou, il n'est pas nécessaire d'utiliser la pale, la décharge restant alors centrée dans le tube. Il est donc possible de s'affranchir de la pale sous réserve de vérifier que le plasma ne s'attache pas à la paroi et rester centré durant toute la durée du traitement.

Le confinement est obtenu en plaçant au niveau de la sortie des gaz, un tube de silice fondue d'un diamètre de 20 mm partiellement bouché, permettant ainsi de maintenir la micro-post-décharge dans une atmosphère contrôlée correspondant au mélange gazeux de l'expérience. Avec ce confinement, on assiste à une élévation de la température des gaz qui engendre une augmentation de celle de traitement. Ce phénomène sera illustré ultérieurement par la figure II.4.

Sur ce dispositif expérimental, il est possible d'ajouter un système d'injection de la vapeur d'eau dans la décharge. L'ajout de la vapeur d'eau a pour conséquence l'augmentation de la densité des radicaux OH° . Nous y reviendrons au chapitre 4.

II.2.1. Propriétés de la micro-post-décharge

a. Evolution de la forme de la micro-post-décharge

La forme de la micro-post-décharge évolue avec le débit gazeux total. À faible débit, elle ressemble à une fine aiguille lumineuse longue de 10 cm environ. Son diamètre, de $1,8 \pm 0,1 \text{ mm}$, a été mesuré par inversion d'Abel d'un profil d'émission de OH à 306 nm. Ce profil a été acquis grâce à une caméra CCD (charge-coupled device) montée sur un spectromètre d'émission optique.

Lorsque le débit augmente et devient supérieur à 600 Nccm, pour un orifice de sortie de $600 \text{ }\mu\text{m}$, le jet diverge à son extrémité, l'écoulement gazeux prend alors la forme d'un panache. En augmentant encore le débit gazeux total, la partie fine de l'aiguille en amont du panache diminue, pour au final ne laisser que la partie divergente à partir de 1680 Nccm. La figure II.2 décrit ce phénomène en fonction du débit total. Ce phénomène est directement en

lien avec l'écoulement, respectivement laminaire pour des débits faibles et turbulent pour des débits plus importants.

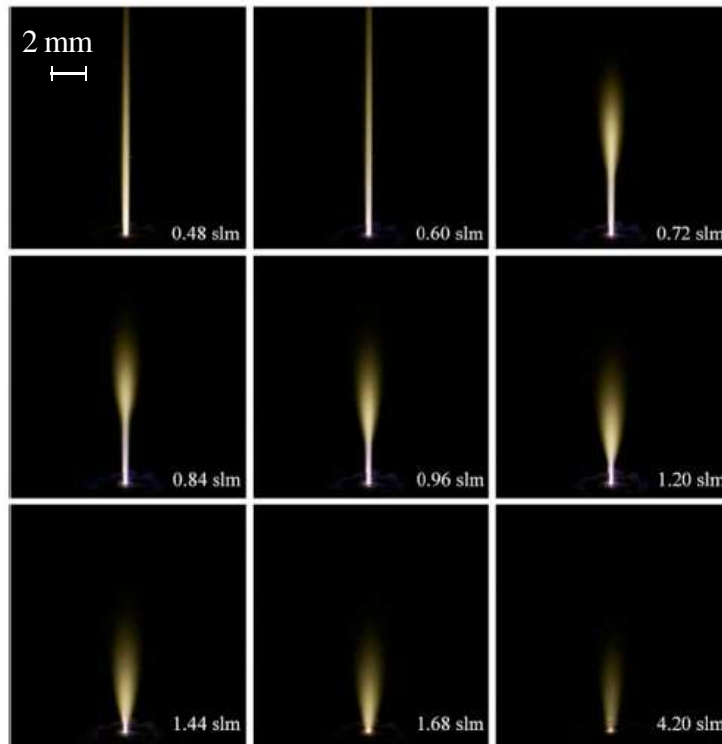


Figure II.2 : Forme de la micro-post-décharge en fonction du débit total des gaz (Ar : variable - 20 vol.% O_2 – puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 600 μm) [1].

b. Température de la micro-post-décharge

Afin de déterminer la température, il est tout d'abord nécessaire de connaître les espèces présentes dans la micro-post-décharge. Dans ce but, des mesures de spectroscopie d'émission optique du proche UV jusqu'au proche IR (de 200 à 1000 nm) ont été effectuées au moyen d'une fibre optique située à proximité du trou de sortie des gaz (figure II.3).

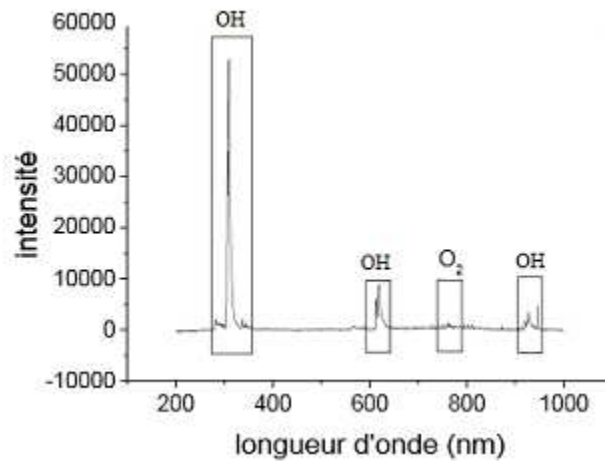


Figure II.3 : Analyse par spectroscopie d'émission optique d'une post-décharge obtenue avec un diamètre de sortie de 600 μm , Ar : 500 Nccm – O₂ : 100 Nccm – puissance : 70 W [1].

Ces mesures de spectroscopie d'émission optique (figure II.4) ont mis en évidence la présence des bandes d'émission du système atmosphérique O₂ ($b^1\Sigma_g^+$, $v=0$) \rightarrow O₂ ($X^3\Sigma_g^-$, $v=0$) à 760 nm, et O₂ ($b^1\Sigma_g^+$, $v=1$) \rightarrow O₂ ($X^3\Sigma_g^-$, $v=1$) à 770 nm dans la micro-post-décharge.

Il y a aussi la bande d'émission OH ($A^2\Sigma^+$, $v=0$) \rightarrow OH ($X^2\Pi$, $v=0$) à 306 nm, très intéressante pour la détermination de la température de cette post-décharge. L'eau, à l'origine des radicaux OH°, est une contamination due à l'atmosphère ambiante et aux impuretés présentes dans les gaz utilisés.

La température rotationnelle d'une molécule est couramment utilisée pour mesurer la température d'un gaz. À la pression atmosphérique, le nombre de collisions entre les molécules est généralement suffisamment important pour que la température du gaz et la température rotationnelle soient en équilibre [2-4]. Dans notre cas, la température de la micro-post-décharge est déterminée à partir de la température rotationnelle de OH déduite du spectre d'émission du radical.

On constate, figure II.4, que pour une taille de trou de 600 μm , avec une concentration en oxygène constante, la température est élevée pour un faible débit (aux alentours de 2000 K). Pour un débit d'environ 1000 Nccm, on constate une brusque diminution de la température jusque 1200 K dans un milieu confiné, et 1000 K dans un milieu non confiné.

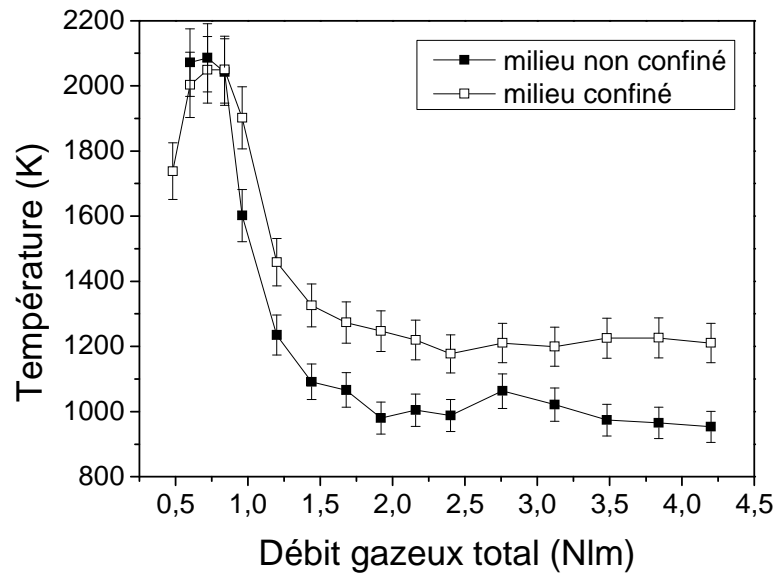


Figure II.4 : Évolution de la température de la micro-post-décharge en fonction du débit gazeux total (mélange Ar – 20 vol.%O₂ – Puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 600 μm) [1].

La forte diminution de température qui apparaît en mode turbulent est due au brassage important entre la micro-post-décharge et l’atmosphère environnante dans ces conditions. En effet, les turbulences vont permettre aux gaz chauds de la post-décharge et aux gaz froids de l’atmosphère de se mélanger, faisant chuter rapidement la température.

En augmentant le pourcentage d’oxygène dans le mélange gazeux, la température croît de manière logarithmique, passant de 1100 K pour une teneur en O₂ de 8% à 1900 K pour une teneur de 50% (figure II.5). Nous avons ainsi la possibilité de faire varier la température de la micro-post-décharge sur une gamme importante.

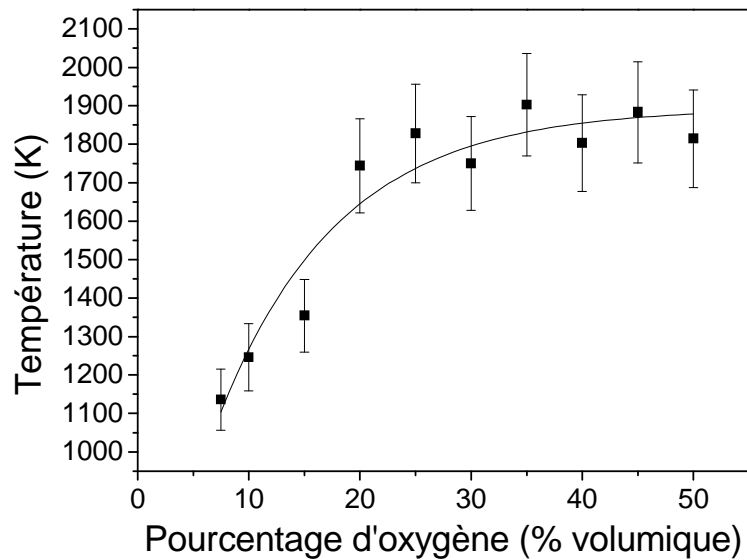


Figure II.5 : Évolution de la température de la micro-post-décharge en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (mélange Ar-O₂ – débit total : 400 Nccm– Puissance : 70 W) [1].

L'évolution radiale de la température au sein de la micro-post-décharge est fournie figure II.6. Elle a été obtenue à l'aide de spectres d'émission acquis en imagerie CCD. Une température constante de 1750 K à l'intérieur du jet, c'est-à-dire de 0 à 0,9 mm, puis une chute rapide dans la zone en bordure de jet jusqu'à 1150 K sur 500 μm sont observées. Au-delà de ce diamètre, l'intensité lumineuse de la post-décharge devient trop faible pour déterminer la température.

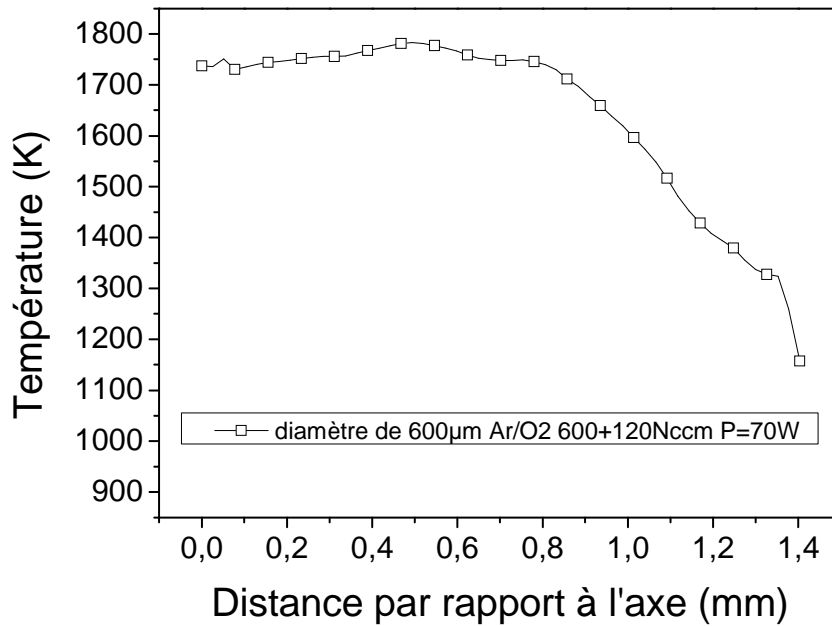


Figure II.6 : Résolution radiale de la température au sein de la micro-post-décharge pour différentes conditions expérimentales [1].

L'évolution de la température dans le sens de l'écoulement de la post-décharge a aussi été mesurée en fonction de la distance par rapport au trou de sortie des gaz. La mesure a été faite de la même manière que précédemment. Les résultats (figure II.7) montrent que la température chute progressivement de la sortie des gaz vers l'extrémité de la micro-post-décharge. De plus, nous pouvons voir que la température augmente avec la concentration d'oxygène dans le mélange gazeux.

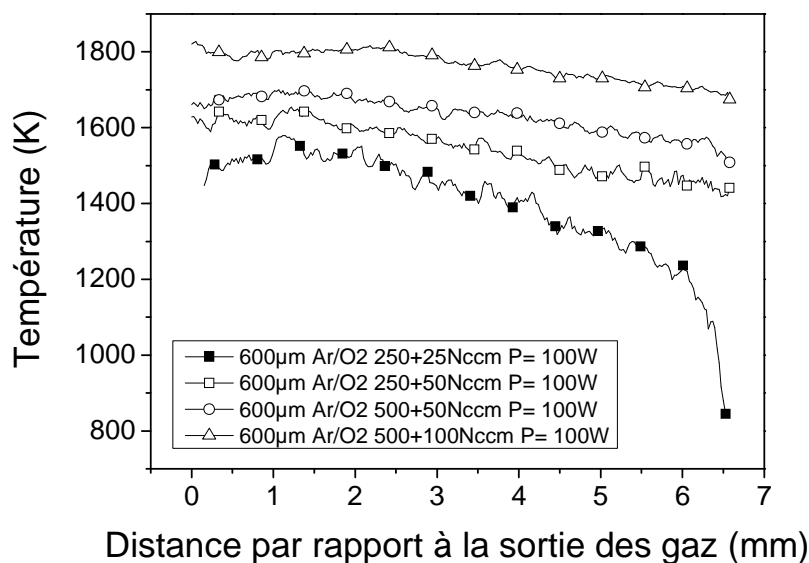


Figure II.7 : Résolution le long de l'écoulement gazeux de la température de la micro-post-décharge à travers un diamètre de 600 µm pour différentes conditions expérimentales

II.3. Préparation des échantillons

II.3.1. Echantillons massifs

Dans un premier temps, les échantillons utilisés sont des morceaux de ruthénium massif (pureté 99,99%) de dimensions ($2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$) et ($5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$) obtenus à l'aide d'une microtrancheuse. Après avoir été découpés, les échantillons ont été polis mécaniquement. Le polissage final est réalisé à la pâte de diamant (granulométrie : 1 µm). Ils ont ensuite été nettoyés aux ultrasons avec de l'acétone puis rincés avec de l'éthanol avant d'être soumis à la post-décharge.

Dans un deuxième temps, nous avons préparé à différentes concentrations des solutions de sels alcalins (NaCl, KCl) dans de l'eau désionisée. Le dépôt de ces solutions à la surface d'échantillons identiques aux précédents a été effectué par spin-coating, puis l'eau a été éliminée par évaporation à température ambiante. Cette technique permet d'obtenir des grains de sels répartis de manière assez homogène à la surface du substrat. On observe ainsi la formation d'assez gros cristaux ayant des diamètres compris entre 5 µm et 20 µm. L'angle de contact entre la solution eau-sel alcalin et la surface de ruthénium est d'environ 70°. Dans l'objectif d'avoir à la surface de l'échantillon des cristaux de plus petites tailles, un traitement de préparation de la surface a été employé. Il consiste d'abord à fonctionnaliser les échantillons de ruthénium par une post-décharge Ar-N₂ sous vide afin de diminuer l'angle de

contact (de $\sim 30^\circ - 40^\circ$) [5] et d'éviter la formation de gouttes qui concentrent le sel alcalin en un même endroit de la surface. Les conditions opératoires de prétraitement sont : pression : 1 mbar, puissance micro-ondes : 100 W, mélange gazeux : Ar (500 Nccm)-N₂ (100 Nccm), position en aval du plasma : 1 m, Température : 320 K, durée de prétraitement : 10 min. Ces traitements ont été réalisés dans un réacteur spécifique décrit en détail dans d'autres travaux [6] et donc le dispositif est représenté par la figure II.8.

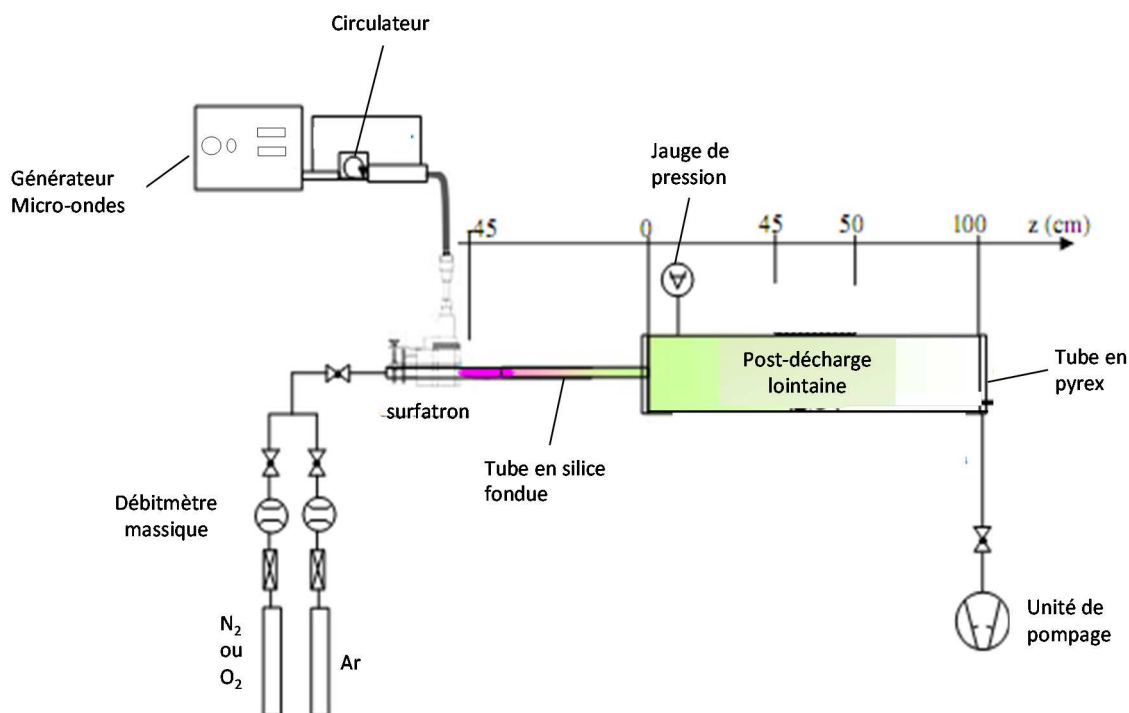


Figure II.8 : Dispositif de post-décharge micro-ondes Ar/N₂ sous flux à pression réduite utilisé pour la fonctionnalisation de surface des échantillons de ruthénium.

Ensuite, un dépôt par spin-coating est effectué après cette étape de fonctionnalisation de la surface. Les échantillons sont alors placés sous un vide primaire ($P = 1$ mbar) pour une évaporation plus rapide et une limitation de la taille des cristaux formés. Grâce à cette technique, on obtient des cristaux avec une taille moyenne d'environ $5 \mu\text{m}$. Le protocole général de la méthode peut être illustré par la figure II.9.

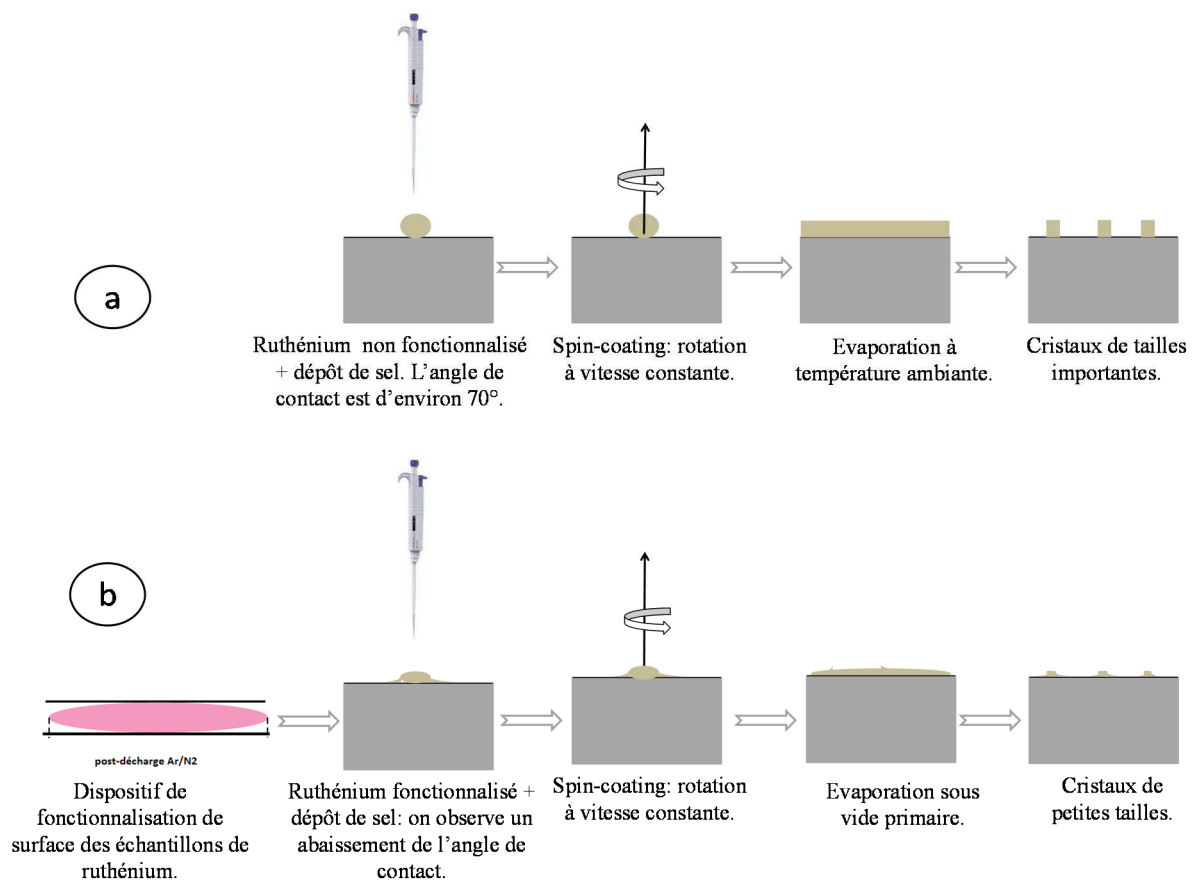


Figure II.9 : Protocole général de dépôt par spin-coating de sels alcalins à la surface de ruthénium.

II.3.2. Films minces de ruthénium

Les dépôts de couches minces de ruthénium ont été effectués par pulvérisation magnétron à partir d'une cible de ruthénium pur (99,99%). Les dépôts ont été réalisés sur deux types de substrats : silice fondue (quartz) et silicium monocristallin orienté (100).

a. Préparation des substrats

La taille de la surface du substrat est $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ pour une épaisseur de $500 \mu\text{m}$. Les surfaces de silice fondue sont d'abord nettoyées dans un bain ultrasonique d'éthanol tandis que les substrats en silicium sont d'abord nettoyés à l'éthanol puis dans un bain ultrasonique d'acétone pendant 15 min. Une dernière étape de nettoyage avant d'insérer les substrats dans la chambre de pulvérisation est réalisée à l'aide d'un papier optique imbibé d'éthanol.

b. Dépôt par pulvérisation magnétron

Le réacteur dans lequel sont réalisés les dépôts est présenté figure II.10. Il est équipé de trois magnétrons reliés à des générateurs de courant DC. Les magnétrons sont disposés de

telle sorte que le maximum d'émission de vapeur métallique se situe au centre du porte-substrat. Celui-ci présente diverses fonctionnalités, telles que la rotation et la translation (verticale) du porte-substrat, un four de recuit et la possibilité de polariser l'échantillon en radio-fréquence (RF). La pression minimale atteinte dans la chambre est de 8×10^{-8} mbar.

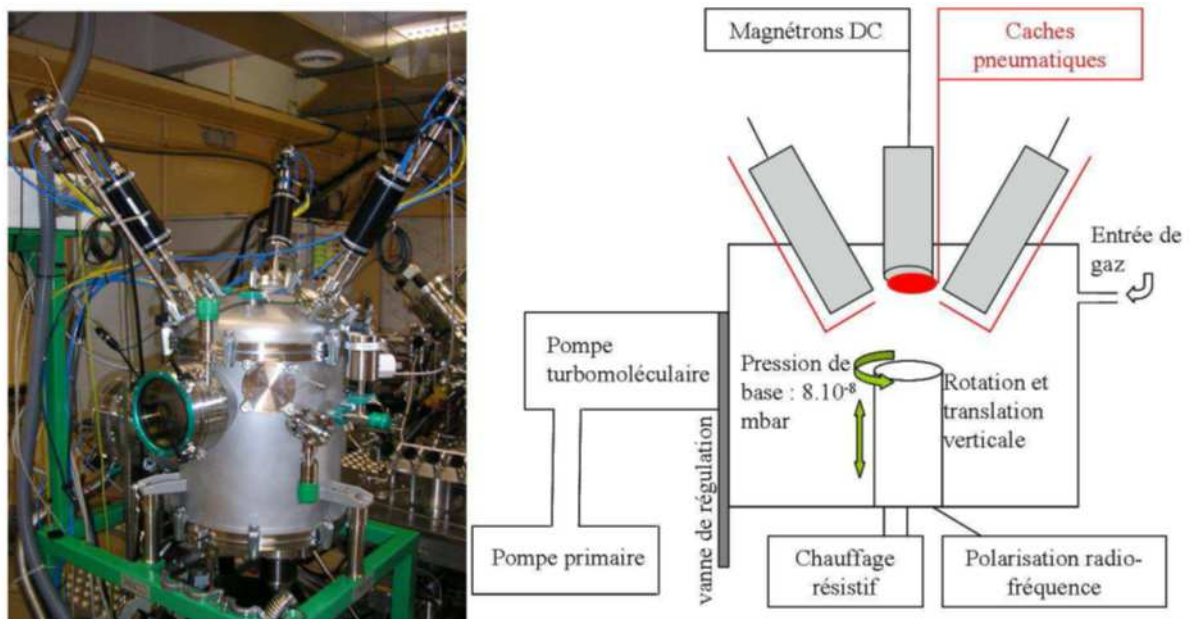


Figure II.10 : Réacteur de pulvérisation magnétron.

Avant d'introduire le mélange gazeux, la chambre est pompée environ 90 min et lorsque la pression est de l'ordre de 10^{-6} mbar, un flux de gaz de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ est introduit. Il est composé de 90% d'Ar et de 10% d' H_2 . Les débits de gaz sont régulés à 45 et $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ respectivement, par l'intermédiaire de débitmètres massiques. La pression de travail est régulée grâce à une vanne à tiroir, à $5,8 \times 10^{-3}$ mbar. La chambre est équipée de trois magnétrons indépendants focalisés sur le centre du porte-échantillon. Ils sont inclinés de 30° par rapport à la verticale. Dans cette étude, la distance entre les cibles et le porte-échantillon est fixée à 10 cm. Avant l'étape de dépôt, on applique une polarisation RF aux substrats pour retirer la couche de passivation. Un nettoyage des cibles est également réalisé pour supprimer les couches de contaminants et/ou d'oxydes formées lorsque le réacteur était ouvert. Pour cela, on initie un plasma entre la cible et son obturateur, pendant 5 min à 80 W DC. La pureté des cibles est de 99,99% pour le Ru. Pour avoir un dépôt homogène, le porte-substrat tourne à une vitesse constante de $26 \text{ tours min}^{-1}$. Mais malheureusement, l'épaisseur de la couche déposée ne peut excéder 85 nm dans ces conditions de dépôt : pour des épaisseurs plus importantes, on observe une délamination partielle voire totale du film déposé. En effet, à

cause du désaccord de paramètre de maille important entre la silice fondue (ou le silicium) et le ruthénium, le dépôt des couches minces de ruthénium sur silice fondue (ou sur silicium) est limité par la présence de contraintes intrinsèques.

Algoz *et al.* [7] ont étudié l'effet de la pression sur l'évolution de contraintes de compression lors du dépôt des couches minces de ruthénium sur silicium. Ils ont montré que les contraintes étaient plus importantes dans les couches plus denses de ruthénium déposées à basse pression d'argon (2 mtorr ou $2,7 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) que dans celles déposées à haute pression d'argon (20 mtorr ou $27 \times 10^{-3} \text{ mbar}$). Ils ont ainsi décidé d'effectuer des multicouches minces de ruthénium en alternant successivement dépôt à basse et haute pression. Cette méthode de dépôt leur a permis d'effectuer des couches minces d'une épaisseur de $2 \text{ }\mu\text{m}$ alors qu'en travaillant à basse pression, on ne peut déposer une couche d'épaisseur supérieure à 85 nm (il se produit au-delà un phénomène de délamination). Les figures II.11 et II.12 ci-dessous résument ces phénomènes.

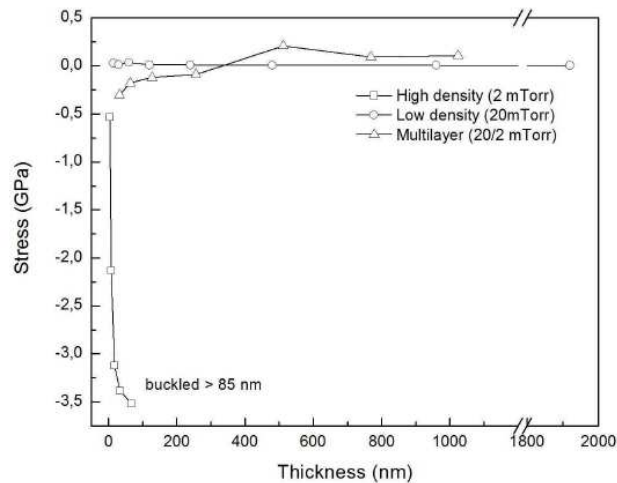


Figure II.11 : Evolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur de la couche [7]

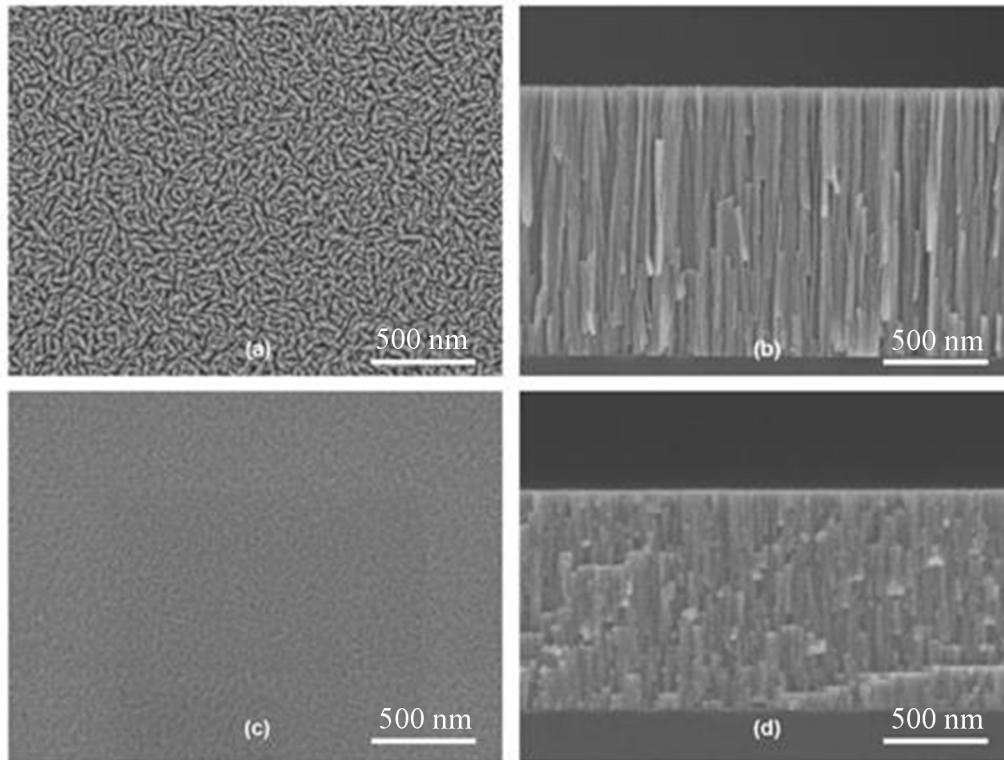


Figure II.12 : Vue de dessus et en coupe transverse des couches obtenues à basse pression (a et b) et des multicouches obtenues en alternant basse et haute pression (c et d) [7]

Pour expliquer l'apport de cette méthode de synthèse alternée de couches minces de ruthénium, Karabacak *et al.* [8] ont démontré que les contraintes de compression accumulées dans un film pouvaient être réduites par modulation entre sous couches denses et sous couches poreuses. En d'autres termes, les contraintes entre deux couches denses peuvent être relaxées par la présence d'une couche intermédiaire rugueuse à condition que l'épaisseur d'une couche dense soit de l'ordre de la rugosité de l'interface.

c. Multicouche de ruthénium déposée sur silicium

L'objectif de cette partie est de déposer des couches minces de ruthénium qui seront ensuite soumises à la micro-post-décharge pour synthétiser des oxydes de ruthénium. Etant confronté au problème des contraintes dues au désaccord de paramètres de maille entre le silicium et le ruthénium pour des épaisseurs de couches supérieures à 85 nm, nous avons opté pour la synthèse de multicouches qui permet d'obtenir des couches les plus denses possible. De plus avoir des couches assez épaisses sert à disposer d'un réservoir de ruthénium suffisant pour étudier le phénomène et permettre le développement des nanostructures

Nous avons donc travaillé comme Algoz *et al.* [7], en alternant basse et haute pressions. La basse pression considérée dans notre cas est égale à $5,8 \times 10^{-3}$ mbar et la haute

pression est égale à 23×10^{-3} mbar. Il a donc fallu estimer l'épaisseur de chaque couche correspondant à un temps de dépôt donné pour une pression fixe. Les épaisseurs des différents films ont été mesurées par microscopie électronique à balayage en section transverse après clivage de l'échantillon. De ces mesures, il ressort que pour un temps de 200 s et pour une pression de travail égale à $5,8 \times 10^{-3}$ mbar, l'épaisseur de la couche est de 80 nm alors que pour le même temps mais à une pression de 23×10^{-3} mbar, cette épaisseur est de 70 nm, soit une épaisseur totale de 150 nm pour des dépôts successifs et obtenus en alternant basse et haute pressions. Par exemple, pour obtenir une épaisseur de couche de 300 nm, nous avons effectué 2 alternances tandis que pour une épaisseur de 900 nm, nous avons effectué 6 alternances. La figure II.13 montre respectivement la coupe transverse pour une alternance (150 nm) et pour 6 alternances (900 nm).

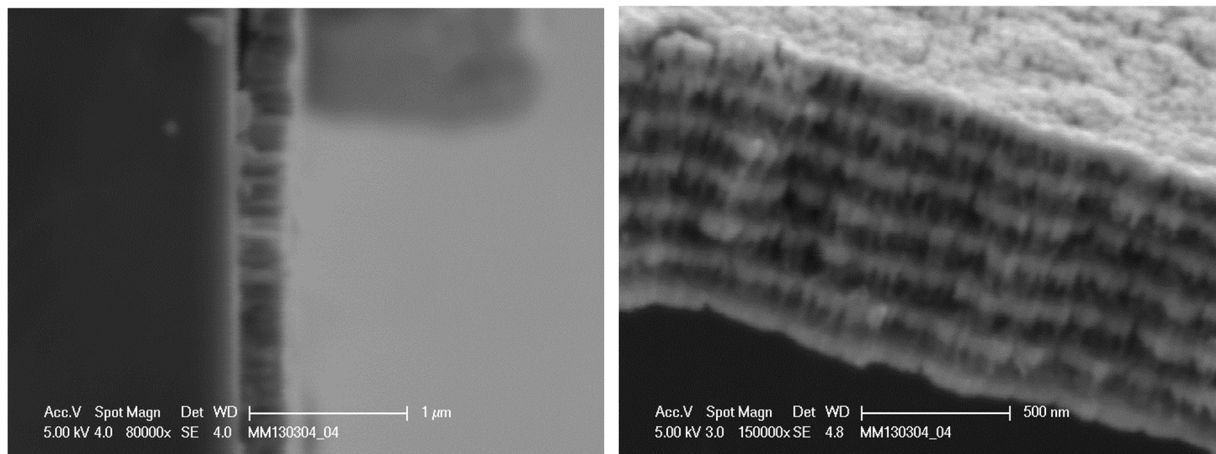


Figure II.13 : Multicouches en coupe transverse obtenues après respectivement une alternance (a) et 6 alternances entre basse et haute pressions (b).

La différence de densité observée entre les couches déposées respectivement à basse pression et à haute pression s'explique de la manière suivante : La microstructure des couches minces varie selon l'angle moyen (θ_i) et l'énergie moyenne (E_i) des particules incidentes qui dépendent à leur tour du nombre de collisions ($n_c \propto P_{Ar}$) que subissent les particules pulvérisées avant leur condensation sur le substrat. L'augmentation de la pression d'argon augmente la probabilité de collision à cause d'une concentration en particules plus importante [9] Ainsi, plus le nombre de collisions est grand, plus l'angle d'incidence moyen par rapport à la normale au substrat θ_i est grand (figure II.14) et plus l'énergie des particules incidentes E_i est faible. Dans ces conditions, les couches minces ont tendance à présenter une structure poreuse. En effet, l'augmentation des angles d'incidence provoque le phénomène d'ombrage entre les îlots en croissance et conjointement, la diminution de l'énergie est responsable d'une baisse de mobilité des adatoms de surface.

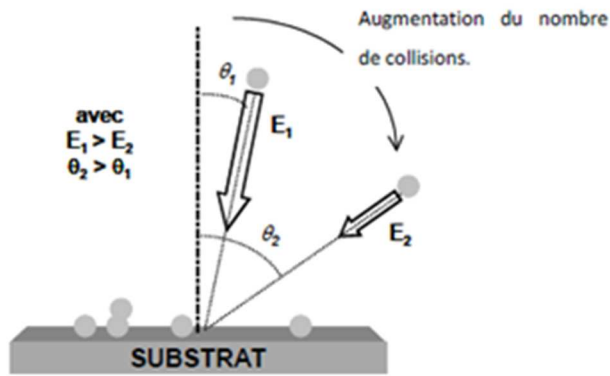


Figure II.14 : Angle moyen θ_i et énergie moyenne E_i des particules incidentes. Influence du nombre de collisions sur la microstructure du revêtement [9].

La photographie MEB ci-dessous (figure II.15) montre à la fois la coupe transversale de la multicouche et la vue de dessus de la microstructure (épaisseur de 900 nm) obtenue en alternant successivement basse et haute pressions. Il est à noter que le phénomène est identique lorsque le substrat est la silice fondue.

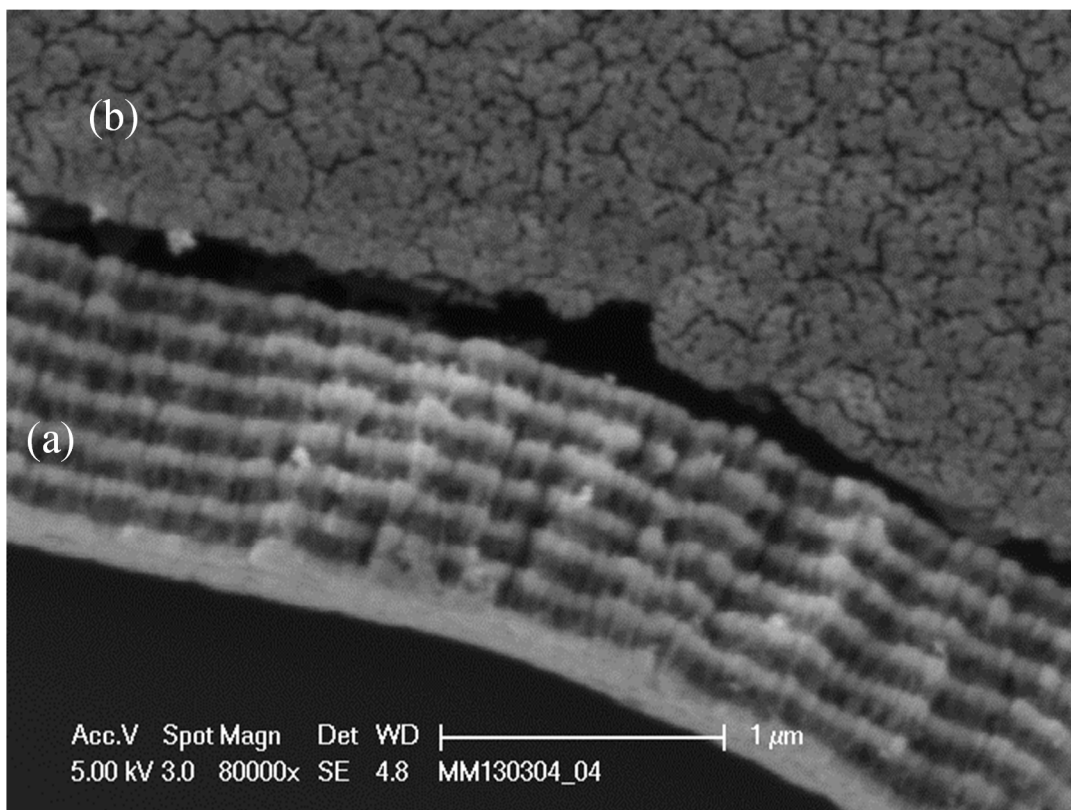


Figure II.15 : Micrographie MEB montrant un dépôt multicouche (6 alternances) respectivement en coupe transversale (a) et la morphologie de surface (b).

Les mesures de spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) effectuées sur une multicouche de 900 nm d'épaisseur déposée sur silice fondue sont représentées figure II.16. Les profils en profondeur présentent dans notre cas des oscillations de composition. On observe bien 6 alternances positives. Chaque alternance correspond à une multicouche d'environ 150 nm obtenue après modulation entre la basse et la haute pression.

On observe également des traces d'oxygène qui proviendraient soit des impuretés présentes dans les différents gaz lors de l'élaboration, soit des contaminations de la chambre quand on l'ouvre pour déposer le substrat.

La valeur de l'épaisseur (800-850 nm) au lieu de 900 nm enregistrée par les mesures SIMS est due à la difficulté de cette technique pour des couches de densités variables. Pour améliorer la précision, un étalonnage sur des films de différente densité serait nécessaire.

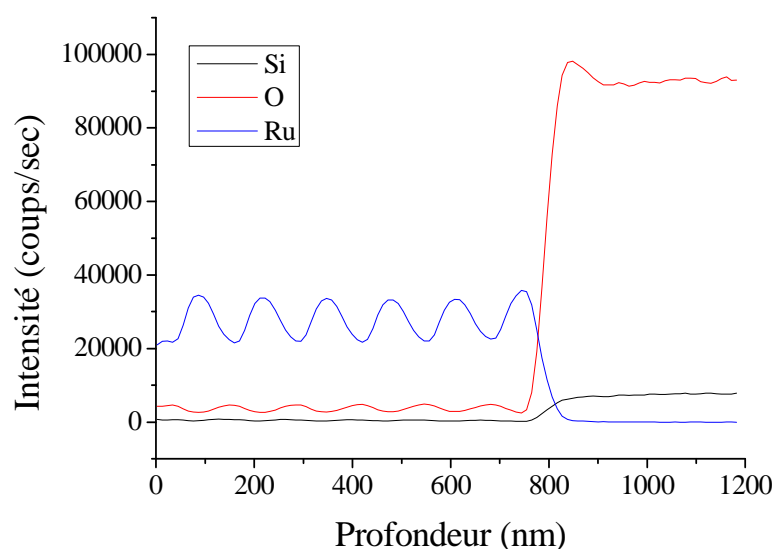


Figure II.16 : Profil de composition en profondeur d'une multicouche de ruthénium déposée sur de la silice fondue en alternant successivement basse et haute pressions.

II.4. Conditions expérimentales

Le dispositif expérimental consiste à utiliser la post-décharge d'un plasma micro-ondes (Argon – Oxygène), de taille submillimétrique, créée à partir d'un micro-trou percé dans la cavité résonnante (diamètre 600 μm).

Les débits d'argon et d'oxygène sont ajustés pour faire varier la teneur en oxygène dans le mélange plasmagène entre 7,5 et 20 vol.%, le débit gazeux total étant fixé à 413 ou 825 Nccm. Dans cette étude, la puissance délivrée par le générateur micro-ondes est de 100 W. La distance entre la buse et la surface de l'échantillon varie de 3 mm à 7,5 mm.

Le traitement est réalisé par exposition directe de ruthénium massif ou sous forme de couche mince à la post-décharge à pression atmosphérique. Les échantillons sont placés sous le jet de post-décharge pendant des durées de traitement variant typiquement entre 15 min et 8 h. L'objectif est d'utiliser la forme et la distribution en température particulières de cette post-décharge et de profiter des espèces actives oxydantes (principalement l'oxygène moléculaire fondamental ou singulet et l'oxygène atomique) présentes dans la post-décharge pour obtenir des nanostructures d'oxyde de ruthénium de morphologies contrôlées avec une grande reproductibilité. Le schéma d'un échantillon en cours de traitement est présenté figure II.17.

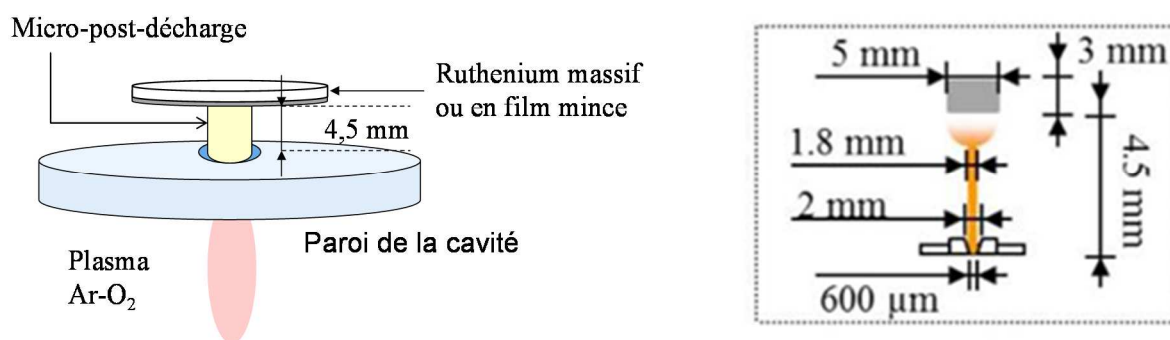


Figure II.17 : Représentation schématique du dispositif expérimental.

II.5. Estimation de la température de surface

Un aspect essentiel des traitements par micro-post-décharge est la distribution de température à la surface des échantillons. Dans cette partie, nous décrivons le modèle sur lequel nous reviendrons ultérieurement dans la thèse (chapitres 3 et 5 notamment) et qui nous a permis d'affiner notre réflexion sur le rôle de la température dans chaque situation spécifique envisagée par la suite. La température de la micro-post-décharge est déterminée à partir du spectre rotationnel de la molécule OH dont la résolution spatiale est obtenue grâce à une camera CCD. Le flux de chaleur transféré au substrat en ruthénium présentant une couche mince de RuO_2 due à l'oxydation peut donc être déterminé, et un modèle de transfert de chaleur est utilisé pour estimer la température de surface (pour une description complète du modèle, voir réf. [1]). La distance buse-échantillon étant très réduite (4,5 mm), il s'avère impossible de déterminer à l'aide d'un pyromètre (infra-rouge) la température de la surface en contact direct avec la post-décharge. Pour pallier ce souci, la température a été mesurée expérimentalement sur la face arrière qui est accessible à la mesure. La température de la surface en contact avec la post-décharge est déterminée à l'aide du logiciel de calcul Comsol Multiphysics par résolution de l'équation de la chaleur dans l'empilement oxyde/substrat.

$$\frac{\partial \rho C_p T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\lambda \vec{\nabla} T) = 0 \quad (\text{II.a})$$

où ρ est la densité du matériau, C_p est la capacité thermique massique, λ est la conductivité thermique et T la température du système.

Les calculs ont été faits en régime transitoire et en 2 dimensions pour une géométrie cylindrique. Nous avons pris comme hypothèse qu'il n'y avait aucune résistance d'interface entre le substrat et le revêtement.

En outre, du fait du manque de données disponibles, l'émissivité de la surface de ruthénium passivé a été calibrée en utilisant un dispositif de chauffage dans la gamme [300 K - 900 K] à des longueurs d'ondes entre 8 et 14 μm . La loi suivante a été établie:

$$\varepsilon(T)_{8-14\mu\text{m}} \approx 0,20 + 1,2 \times 10^{-4} T \quad (\text{II.b})$$

Les propriétés de Ru et RuO₂ nécessaires pour ce modèle et les résultats correspondants sont représentés dans le tableau II.1.

Tableau II.1.a: Propriétés de Ru et RuO₂ nécessaires pour simuler un transfert de chaleur dans les échantillons.

Propriétés	Relations	Références
<i>Ruthénium (Ru)</i>		
C_p [J kg ⁻¹ K ⁻¹] (300-600 K)	$8,5674 \times 10^{-2} T + 212,05$	[10]
λ [W m ⁻¹ K ⁻¹] (300-600 K)	$1,1875 \times 10^{-17} T^6 - 9,9702 \times 10^{-14} T^5 +$ $3,2798 \times 10^{-10} T^4 - 5,3616 \times 10^{-7} T^3 +$ $4,6121 \times 10^{-4} T^2 - 2,2162 \times 10^{-1} T + 154,68$	[11]
ρ [kg m ⁻³]	12450	
<i>Dioxyde de ruthénium (RuO₂)</i>		
C_p [J kg ⁻¹ K ⁻¹] (300-1000 K)	$7,5564 \times 10^{-6} T^3 - 1,8147 \times 10^{-2} T^2 +$ $2,0054 \times 10^1 T + 2,9549 \times 10^3$	[12]
λ [W m ⁻¹ K ⁻¹] (300-500 K)	104	[13]
ρ [kg m ⁻³]	7026	

Tableau II.1.b : Comparaison entre les températures mesurées et simulées.

Température expérimentale de la face arrière [K]		Température simulée face arrière [K]	
	$5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$	$2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$	
2.5 vol.% O ₂	$590 \pm 20 \text{ K}$	$760 \pm 20 \text{ K}$	582 K
10 vol.% O ₂	$550 \pm 20 \text{ K}$	$700 \pm 20 \text{ K}$	540 K

Une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés est observée. Pour le plus petit échantillon, la température simulée est légèrement plus élevée, probablement à cause du flux thermique plus important au niveau des parois dans les mécanismes de transfert de chaleur. Le gradient de température le long de la surface est très limité (3 K-4 K) et presque nulle (1 K) pour l'échantillon plus petit figure II.18.

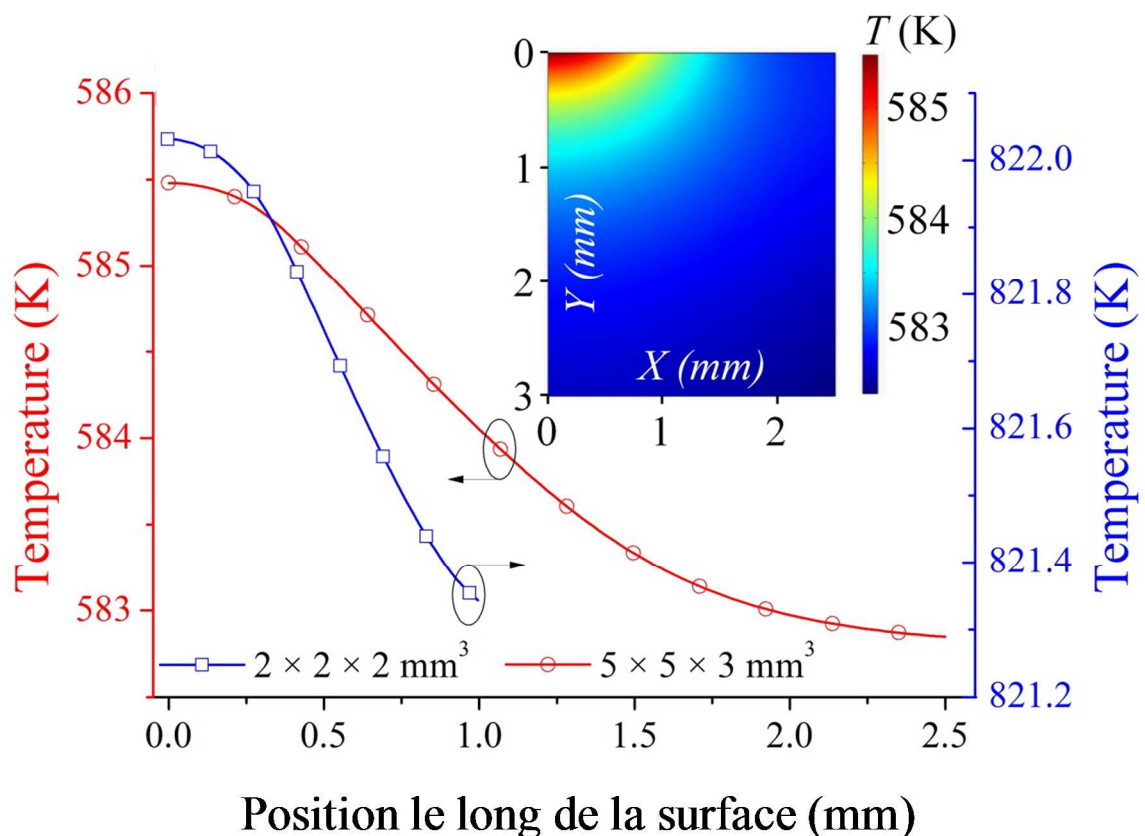


Figure II.18 : Température simulée le long de la surface pour deux échantillons ($5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$ et $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$). Insert : Cartographie de température pour le plus grand échantillon.

À partir des résultats de simulation, nous observons que la température de la face en contact direct avec le flux plasma est seulement d'environ 4 K supérieure au maximum par rapport à celle de la face arrière correspondante (cas de l'échantillon $5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$). La couche d'oxyde est trop mince pour limiter le flux de chaleur provenant de la post-décharge et pour imposer un fort gradient thermique entre les côtés opposés de l'échantillon. Ainsi, nous allons considérer que la température est stable à l'état permanent (*i.e.* hors transitoire dû à la mise à l'équilibre thermique de l'échantillon). La température du plasma passe par un maximum lorsque la teneur en oxygène est entre 0 et 2,5%. Au-dessus de ce taux, il diminue. Typiquement, une modification de la composition du mélange gazeux de 2,5 à 10 % induit une diminution de température d'environ 40 K. Cette variation de température sera expliquée au chapitre 3. Soulignons enfin que l'état d'équilibre est généralement atteint après quelques minutes (à comparer à des temps de traitements supérieurs en général à 30 min).

II.6. Techniques de caractérisation

II.6.1. Microscopie électronique à balayage ou MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou « Scanning Electron Microscopy, SEM » est une technique d'observation et d'analyse. Elle permet d'obtenir des images de la surface de pratiquement tous les matériaux solides. Son principe est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons mono-énergétique est envoyé sur la surface. Le faisceau d'électrons balayant la surface, interagit avec la matière et va émettre différents types d'électrons (rétrodiffusés, secondaires, Auger) et des rayons X. Différents détecteurs (décrits ci-dessous) vont ensuite les analyser pour reconstruire l'image.

Les caractérisations morphologiques des nanostructures ont été réalisées par microscopie électronique à balayage, à l'aide d'un appareil de marque Philips FEI XL 30 FEG (« Field Emission Gun »). Ce microscope est disponible à l'Institut Jean Lamour au sein du Centre de Compétences MEM (Microscopies Electroniques et Microsondes). Il est équipé de différents types de détecteurs :

- Détecteur de type SE pour Secondary Electron (microscopie en électrons secondaires, contraste topographique).
- Détecteur de type BSE pour Back-Scattered Electrons (microscopie en électrons rétrodiffusés, contraste chimique).

- Détecteur de type TLD pour Through-the-Lens Detector. Avec ce détecteur, il est possible d'utiliser un mode imagerie à haute résolution et ainsi atteindre des grossissements typiquement compris entre $\times 100000$ et $\times 200000$.

Dans certains cas, il est nécessaire de déposer un film d'or sur la surface des échantillons à observer pour augmenter la conductivité électrique.

II.6.2. Microscopie électronique en transmission ou MET

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour obtenir des informations structurales et morphologiques. Cette technique permet d'étudier des objets à l'échelle atomique. Un microscope de marque Philips CM200 a été utilisé. Dans notre étude, la microscopie électronique en transmission sera utilisée principalement pour acquérir des micrographies en champ clair (morphologie), des clichés de diffraction (structure cristalline) et des spectres (EDS) par dispersion d'énergie (analyse de composition). Des micrographies en haute résolution ont par ailleurs été obtenues à l'aide d'un microscope JEOL ARM 200F Cold FEG. Les images haute résolution ont été réalisées à partir d'images en fond clair à haute résolution, également appelées images en franges de réseau. L'interférence entre le faisceau transmis et un faisceau diffracté par une famille de plans $\{h,k,l\}$ fournit alors des franges qui reproduisent, en direction et en espacement, une projection quasi-orthogonale sur le plan d'observation de la famille de plans $\{h,k,l\}$. Ces deux microscopes sont disponibles à l'Institut Jean Lamour au sein du centre de compétences MEM. Il faut noter que les échantillons sont préparés par microclivage : la surface à analyser est rayée à l'aide d'une pointe diamant puis la matière est transférée sur une grille MET dédiée en cuivre. Cette technique de préparation, simple à mettre en œuvre, est adaptée à cette étude étant donnée la morphologie des nano-objets synthétisés à la surface des échantillons.

II.6.3. Diffraction des rayons X ou DRX

Le principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin est basé sur la loi de Bragg. Les propriétés structurales du ruthénium, de l'oxyde de ruthénium RuO_2 et des sels alcalins utilisés ont été déterminées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des échantillons ont été réalisés sur 3 types d'appareils :

- Un diffractomètre en configuration de type Bragg-Brentano (Bruker D8 Advance). Cet appareil est équipé d'un monochromateur de Ge (111) et utilise la longueur d'onde $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

- Un diffractomètre en configuration rasante (Inel CoK α 1). Les mesures en configuration rasante sont particulièrement adaptées aux couches minces. En diminuant l'angle d'incidence du faisceau X, on peut limiter l'épaisseur sondée du matériau (ici typiquement quelques centaines de nanomètres). Cette géométrie permet alors de s'affranchir du signal dominant issu du substrat. Les mesures en incidence rasante (4° dans notre cas) ont été menées avec une anticathode au cobalt ($\lambda(K\alpha 1) = 1,78897 \text{ \AA}$) car la couche d'oxyde est peu épaisse (~ 100 nm à 200 nm). Le signal diffracté par l'échantillon est ensuite analysé par un détecteur courbe à localisation spatiale PSD (Position Sensitive Detector), intégrant simultanément sur 120°. Cette configuration a été utilisée pour analyser les échantillons de ruthénium massif : avant et après traitement d'oxydation par micro-post-décharge et recouverts ou non de sels alcalins.
- Un diffractomètre muni d'un berceau d'Euler en configuration 4 cercles (Bruker D8 Discover). Cette géométrie est principalement dédiée aux études de contraintes et de textures. Cet appareil utilise la longueur d'onde K α 1 du cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$). Des collimateurs de petits diamètres (500 ou 300 μm) permettent également des mesures ponctuelles sur l'échantillon.

Nous avons choisi d'imposer un angle d'incidence fixe de 5° pour l'analyse des couches minces de ruthénium déposées sur silice fondue, avant et après oxydation. L'utilisation d'un angle d'incidence fixe permet de contrôler le rapport des volumes oxyde/ruthénium sondés.

Ces trois dispositifs sont disponibles au sein du centre de compétences X-Gamma de l'IJL.

II.6.4. Spectrométrie de masse des ions secondaires ou SIMS

La Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique de surface qui est basée sur la détection des ions secondaires produits sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires incidents. La composition des échantillons après oxydation par micro-post-décharge à pression atmosphérique a été déterminée par cette technique. Les mesures ont été réalisées par un appareil CAMECA IMS 7F disponible au sein de l'IJL au sein du centre de compétences MEM. Un faisceau d'ions primaires de césium (Cs^+) de 5 keV permet de pulvériser une surface donnée de l'échantillon en fonction du temps, une partie de cette matière pulvérisée étant ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse et analysés. Ces mesures permettent ainsi d'obtenir

les profils en profondeur en ruthénium et en oxygène. Dans cette étude, la surface analysée est de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

II.7. Conclusion

Ce chapitre nous a permis en premier lieu de présenter le dispositif plasma micro-ondes en post-décharge à la pression atmosphérique qui sera utilisé pour la synthèse et l'élaboration de nanostructures de dioxyde de ruthénium (RuO_2).

En second lieu, nous avons décrit brièvement le procédé expérimental de dépôt des couches minces et des multicouches de ruthénium obtenues en alternant successivement basse et haute pressions. Cette méthode nous a permis d'effectuer des dépôts ayant des épaisseurs pouvant atteindre $1 \mu\text{m}$.

Enfin, nous avons présenté toutes les techniques qui ont permis de caractériser les échantillons. Dans le chapitre qui suit, nous présentons les nanostructures de dioxyde de ruthénium élaborées par la micro-post-décharge à partir de ruthénium massif.

Références

- [1] G. Arnoult « Microplasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique : caractérisation et application à la nanostructuration de surface », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2011.
- [2] S.Y. Moon, W. Choe, « A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O₂ and N₂ molecular spectra emitted from atmospheric plasmas », *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, vol. 58, 2003, p 249.
- [3] S. Pellerin, J. M. Cormier, F. Richard, K. Musiol, J. Chapelle, « A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 29, 1996, p 726.
- [4] A. Ricard, L. St-Onge, H. Malvos, A. Gicquel, J. Hubert et M. Moisan, «Torche à plasma à excitation micro-ondes : deux configurations complémentaires », *Journal de Physique. III*, vol. 5, 1995, p 1269.
- [5] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, U. Lommatzsch, « Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface, modifications and the relevance for adhesion », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 24, 2004, p.171.
- [6] M. Mafra, T. Belmonte, F. Poncin-Epaillard, A. S. da Silva Sobrinho, A. Maliska, « Role of the temperature on the interaction mechanisms between argon-oxygen post-discharge and hexatriacontane », *Plasma Chemistry and Plasma Processes*, vol. 28, 2008, p. 495.
- [7] A. S. Alagoz, J. -D. Kamminga, S. Yu. Grachev, T. -M. Lu, T. Karabacak « Residual stress reduction in sputter deposited thin films by density modulation », *MRS Proceedings*, 1224, 1224-FF05-22 doi:10.1557/PROC-1224-FF05-22.
- [8] T. Karabacak, C. R. Picu, J. J. Senkevich, G. -C. Wang T. -M. Lu, « Stress reduction in tungsten films using nanostructured compliant layers », *Journal of Applied Physics*, vol. 96, 2004, p. 5740.
- [9] B. Mauvernay « Nanocomposites d'oxydes de fer en couches minces. Etudes de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, 2007.
- [10] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, « The high temperature thermophysical properties of ruthenium and palladium », *Thermochemica Acta*, vol. 139, 1989, p. 99.
- [11] C. Y. Ho, R. W. Powell, P. E. Liley, « Thermal conductivity of the elements: a comprehensive review », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 1, 1972, p. 279.

[12] E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings, E. F. Westrum Jr, R. Shaviv, «The thermophysical and thermochemical properties of RuO, from 0 to 1000 K », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 50, 1989, P. 429.

[13] R. W. Powell, R. P. Tye, M. J. Woodman, « The thermal conductivity and electrical resistivity of polycrystalline metals of the platinum group and of single crystals of ruthenium », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 12, 1967, p 1.

Chapitre 3 : Croissance des nanostructures de RuO₂ sur du ruthénium massif

III.1. Introduction

Dans la littérature, peu d'informations sont disponibles sur les mécanismes d'oxydation à basse température du ruthénium, bien que de nombreux travaux aient porté sur les processus catalytiques de sa surface. Dans ce chapitre, il est question d'élaborer des nanostructures d'oxyde de ruthénium à basse température. Pendant la formation des oxydes, la liaison métal-métal est remplacée par la liaison métal-oxygène. Le processus étant thermiquement activé, les basses températures limitent fortement la cinétique d'oxydation. La dissociation ou l'adsorption de l'oxygène peuvent également constituer un facteur limitant dans le processus d'oxydation du ruthénium. Cette oxydation ne permet pas la formation spontanée de nanostructures. Parmi les méthodes de synthèse de nanostructures de RuO₂, énumérées au chapitre 1, on trouve communément la MOCVD, l'ablation laser, la pulvérisation réactive etc. Bien que ces procédés soient particulièrement intéressants pour produire de grandes surfaces de RuO₂ nanostructuré avec pour application principale le stockage de l'énergie, ces dispositifs sont complexes et onéreux.

Ainsi dans le cadre des travaux présentés ici, nous utilisons une stratégie innovante basée sur l'oxydation (à température modérée ~500K) par une micro-post-décharge micro-ondes à la pression atmosphérique. Cette technique, très proche de celle de l'oxydation thermique permet d'élaborer des nanostructures de RuO₂ par traitement direct d'un substrat massif de ruthénium. Cette technique a été choisie car elle a permis, lors de travaux précédents, la synthèse des nanostructures d'oxyde de silicium et d'oxyde de cuivre. Nous verrons qu'il est possible de former des nanostructures de morphologies variées en fonction des conditions expérimentales.

A l'aide de cette technique, il est possible de travailler directement avec les atomes d'oxygène disponibles dans la post-décharge. Ces atomes permettent un abaissement de la température d'oxydation par rapport à O₂ dans la mesure où la dissociation de l'oxygène est déjà assurée par le plasma. Le choix des post-décharges à la pression atmosphérique plutôt que des post-décharges sous vides présente l'avantage de ne pas nécessiter de groupes de pompage onéreux et une flexibilité d'utilisation correspondant aux exigences industrielles.

III.2. Etude paramétrique

La micro-post-décharge micro-ondes utilisée pour cette étude est présentée en détail au chapitre 2. Nous avons travaillé avec un mélange gazeux: Ar-x%O₂ x∈ [2,5-10 vol.%] et un diamètre d'orifice de sortie de la post-décharge de 600 μm. Le flux total du mélange gazeux est égal à 825 Nccm et la distance buse-substrat varie de 3 à 7,5 mm comme indiqué au chapitre 2. La puissance du générateur a été fixée à 100 W. Par la suite, nous avons fait varier le temps de traitement, la composition du mélange gazeux et la distance buse-échantillon. Nous avons enfin évalué l'influence de la conductivité thermique du substrat sur la croissance des nano-objets. Pour cette raison, nous avons utilisé des substrats de ruthénium massif de dimensions 5×5×3 mm³ et 2×2×2 mm³. Un temps de traitement égal à 2h, une teneur en oxygène égale à 7,5 % et une distance buse-échantillon de 4,5 mm ont été retenus comme conditions optimales.

III.2.1. Evolution radiale de la morphologie

L'oxydation par micro-post-décharge des échantillons de ruthénium (5×5×3 mm³) pendant 2 h avec un taux d'oxygène de 7,5 % et un écart buse-échantillon de 4,5 mm produit à sa surface des spots circulaires oxydés de l'ordre de 1100 μm de rayon (environ quatre fois le rayon de l'orifice de la cavité résonante par lequel sort le gaz). La surface du ruthénium avant traitement d'oxydation par micro-post-décharge est représentée figure III.1. Elle servira de référence par rapport à celles oxydées par micro-post-décharge. On constate la présence de lignes de polissage issues de la technique de préparation des échantillons décrite précédemment au chapitre 2.

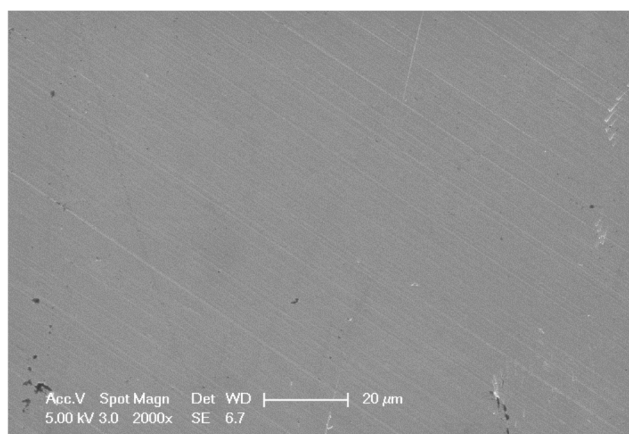


Figure III.1 : Aspect de la surface du ruthénium avant oxydation par la micro-post-décharge

L'évolution radiale de la morphologie après traitement quant à elle peut être observée figure III.2. La surface a été explorée du centre du traitement vers le bord en effectuant à chaque fois des pas de 200 μm . L'image reconstituée de la surface après traitement montre que la morphologie est globalement comparable quelle que soit la zone considérée, mais la taille de la structure principale (les lamelles) diminue lorsque la surface est explorée radialement du centre vers le bord de traitement. Le caractère spécifique des structures observées le long de la surface implique qu'elles se forment vraisemblablement à des températures de surface comparables. Cette remarque est en accord avec les résultats de simulation du chapitre 2 où on a constaté que le gradient de température le long de la surface est faible ($< 4 \text{ K}$).

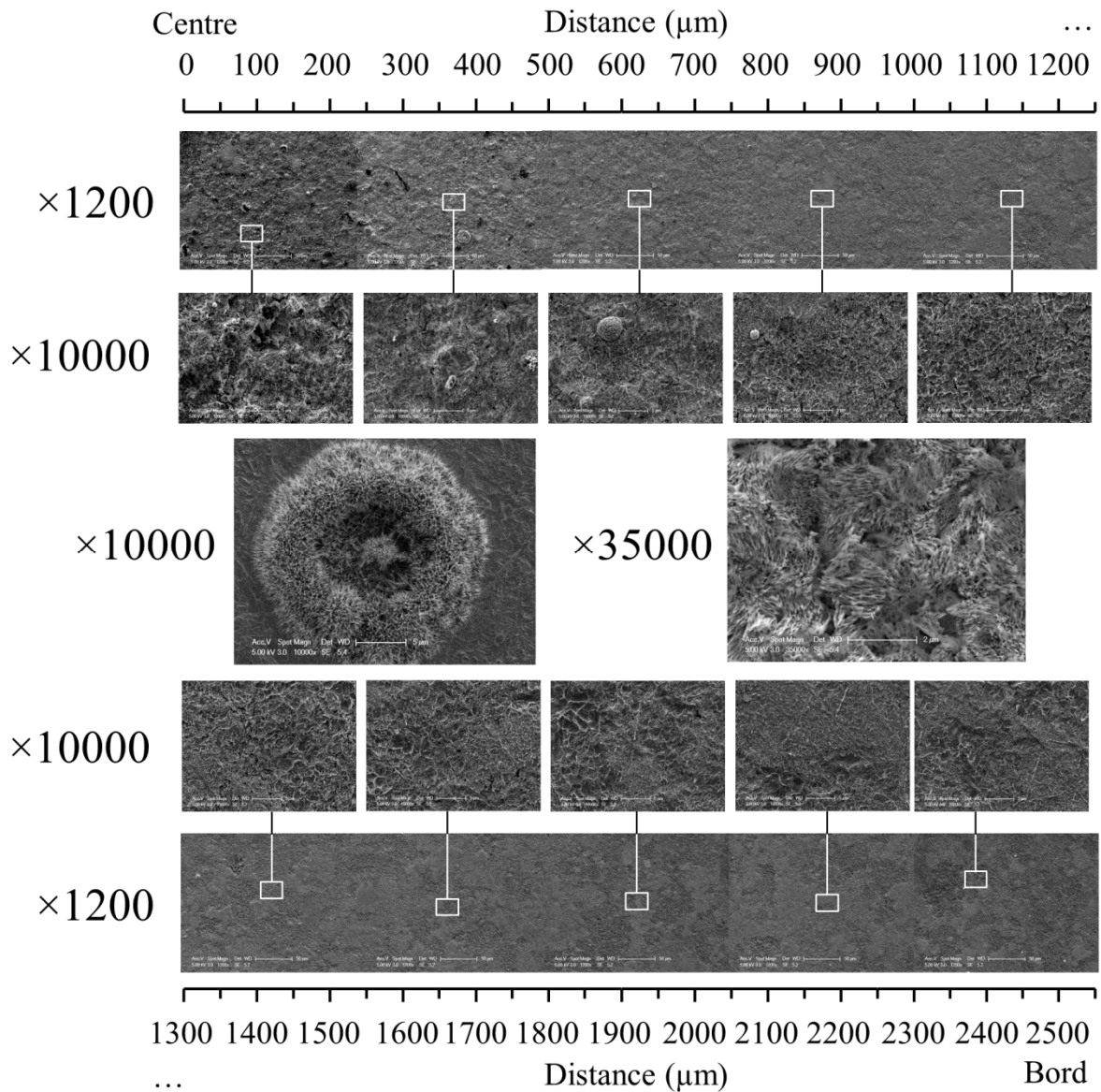


Figure III.2 : Images MEB des nanostructures d'oxydes de ruthénium en fonction de la distance radiale. Les deux images au centre correspondent aux structures en forme d'oursins et en lamelles observées respectivement à 600 et à 800 μm du centre de traitement.

L'aspect général de la surface à environ 800 μm du centre de traitement est représenté figure III.3a. A fort grossissement (figure III.3b et III.3c), une nanostructure spécifique est observée. Elle correspond à des lamelles (lames courtes et très fines) séparées les unes des autres d'environ 20-50 nm. Ces lamelles sont assemblées dans des domaines d'environ 1 à 2 μm de longueur.

D'autre part, on constate la présence d'objets localisés à la surface de l'échantillon : des structures en forme d'oursins (figure III.3d) composées d'anneaux concentriques de nanofils. Ces structures sont observées entre 0 et 1100 μm avec une présence maximale vers

600-700 μm du centre de traitement. Ces objets localisés ont une densité beaucoup plus faible que celle des lamelles qui couvrent l'ensemble de la surface de l'échantillon.

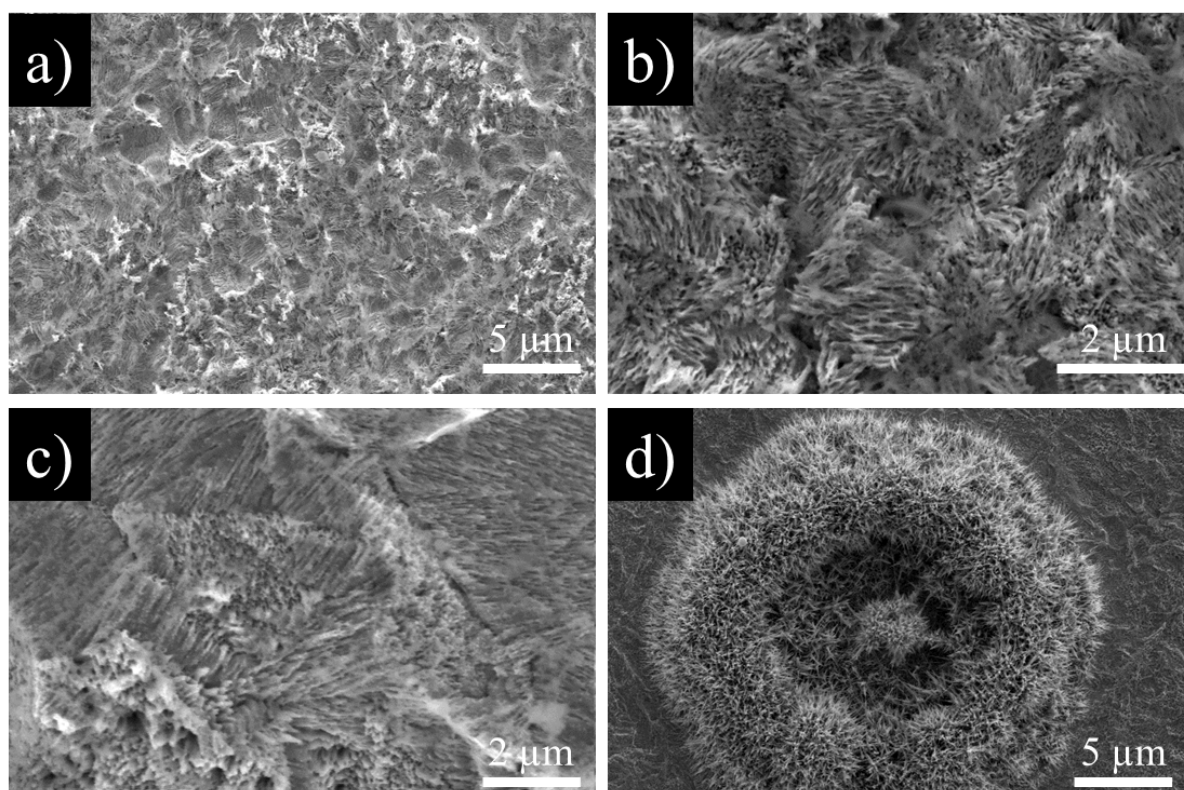


Figure III.3 : (a-c) Images MEB des morphologies observées sur l'ensemble de la surface de l'échantillon traité pendant 2h. Distance buse-échantillon : 4,5 mm. Mélange gazeux Ar-7,5vol.%O₂. (d) Exemple de structures en forme d'oursins composées de nanofils assemblés en anneaux.

III.2.2. Effet du temps de traitement

L'effet du temps de traitement a été étudié entre 30 min et 240 min. Pour des temps de traitement inférieurs à 2 h, on observe un début de formation de structures en lamelles (figure III.4a et III.4b). En revanche après 4 h de traitement (figure III.4c), la morphologie des lamelles est bien définie et demeure identique à celle obtenue après 2 h de traitement. Le début de formation des nanostructures en lamelles observées pour des temps de traitement courts pourrait être attribué à la faible épaisseur de la couche d'oxyde et donc à un niveau de contrainte peu marqué pour favoriser le développement des lamelles. En revanche, pour $t \geq 2$ h, la taille ainsi que la distance entre les lamelles sont plus importantes, la couche d'oxyde est alors suffisamment importante pour engendrer de fortes contraintes pendant le processus d'oxydation. Pour cette raison, ce temps sera utilisé pour les prochaines expérimentations.

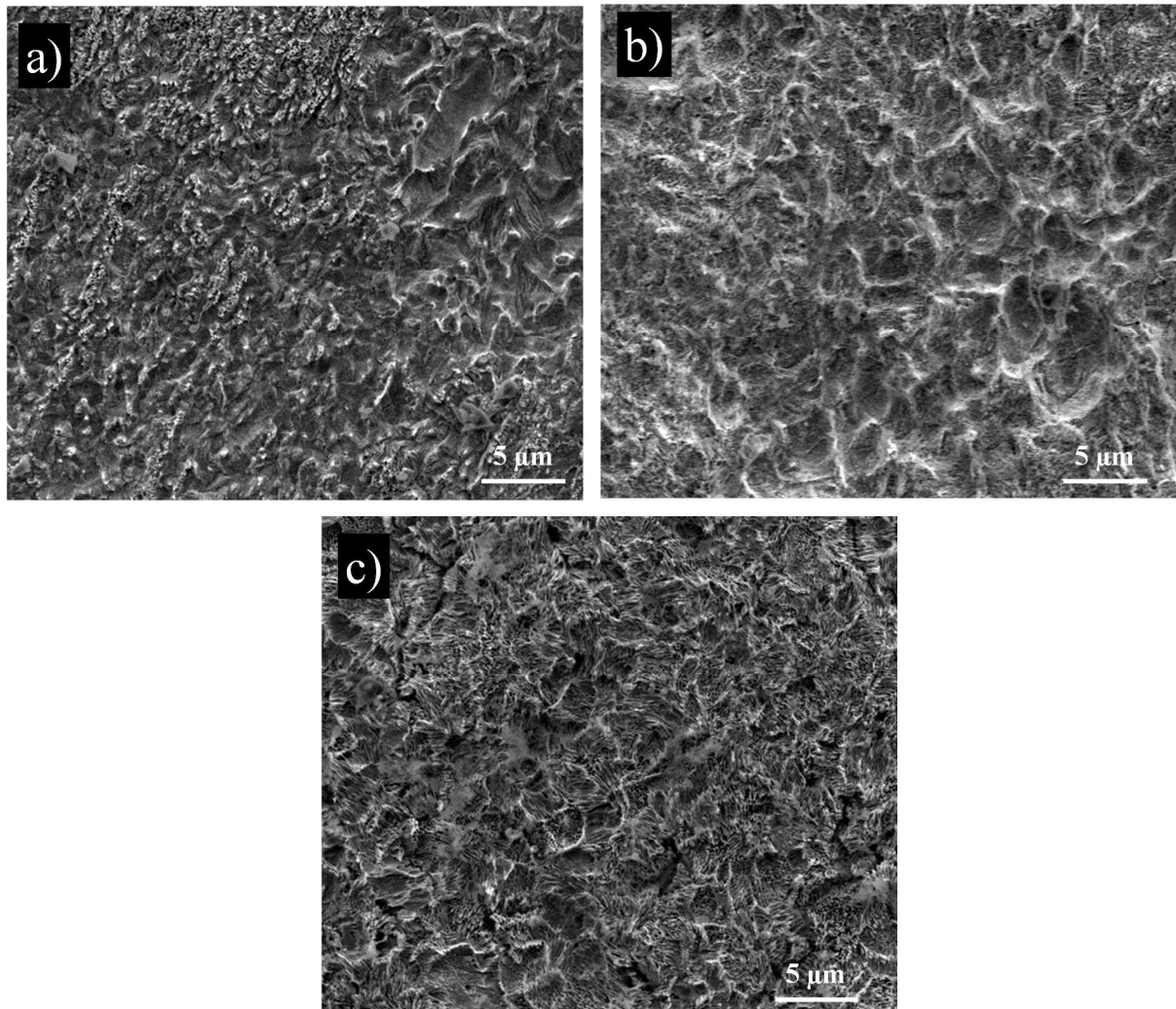


Figure III.4 : Images MEB des échantillons oxydés pendant (a) 30 min, (b) 60 min et (c) 240 min. Débit total : 825 Nccm. Mélange gazeux Ar-7,5vol.%O₂. Distance buse-échantillon : 4,5 mm.

III.2.3. Influence de la teneur en oxygène

L'influence de la teneur en oxygène dans le mélange plasmagène Ar-O₂ a également été étudiée en la faisant varier entre 2,5 et 10 vol.%. Ce paramètre modifie à la fois la teneur en oxygène atomique en post-décharge et la température de traitement. En effet comme évoqué au chapitre 2, G. Arnoult [1] dans ses travaux de thèse, a montré que la température croît logarithmiquement de 1100 K pour une teneur en oxygène de 8% à 1900 K pour une teneur en oxygène de 50%, pour un diamètre de sortie des gaz de 400 μm, un débit total de 400 Nccm et une puissance de 70 W. De façon parallèle, Ricard *et al.* [2] ont constaté que pour des pressions de 1 et 1,3 mbar, la densité d'oxygène atomique augmente de 2×10^{14} à $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ lorsqu'on fait varier le pourcentage d'oxygène dans un plasma Ar-O₂ entre 1 et 54%. Dans nos conditions expérimentales à savoir un débit total de 825 Nccm, un diamètre de

sortie des gaz de 600 μm et une puissance de 100 W, nous avons remarqué qu'une modification de la composition du mélange gazeux de 2,5 à 10 % induit une diminution de température d'environ 40 K. Le fait que la température diminue dans le cas présent alors qu'elle augmentait dans les conditions de G. Arnoult provient des différences de conditions expérimentales : débits totaux (825 Nccm contre 400 Nccm), taille de trou (600 μm contre 400 μm), puissance (100 W contre 70 W) et teneur en oxygène (la variation est de 2,5 à 10% c'est-à-dire quasiment avant les données de la figure II.4 qui quant à elle ne commence qu'à 7,5%).

Les images MEB des échantillons obtenus en travaillant respectivement à 2,5 et 5 % d' O_2 sont représentées figures III.5a et III.5b, respectivement. Nous remarquons, pour une teneur en oxygène égale à 5%, un début de formation des structures en lamelles avec des tailles légèrement inférieures à celles obtenues en travaillant à 7,5 % (figure III.3).

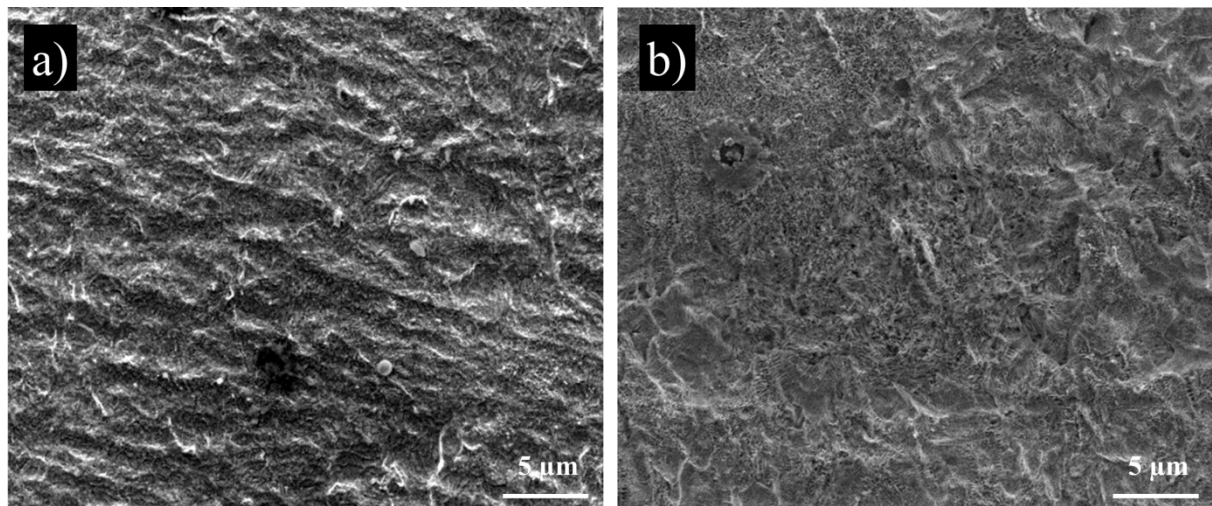


Figure III.5 : Images MEB des morphologies de surface des échantillons traités pendant 2h. (a) Mélange gazeux Ar-2,5vol.% O_2 . (b) Mélange gazeux Ar-5vol.% O_2 . Distance buse-échantillon : 4,5 mm.

L'effet combiné de la température et de la concentration d'espèces actives serait à l'origine de la faible évolution et de la légère différence de morphologie (figure III.5) observée lorsque nous travaillons avec une faible teneur en oxygène, c'est-à-dire inférieure à 7,5 %.

Pour une teneur en oxygène de 10 %, la surface de l'échantillon après oxydation par la micro-post-décharge est peu rugueuse. Si on la raye, on retrouve les lamelles. La formation des structures en lamelles résulte des contraintes de tension induites par le désaccord des paramètres de maille entre le ruthénium et son oxyde. Nous reviendrons sur le mécanisme de formation ultérieurement. L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde au cours du

processus d'oxydation ainsi que le phénomène de recouvrement de lamelles seraient liés à la nature de l'espèce oxydante qui pourrait être majoritairement l'oxygène moléculaire dans son état excité, plus concentré à plus forte teneur en O_2 , au lieu de l'oxygène atomique. Le recouvrement des lamelles par la couche d'oxyde formée serait donc contrôlé par la concentration en espèce active, la température et le niveau de contraintes. Notons également que la faible taille des lamelles (de l'ordre du nanomètre) favoriserait ce phénomène de recouvrement par une couche d'oxyde car l'épaisseur de la couche d'oxyde serait supérieure à la taille de ces lamelles et pourrait alors les recouvrir. Mais une légère rayure effectuée sur cette couche (figure III.6b) suffit pour observer ces nanostructures. Pour mieux apprécier les lamelles enfouies sous cette couche, des grossissements successifs (figure III.6c et III.6d) ont été effectués sur la zone contenant la rayure.

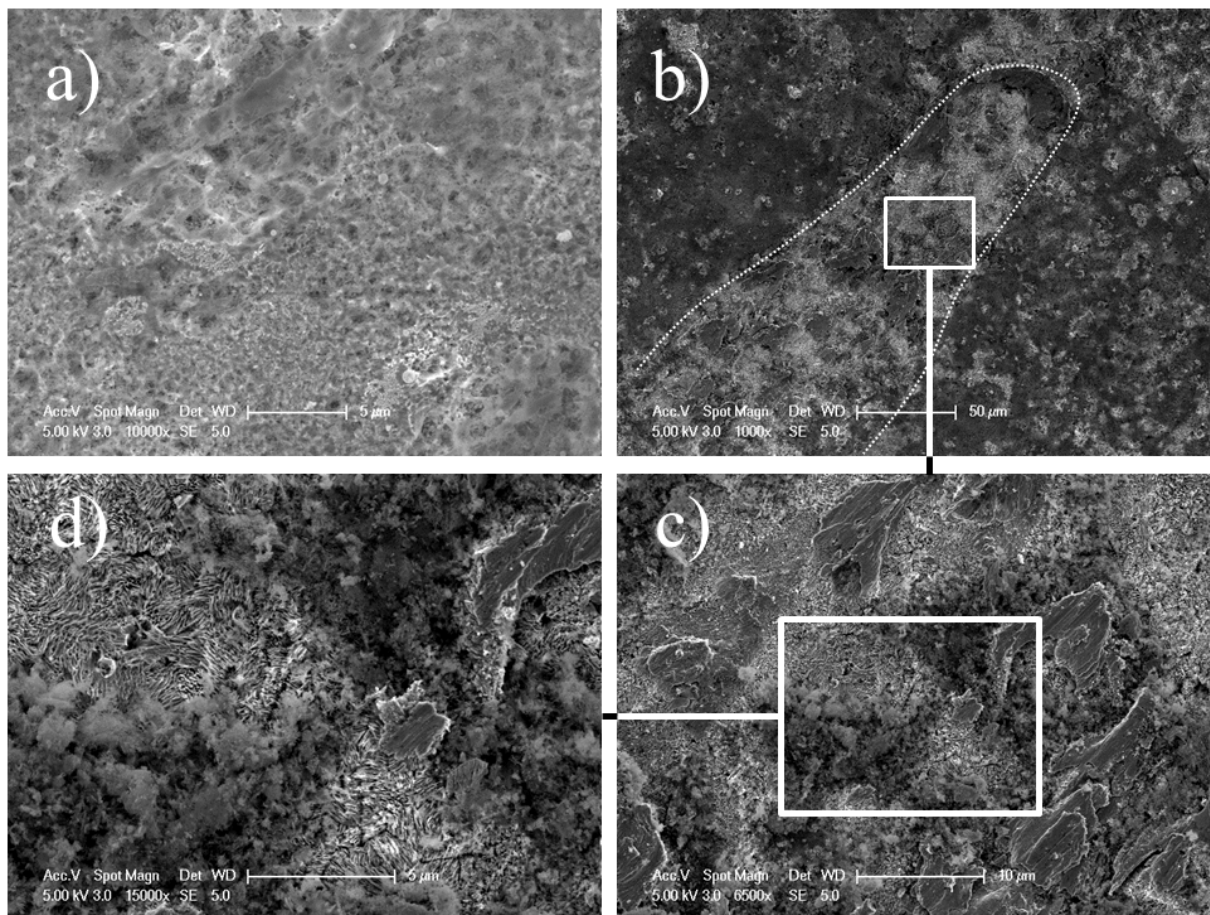


Figure III.6 : (a) Image MEB des morphologies rencontrées sur l'ensemble de la surface de l'échantillon traité pendant 2h. Mélange gazeux Ar-10vol.% O_2 . (b) Marque laissée par la rayure, repérée par les pointillés. (c et d) Exemples de lamelles enfouies sous une couche d'oxyde. Distance buse-échantillon : 4,5 mm.

III.2.4. Influence de la distance buse-échantillon

Dans un troisième temps, nous nous sommes intéressés à l'effet de la distance qui sépare l'échantillon de l'orifice de sortie des gaz pendant l'oxydation. La figure III.7 illustre la forme de la micro-post-décharge obtenue dans nos conditions expérimentales (débit total de 825 Nccm, diamètre de sortie des gaz de 600 μm), où nous pouvons voir que nous avons atteint la transition d'écoulement laminaire/turbulent couramment appelé post-décharge «fine»/«plume».

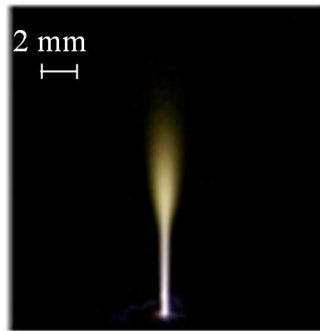


Figure III.7: Forme de la micro-post-décharge pour un débit total de 825 Nccm [1].

Pour des distances de 3 et 4,5 mm, l'échantillon est placé dans la zone fine et dans la zone de transition post-décharge «fine»/«plume» respectivement alors que pour des distances de 6 et 7,5 mm, l'échantillon est placé dans la zone plume. Les morphologies obtenues pour différentes distances (3; 4,5; 6 et 7,5 mm) sont reportées figures III.8 (a-d). La différence de morphologie est peu marquée. On constate toutefois une légère diminution de la densité et de l'écart qui sépare les lamelles en fonction de la distance buse-échantillon.

Cette différence de morphologie pourrait être liée aux gradients thermiques et d'oxygène atomique créés sur de courtes distances. Ces contraintes induiraient une variation des cinétiques d'oxydation lorsqu'on change la position de l'échantillon par rapport à celle du trou de sortie des gaz, comme l'a suggéré Gregory Arnoult [1]. En effet, dans ses travaux de thèse, il a effectué une étude sur l'évolution de la température dans le sens de l'écoulement de la post-décharge en fonction de la distance par rapport au trou de sortie des gaz. Il a alors constaté que la température diminue progressivement de la sortie des gaz vers l'extrémité de la micro-post-décharge. Et donc cette légère baisse de température pourrait expliquer la formation des lamelles séparées les unes des autres d'environ 20-50 nm pour une distance inférieure ou égale à 4,5 mm.

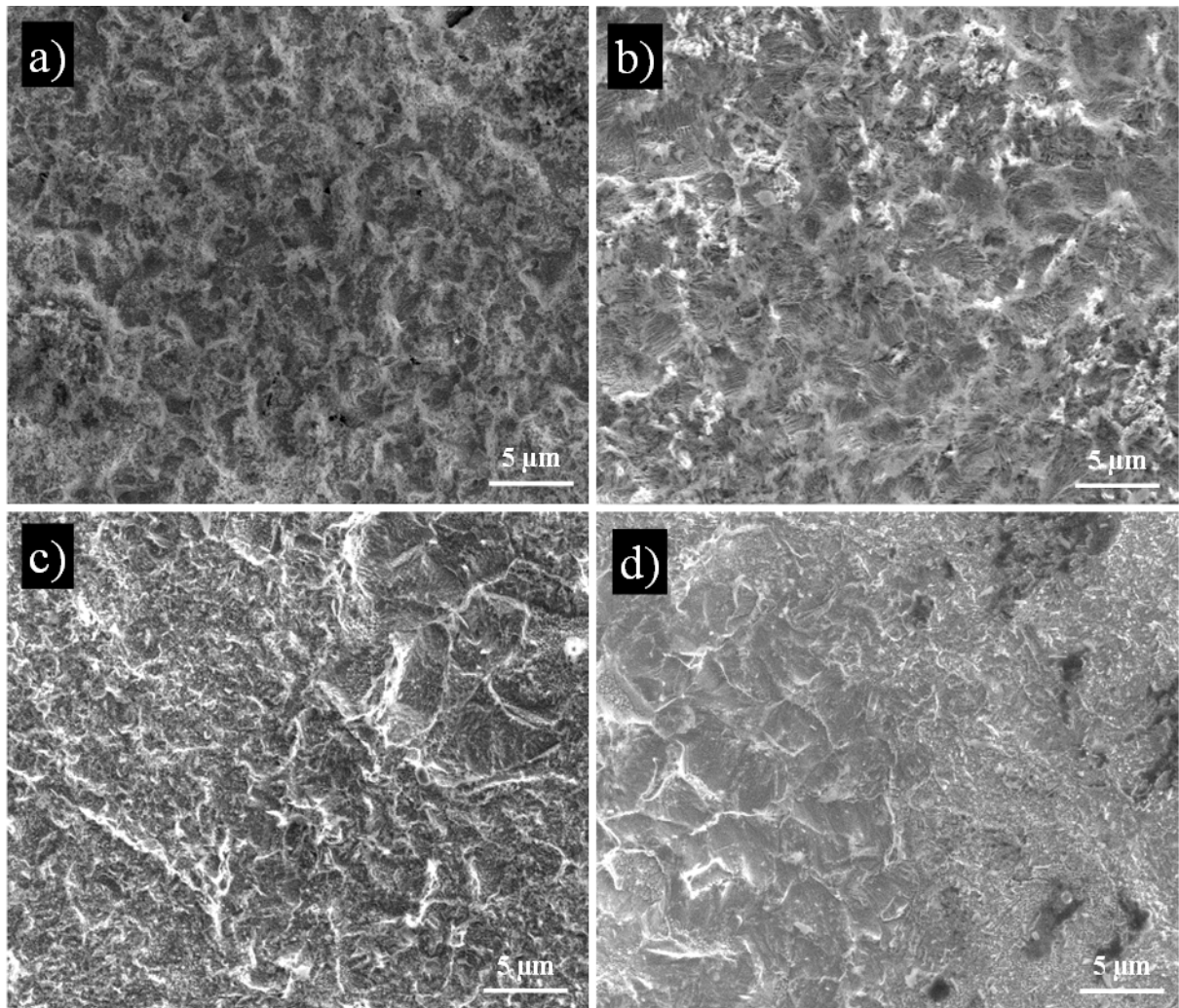


Figure III.8 : Images MEB des morphologies obtenues dans le cas d'un traitement Ar-7,5vol.%O₂, pour différentes distances buse-échantillon. (a) : $d = 3 \text{ mm}$, (b) : $d = 4,5 \text{ mm}$, (c) : $d = 6 \text{ mm}$ et (d) : $d = 7,5 \text{ mm}$ (durée de traitement = 2h).

III.2.5. Influence de la taille du substrat

Quand la taille de l'échantillon diminue, le transfert thermique est limité à cause d'une dissipation (perte) d'énergie plus faible à travers les parois. On assiste alors à une élévation de température. Par exemple, pour une teneur en oxygène égale à 10%, les résultats de simulations obtenus montrent que la température de surface passe de 540 K pour un échantillon de dimension ($5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$) à 778 K pour un échantillon de dimension ($2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$) (Tableau II.1 chapitre 2). Dans ce cas, l'aspect général de la surface est complètement modifié par une augmentation forte de la densité d'objets localisés. Tout se passe comme si les défauts émergents à la surface de l'échantillon jouaient un rôle majeur dans la croissance des

nanostructures par rapport aux zones sans défauts. En effet, on constate sur la figure III.9a que des objets s'organisent le long des lignes de polissage.

La figure III.9 donne la morphologie générale de nanostructures de RuO₂ synthétisées respectivement pendant 15 min et 180 min sur un échantillon de Ru (2×2×2 mm³).

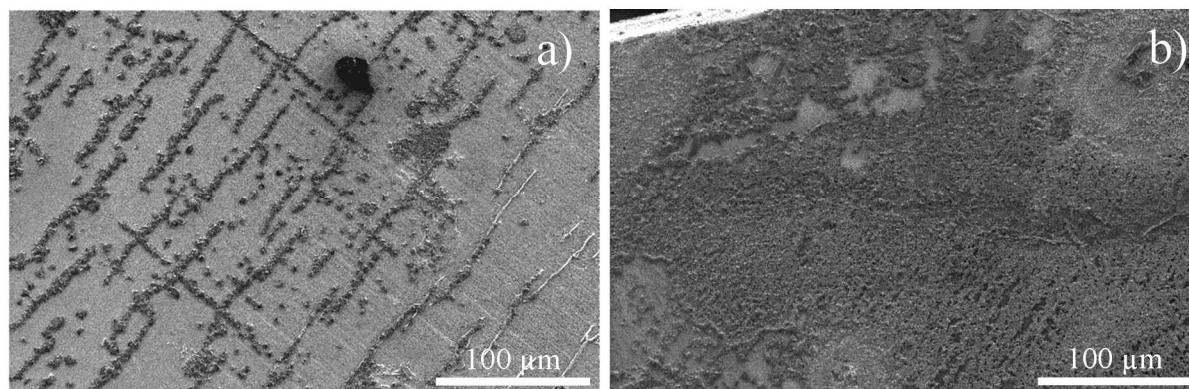


Figure III.9 : Images MEB des échantillons oxydés de Ru (2×2×2 mm³) après (a) 15 et (b) 180 min de traitement. Mélange gazeux Ar-10vol.%O₂. Distance buse-échantillon : 4,5 mm.

Pour des temps de traitement courts, nous remarquons que les défauts présents à la surface sont décorés par des nano-objets. Pour de longs temps de traitement, la densité de ces nano-objets augmente jusqu'à recouvrir entièrement la surface de l'échantillon.

Différents types de nano-objets sont obtenus sur la surface en fonction du temps de traitement. Les images MEB des figures III.10a et III.10d montrent des nanotiges (et quelques nanotubes à base carrée) de RuO₂ uniformément réparties sur la surface de l'échantillon dans le cas de la figure III.10a. On constate également la formation de nano-fleurs (figure III.10b) et de nano-aiguilles (figure III.10c) pour des temps de traitement respectivement de 30 et 60 minutes.

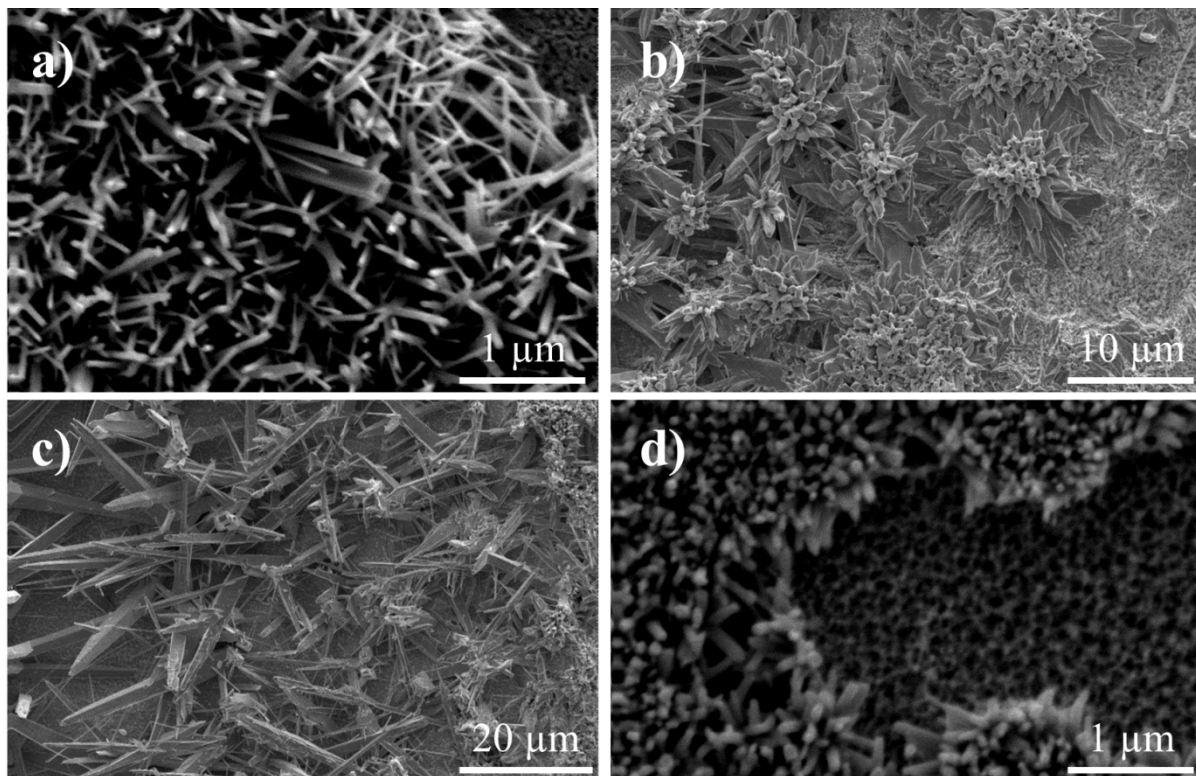


Figure III.10 : Images MEB de nanostructures de RuO_2 synthétisées à différents temps de traitement. (a) 15, (b) 30, (c) 60, et (d) 120 min. Mélange gazeux Ar-10vol.% O_2 . Ru ($2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$). Distance buse-échantillon : 4,5 mm.

Dans cette courte partie, nous pouvons constater que les rayures de polissages présentes à la surface de l'échantillon servent de sites préférentiels de croissance des nano-objets. Nous remarquons également que lorsque la température de surface est élevée, diverses structures de petite taille (a et d) et de taille importante (b et c) sont observées quel que soit le temps de traitement.

III.3. Composition et structure

III.3.1. Diffraction des rayons X

Les échantillons traités par micro-post-décharge micro-ondes à la pression atmosphérique sont caractérisés par diffraction des rayons X. Comme évoqué au chapitre 2 ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre en configuration de type Bragg-Brentano. Le diffractogramme obtenu (figure III.11) montre que la couche d'oxyde formée est du dioxyde de ruthénium (RuO_2) quadratique (ICDD 04-003-2008). Ce spectre nous renseigne sur l'état cristallin de l'oxyde formé. La forte intensité des pics de Ru comparée à celle de RuO_2 s'explique par la profondeur de pénétration du faisceau X qui permet de sonder

majoritairement un volume de Ru. Cette observation montre que l'épaisseur de RuO₂ est faible. Elle est typiquement de l'ordre de la centaine de nanomètre, et peut être vérifiée par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).

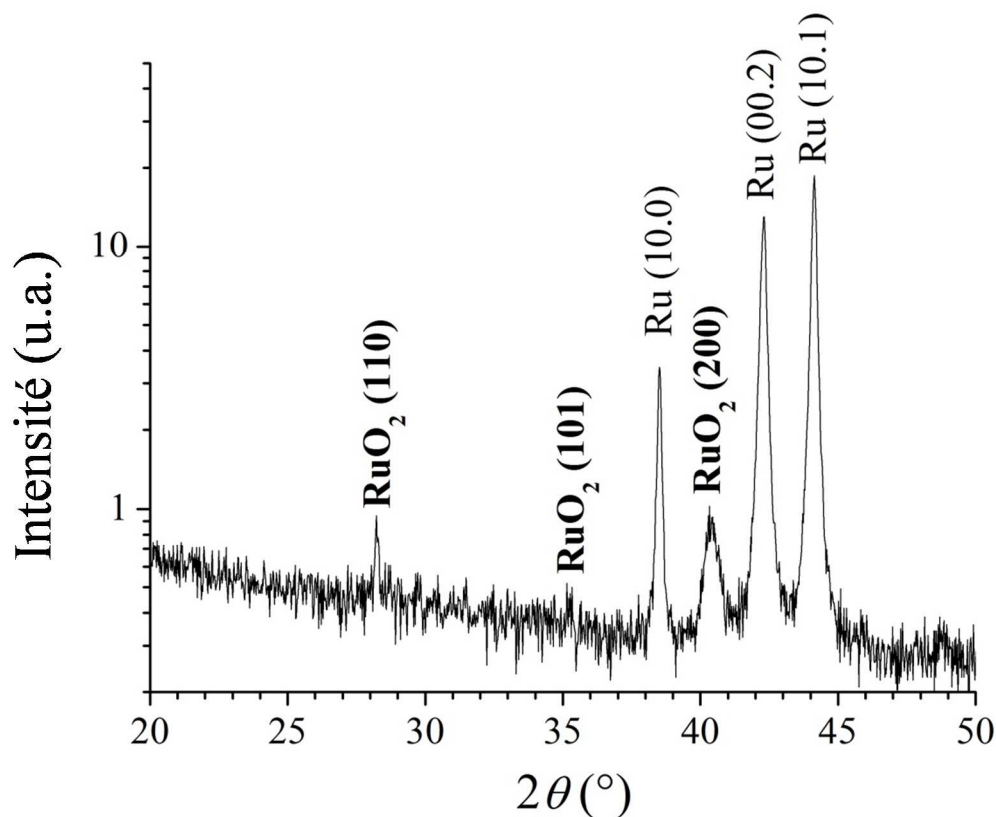


Figure III.11 : Diagramme de diffraction de rayon X d'un échantillon ($5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$) traité pendant 2h. Mélange gazeux Ar-7,5vol.%O₂. Distance buse-échantillon : 4,5 mm.

III.3.2. Analyses SIMS

Les mesures effectuées par spectrométrie de masse des ions secondaires sont reportées figure III.12 : le rapport des intensités mesurées O/Ru est tracé en fonction de la profondeur pour différentes distances radiales par rapport au centre du traitement. Les résultats obtenus montrent des évolutions des profils en profondeur progressives, sans transition nette de l'oxyde au métal. Cette caractéristique est principalement due aux nanostructures présentes à la surface de la couche d'oxyde de ruthénium, qui entraînent une pulvérisation ionique simultanée de l'oxyde, au-dessus des lamelles, et du métal à leur base. Par conséquent les analyses SIMS ne peuvent pas être utilisées pour déterminer avec précision le rapport O/Ru. Même si l'épaisseur de la couche d'oxyde formée ne peut être déterminée avec cette méthode, on sait par ailleurs qu'elle est typiquement de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ces

mesures nous indiquent cependant que l'oxydation au centre de traitement est beaucoup plus importante qu'au bord de l'échantillon.

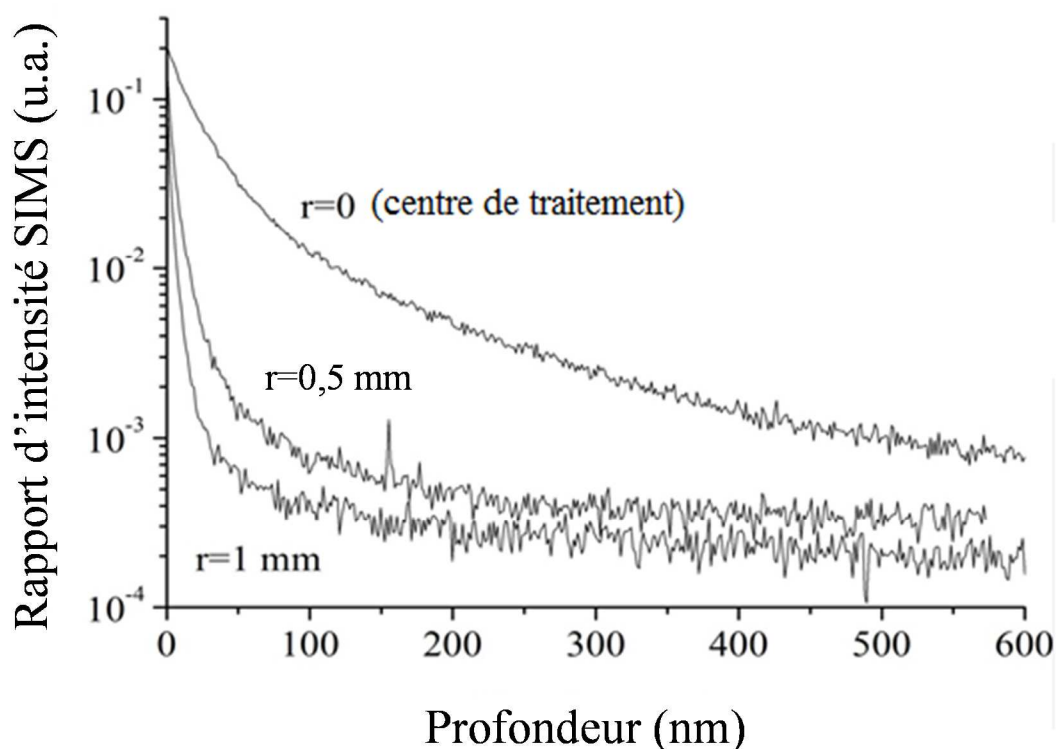


Figure III.12 : Rapport d'intensités O/Ru en fonction de la profondeur pour un échantillon de Ru ($5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$) traité pendant 2h. Mélange gazeux Ar-7,5vol.%O₂. Distance buse-échantillon : 4,5 mm.

III.4. Mécanismes de formation des nanostructures

III.4.1. Croissance des nanostructures en lamelles

Peu d'informations sont disponibles sur les mécanismes d'oxydation à basse température du ruthénium, bien que de nombreux travaux aient porté sur le processus catalytique de sa surface [3, 4]. Un mécanisme plausible de croissance de nanostructures en lamelles a été proposé par Han Jie *et al.* [5]. Ces auteurs expliquent la formation des lamelles par le désaccord des paramètres de maille existant entre Ru (0001) : $4,69 \times 2,71 \text{ \AA}^2$ et l'oxyde natif RuO₂(110) : $6,38 \times 3,11 \text{ \AA}^2$. Ils ont étudié par microscopie à effet tunnel, la croissance de couches minces de RuO₂ (110) à partir d'un substrat Ru(0001) porté à 700 K et soumis à un flux d'oxygène de pression partielle égale à 1×10^{-4} mbar pendant 3 min. Après oxydation, ils constatent que le paramètre de maille de la couche mince formée est différent de celui de la couche d'oxyde native ($7,63 \times 3,25 \text{ \AA}^2$ au lieu de $6,38 \times 3,11 \text{ \AA}^2$). Ils expliquent cette

augmentation comme évoqué précédemment par des contraintes de tension liées au désaccord de paramètre de maille entre le Ru(0001) et l'oxyde natif RuO₂(110). En effet, lors de la croissance de la couche d'oxyde, sa maille devrait correspondre à celle de la couche d'oxyde natif. Cependant, à cause des contraintes dans la couche d'oxyde natif, cette maille se réarrange au cours de sa croissance afin de retrouver une position d'équilibre stable. Pour cette raison, les premières monocouches de RuO₂ vont croître sur la maille de la couche d'oxyde natif puis elles vont s'étendre progressivement sur les atomes de la maille voisine. Cette évolution va alors tendre à former des chaînes de Ru-O suivant la direction [001]. La formation de ces chaînes serait responsable de la croissance des lamelles observées dans notre cas. L'augmentation de l'épaisseur conduirait alors à ouvrir les lamelles et accroître au cours du temps la distance qui les sépare. Ce mécanisme est résumé par la figure III.13.

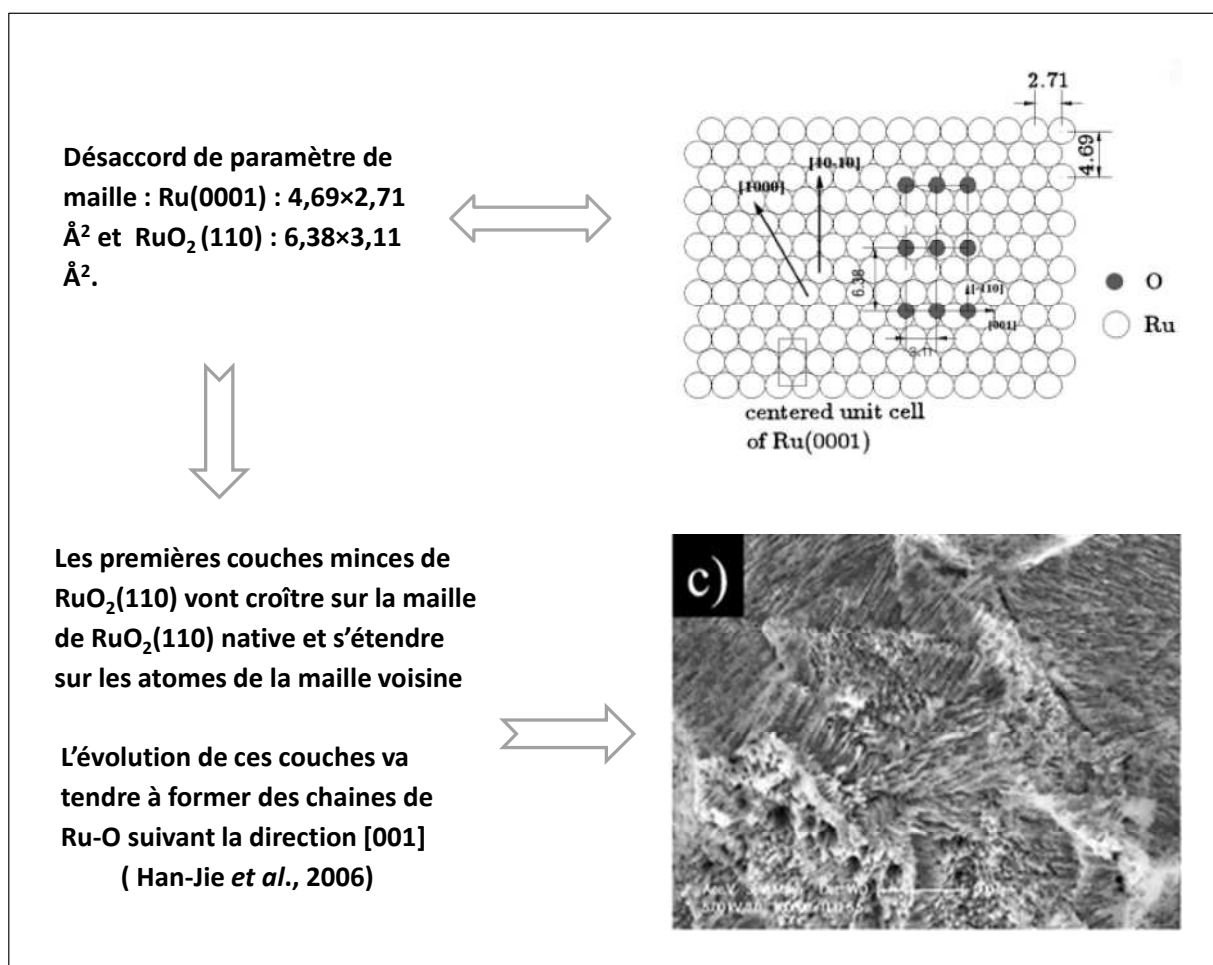


Figure III.13. Mécanisme de croissance des structures en lamelles

III.4.2. Croissance des objets localisés en forme d'oursin

RuO₂ est une couche d'oxyde passive avec des propriétés de barrière de diffusion semblables à celles de la silice (SiO₂). Pour cette raison, il est extrêmement difficile de faire

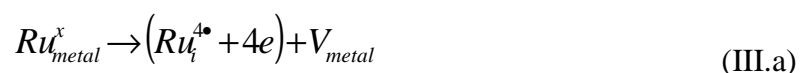
croître une couche d'oxyde de ruthénium épaisse par diffusion à basse température [6]. Dans le cas de la silice, il est possible de faire croître par le même procédé, des nano-objets localisés ayant des structures similaires à celles décrites dans ce travail. Arnoult *et al.* [7] ont constaté que des anneaux circulaires composés de nanofils (figure III.14b) apparaissent au bout de 15 min de traitement et sont aléatoirement répartis sur la surface traitée. Dans le but de proposer un mécanisme de formation des nanofils obtenus, ces auteurs émettent l'hypothèse d'une croissance gouvernée par des défauts (par exemple, une dislocation vis) émergents à la surface de l'échantillon. Cette hypothèse est soutenue par la croissance isotrope des nanofils autour des défauts.

La présence d'un défaut apparaissant à la surface va servir de site ou de voie préférentielle pour le transport des ions silicium du cœur du métal vers la surface. Dès lors, on assiste à la formation du premier nanofil qui croît par diffusion externe des cations métalliques du silicium vers l'extérieur. Les atomes d'oxygène alimentent directement le sommet du nanofil. Ce dispositif expérimental permet de disposer directement d'atomes d'oxygène à température modérée. Pendant la croissance du nanofil, des contraintes radiales sont générées dans la couche d'oxyde passive qui initiera de nouveaux défauts. De proche en proche, on assiste à la formation de nouveaux nanofils issus des défauts créés précédemment et le processus se perpétue progressivement le long de la surface

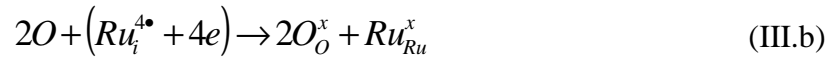
La diffusion vers l'extérieur des ions silicium est compensée par la diffusion vers l'intérieur des sites vacants qui vont s'agglomérer et créer de la porosité Kirkendall; Cette porosité peut limiter le processus de croissance. La figure III.14 résume le mécanisme de croissance proposé par Arnoult *et al.* [7] dans le cas de la silice.

Dans le cas du ruthénium, le mécanisme de croissance est du même type que celui proposé dans le cas de la silice car comme évoqué précédemment, RuO₂ est une couche d'oxyde passive avec des propriétés de barrière de diffusion semblables à celles de la silice (SiO₂).

Il a été montré que le RuO₂ peut être, en fonction de la concentration des défauts, soit conducteur de type p soit conducteur de type n [8]. A haute température (~ 773 K), soit à une faible concentration de défauts, RuO₂ est de type n [8]. Bien que le transport de charge et la diffusion d'espèces puissent être stimulés par des mécanismes différents comme dans le cas de l'oxyde de cuivre, un processus de diffusion de type n dans RuO₂ conduirait à l'injection d'ions métalliques interstitiels à la demi-interface interne.



En utilisant la notation de Kröger-Vink. La demi-réaction externe correspondante est :



Ru_{metal}^x : site métallique normalement occupé par un atome de métal Ru

$Ru_i^{4\bullet}$: atome de métal Ru chargé quatre fois positivement en position interstitielle

V_{metal} : lacune neutre d'un atome de métal Ru dans le métal

O_O^x : site anionique de l'oxyde normalement occupé par un atome d'oxygène O

Ru_{Ru}^x : site cationique de l'oxyde normalement occupé par un atome de métal Ru

e : électron

Ce mécanisme pourrait conduire à la croissance de nano-objets de RuO_2 . Cependant, l'application d'un champ électrique externe est nécessaire pour confirmer un tel mécanisme basé sur la diffusion par des électrons [9].

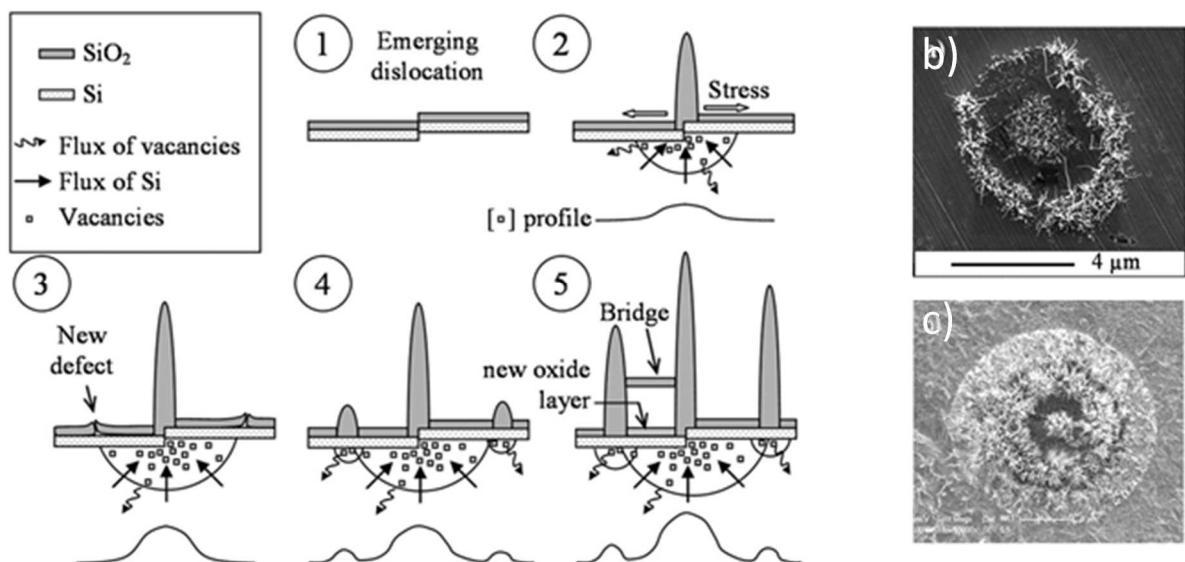


Figure III.14 : a) Mécanisme de croissance des faisceaux circulaires de nanofils [7]. Morphologies obtenues dans le cas de : b) SiO_2 et c) RuO_2 .

III.5. Conclusion

L'oxydation de ruthénium par la micro-post-décharge à la pression atmosphérique produit des nanostructures en lamelles séparées par une distance moyenne de 20-50 nm et de nano-objets localisés. Ces objets localisés s'organisent sous forme d'anneaux circulaires concentriques composés de nanofils. Une attention particulière a été portée sur l'évolution radiale de la température. Nous avons également étudié l'influence des paramètres tels que le temps de traitement, la teneur en oxygène et la distance buse-échantillon. Les mécanismes de croissance des lamelles et des nano-objets localisés ont été proposés. La croissance des lamelles est due aux contraintes de tension liées au désaccord de paramètre de maille entre le Ru(0001) et l'oxyde natif RuO₂(110), celle des nano-objets localisés est gouvernée par des défauts (par exemple, une dislocation vis) émergents à la surface de l'échantillon. Un processus de diffusion de type-n a été supposé et pourra être vérifié en appliquant un champ électrique externe. L'évolution de la morphologie de nanostructures localisées en fonction du temps de traitement ou de la composition du mélange gazeux doit être clarifiée.

Les principales perspectives à ce travail sont d'une part de contrôler la distribution des défauts, puis la répartition des nanostructures et d'autre part de parvenir à produire des surfaces recouvertes de manière homogène par des nano-objets. En effet, les résultats que nous venons de présenter permettent pour la première fois d'envisager une production contrôlée de nano-objets par oxydation, ce qu'un traitement thermique est incapable de produire à ce jour.

Nous avons également remarqué que certaines impuretés présentes à la surface de l'échantillon se comportaient comme des défauts émergents qui permettent d'initier la croissance de nanostructures spécifiques. Ce phénomène que nous allons tâcher d'exploiter fait l'objet du prochain chapitre.

Références

- [1] G. Arnoult « Microplasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique : caractérisation et application à la nanostructuration de surface », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2011.
- [2] A. Ricard, M. Gaillard, V. Monna, A. Vesel, M. Mozetič « Excited species in H₂, N₂, O₂ microwave flowing discharges and post-discharges », *Surface and Coatings Technology*, vol. 142–144, 2001, p. 333.
- [3] M. A. Ernst, W. G. Sloof, « Unraveling the oxidation of Ru using XPS », *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, 2008, p. 334.
- [4] K. Reuter, C. Stampfl, M.V. Ganduglia-Pirovano, M. Scheffler, « Atomistic description of oxide formation on metal surfaces: the example of ruthenium ». *Chemical Physics Letters*, vol. 352, 2002, p. 311.
- [5] Z. Han-Jie, L. Bin, L. Yun-Hao, H. Han, L. Hai-Yang, B. Shi-Ning, H. Pei-Mo, « Scanning tunneling microscope studies of growth of RuO₂(110) thin layer on Ru(0001), *Chinese Physics*, vol. 15, 2006, p. 1892.
- [6] J. Hrbek, D. G. van Campen, I. J. Malik, « The early stages of ruthenium oxidation », *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 13, 1995, p.1409.
- [7] G. Arnoult, T. Gries, G. Henrion, S. Migot, V. Fournée, T. Belmonte « Localized growth of silicon oxide nanowires by micro-afterglow oxidation », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, 2012, p.1125.
- [8] M. M. Steeves, R. J. Lad « Influence of nanostructure on charge transport in RuO₂ thin films », *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 28, 2010, p.906.
- [9] X. Li, J. Zhang, Y. Yuan, L. Liao and C. Pan, « Effect of electric field on CuO nanoneedle growth during thermal oxidation and its growth mechanism », *Journal of Applied Physics*, vol. 108, 2010, p. 024308.

Chapitre 4 : Synthèse assistée par plasmas de nanofils d'oxyde de ruthénium en présence de chlorures alcalins

IV.1. Introduction

Au chapitre précédent, nous avons montré qu'il était possible de faire croître à la surface du ruthénium des nanostructures d'oxyde en lamelles et des anneaux concentriques localisés formés de nanofils (figure III.14c, chapitre 3). Ces anneaux, distribués aléatoirement, ont une densité beaucoup plus faible que les lamelles qui couvrent presque intégralement la surface de l'échantillon. L'objectif ici est de contrôler la localisation des anneaux, d'augmenter leur densité et d'accroître leur taille. Or, précédemment, nous avons vu qu'il était possible de localiser des nanofils de dioxyde de silicium autour de poussières qui agissent comme des défauts servant de sites préférentiels à la formation de nanofils par un mécanisme encore indéterminé à ce jour. L'image MEB ci-dessous est une illustration de ce phénomène.

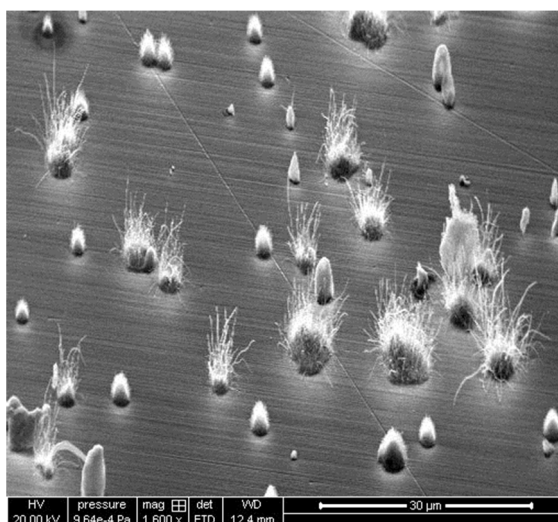


Figure IV.1 : Exemple de nanofils de dioxyde de silicium autour des poussières servant de sites préférentiels de croissance.

Nous avons donc introduit volontairement des « défauts » de manière contrôlée en déposant à la surface du ruthénium des cristaux micrométriques de sels alcalins pour servir de sites préférentiels de croissance aux nanofils. Par ailleurs, le groupe de Sunkara [1] a montré

que les sels alcalins, dans des conditions expérimentales spécifiques, peuvent avoir un rôle central dans la croissance des nanofils d'oxydes métalliques en raison de la formation d'eutectiques. Cette stratégie, inspirée de la synthèse hydrothermale est détaillée au chapitre 1 (§ 1.7.2) et permet d'obtenir en des temps assez courts (de l'ordre de la minute en pratique) de larges quantités de nanofils d'oxyde de titane pour des applications dans le domaine de l'énergie.

Dans ce chapitre, nous allons chercher à contrôler la localisation des anneaux concentriques et par conséquent le développement des nanofils par l'utilisation de deux sels alcalins (NaCl ou KCl) afin de comparer les mécanismes de croissance en présence de l'un ou de l'autre sel.

IV.2. Etude paramétrique

Les échantillons utilisés sont des morceaux de ruthénium massif (pureté 99,99%) de dimensions ($5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$) équivalents à ceux présentés au chapitre précédent. Des solutions de NaCl et de KCl à différentes concentrations dans l'eau distillée (0,04 ; 0,08 ; 0,16 g mL⁻¹) peuvent être déposées par spin-coating (la procédure est détaillée au chapitre 2) pour ajouter un sel alcalin sur la surface du ruthénium et modifier ainsi les conditions de croissance. Cet échantillon est soumis à la post-décharge dans les conditions optimales décrites au chapitre 3, à savoir : un orifice d'extraction de la post-décharge de 600 μm de diamètre, un débit gazeux total (Ar/O₂) égal à 825 Nccm, avec un taux d'oxygène de 7,5 vol.%. Le temps de traitement et la distance buse-échantillon sont fixés respectivement à 2 h et 4,5 mm.

IV.2.1. Evolution radiale de la morphologie

L'oxydation par la micro-post-décharge des échantillons de ruthénium sans chlorure alcalin produit en général des nanostructures en lamelles séparées par une distance moyenne de 20-50 nm dans l'intervalle de température [530 K - 820 K] [2]. La présence d'une dislocation apparaissant à la surface va servir de site préférentiel pour la diffusion des ions ruthénium du cœur du métal vers la surface. Ces ions vont directement réagir avec les atomes d'oxygène présents. On assiste à la formation d'anneaux concentriques de nanofils. La croissance de ces anneaux est donc gouvernée par des défauts émergents [2, 3].

Lorsque le NaCl ou le KCl est déposé à la surface de ruthénium, les cristaux qu'ils forment vont servir de sites préférentiels de croissance aux nanofils pendant l'oxydation par la micro-post-décharge selon un mécanisme qui sera décrit ultérieurement. Figure IV.2, on observe radialement en partant du centre du traitement vers le bord de l'échantillon des

nanofils qui poussent autour et parfois sur des cristaux de NaCl. La croissance des nanofils se fait généralement selon des zones circulaires *dont les cristaux de sels alcalins constituent les centres*. Les figures IV.2 (a-c) et IV.2g sont des exemples d'anneaux circulaires distribués radialement le long de la surface. Un grossissement effectué sur l'un des anneaux au centre du traitement (figure IV.2d) montre des nanofils d'une longueur moyenne de 400 nm et d'un diamètre moyen compris entre 50 nm et 200 nm. À une distance radiale de 600 μm (figure IV.2e), on assiste à une augmentation de la longueur des nanofils qui atteint 1 μm environ et à une diminution de leur diamètre, lequel se situe désormais dans la plage [40 nm-130 nm]. À 1000 μm du centre de traitement (figure IV.2f), le diamètre des nanofils a légèrement baissé [40 nm-100 nm] et leur longueur varie entre 500 nm et 1 μm . Lorsqu'on explore la surface jusqu'à 2100 μm (figure IV.2i), la longueur moyenne des nanofils varie entre 1 μm et 2 μm environ et leur diamètre entre 60 nm et 200 nm. Au bord de l'échantillon (à 2500 μm), les nanofils présentent des ramifications (figure IV.2j) contrairement aux nanofils précédents qui présentent plutôt une section carrée (figures IV.2e et IV.2f). Leur diamètre et leur longueur moyens sont estimés à 1 μm et 10 μm respectivement.

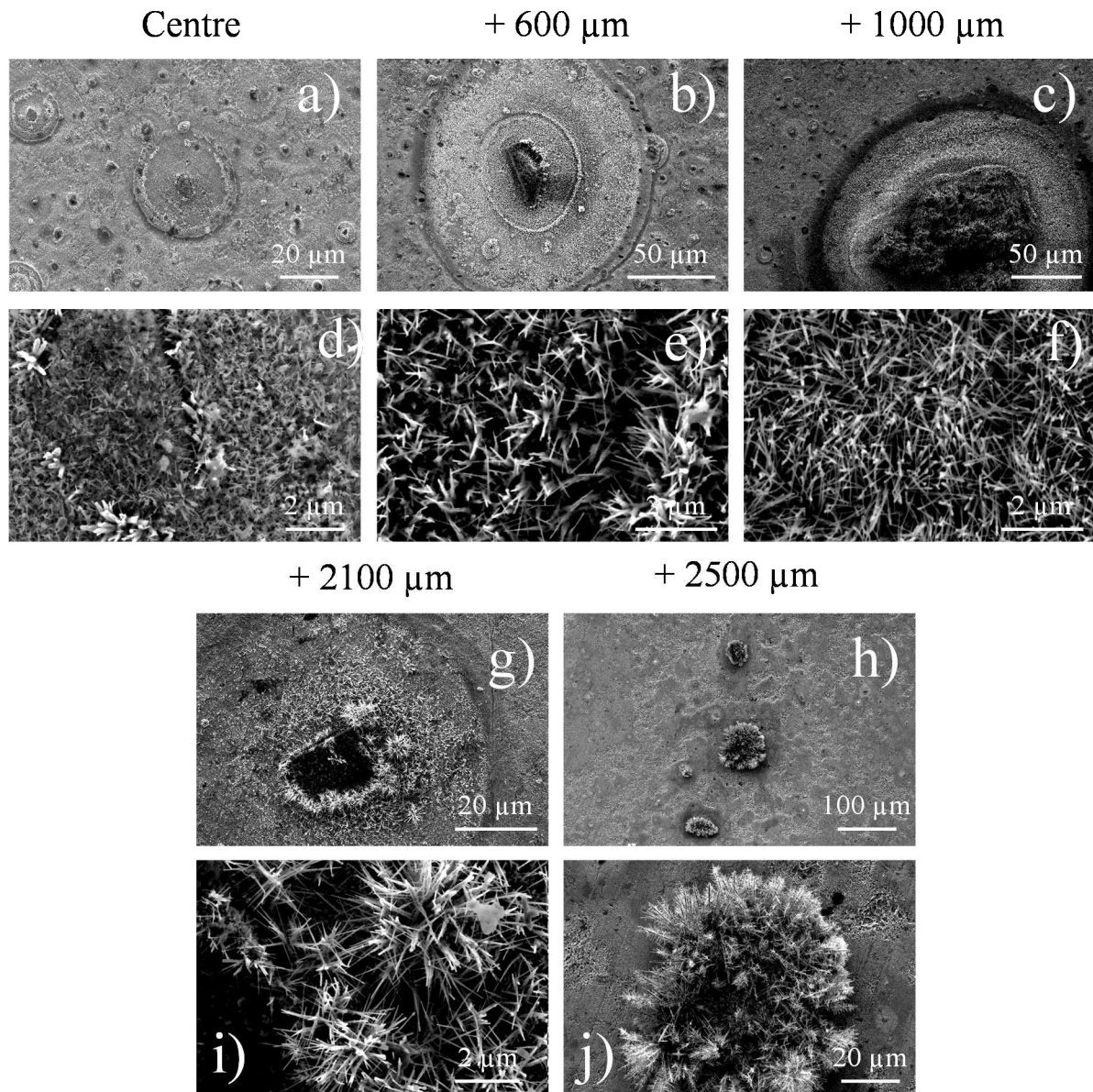


Figure IV.2: Evolution radiale des nanofils formés autour des cristaux de NaCl ($0,16 \text{ g mL}^{-1}$). ((a-c) et (g-h)) Anneaux circulaires dont les cristaux de NaCl constituent les centres. ((d-f) et (i-j)) Exemples de nanofils qui poussent autour et parfois sur les cristaux de NaCl.

Par ailleurs, on observe une dispersion des longueurs de nanofils autour des cristaux de sels : **la longueur moyenne des nanofils diminue radialement du cristal vers l'extérieur**. Ce phénomène peut être illustré par la figure IV.3 où nous avons tracé l'évolution de la longueur moyenne des nanofils en fonction de la distance radiale à partir du cristal.

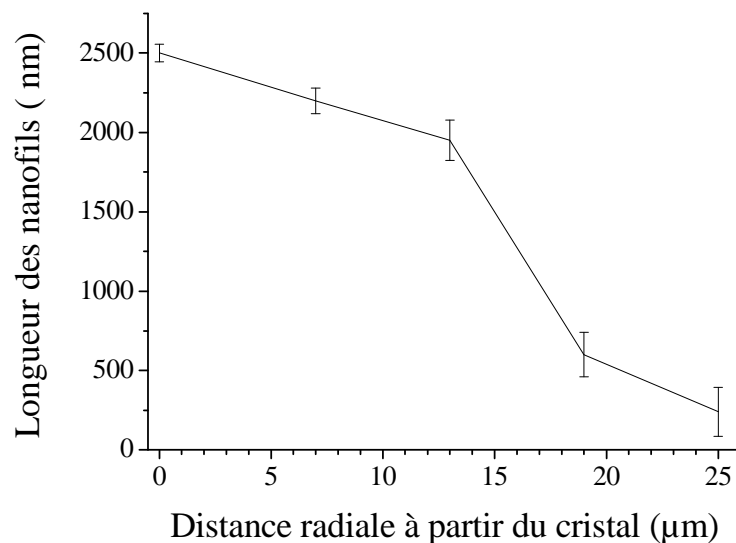


Figure IV.3 : Evolution de la longueur moyenne des nanofils en fonction de la distance radiale à partir du cristal (à environ $2100 \mu\text{m}$ du centre du traitement).

Une étude comparative des résultats obtenus par rapport à ceux présentés au chapitre 3 montre une augmentation de la densité des anneaux qui passe de $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ à $17 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ pour un temps de traitement donné (figure IV.4). Le diamètre des anneaux décrits au chapitre 3 est compris dans l'intervalle [$2 \mu\text{m}$ - $23 \mu\text{m}$] alors qu'il est compris dans l'intervalle [$3 \mu\text{m}$ - $35 \mu\text{m}$] en présence de cristaux de NaCl. Contrairement aux nanofils obtenus en présence de sels alcalins qui présentent des diamètres variables, ceux obtenus au chapitre 3 sont homogènes et leur diamètre maximal est de 85 nm typiquement.

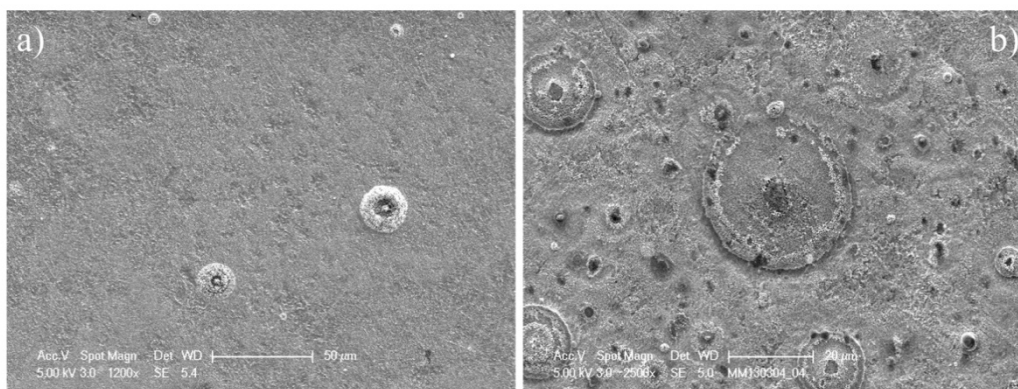


Figure IV.4 : Distribution de la densité des anneaux à la surface de ruthénium après oxydation par la micro-post-décharge. (a) En l'absence de grains de NaCl. (b) En présence des grains de NaCl. Même durée de traitement (2h).

L'évolution radiale des nanofils est similaire avec des cristaux de KCl (figure IV.5). La différence principale réside au niveau de la forme des nanofils qui sont plus épais. Leur

diamètre varie de 500 nm à 2 μm environ. Le diamètre maximal des nanofils obtenus en présence de NaCl est de l'ordre de 200 nm. Une autre caractéristique intéressante des cristaux de KCl est leur possible recouvrement total par des nanofils, y compris en ce qui concerne les plus gros cristaux. Dans le cas de NaCl, ce sont le plus souvent les bords des cristaux qui sont décorés de faisceaux de nanofils (figure IV.2g), seuls les cristaux suffisamment petits pouvant être totalement recouverts. Nous y reviendrons dans la partie discussion pour expliquer la différence observée. Il apparaît également, comme pour NaCl, qu'au bord de l'échantillon, les nanofils présentent des structures ramifiées.

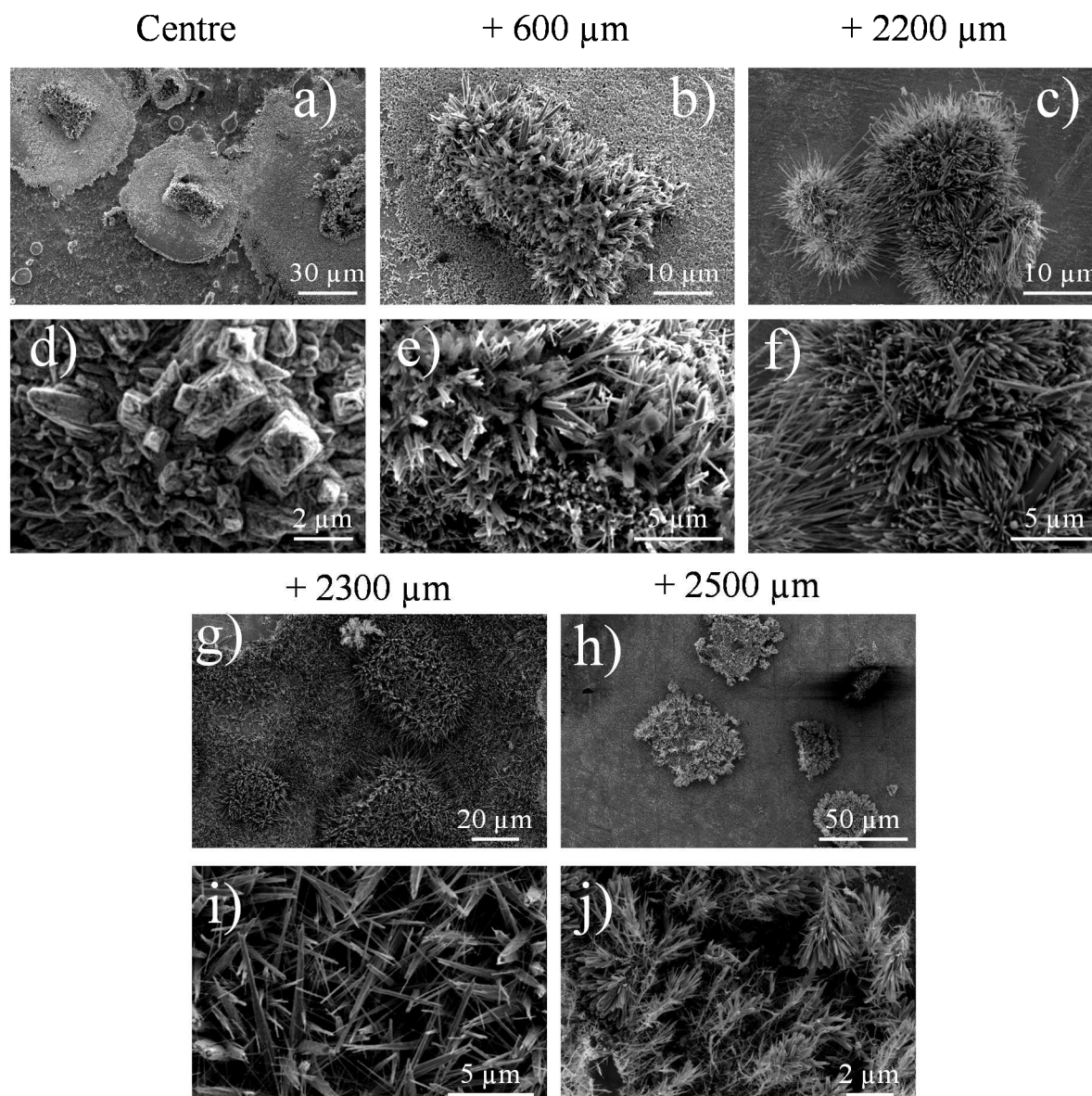


Figure IV.5 : Evolution radiale des nanofils formés sur des cristaux de KCl ($0,04 \text{ g mL}^{-1}$). (a) Exemples d'anneaux circulaires dont les cristaux de KCl constituent le centre. (d) Grossissement correspondant. ((b-c) et (g-h)) Nanofils poussant sur des cristaux de KCl. ((e-f) et (i-j)) Grossissements effectués respectivement sur les images ((b-c) et (g-h))

Comme évoqué précédemment, des faisceaux de nanofils apparaissent le plus souvent autour des cristaux de NaCl. Ce phénomène est observable sur la figure IV.6a où les cristaux présentent des arêtes vives (bien définies) avant l'apparition de nanofils. Lorsque les nanofils commencent à se développer, ils forment des paquets attachés au bord des cristaux comme illustré à la figure IV.6b. Chaque paquet correspond à une dentelure dans le cristal, *comme s'il y avait eu une gravure localisée à cet endroit*. Quand la taille du cristal est importante, des nanofils apparaissent seulement à leur base (figure IV.6a). En revanche, si le cristal est suffisamment petit (à la fois en hauteur et en taille), il peut être entièrement recouvert de paquets de nanofils (figure IV.6b).

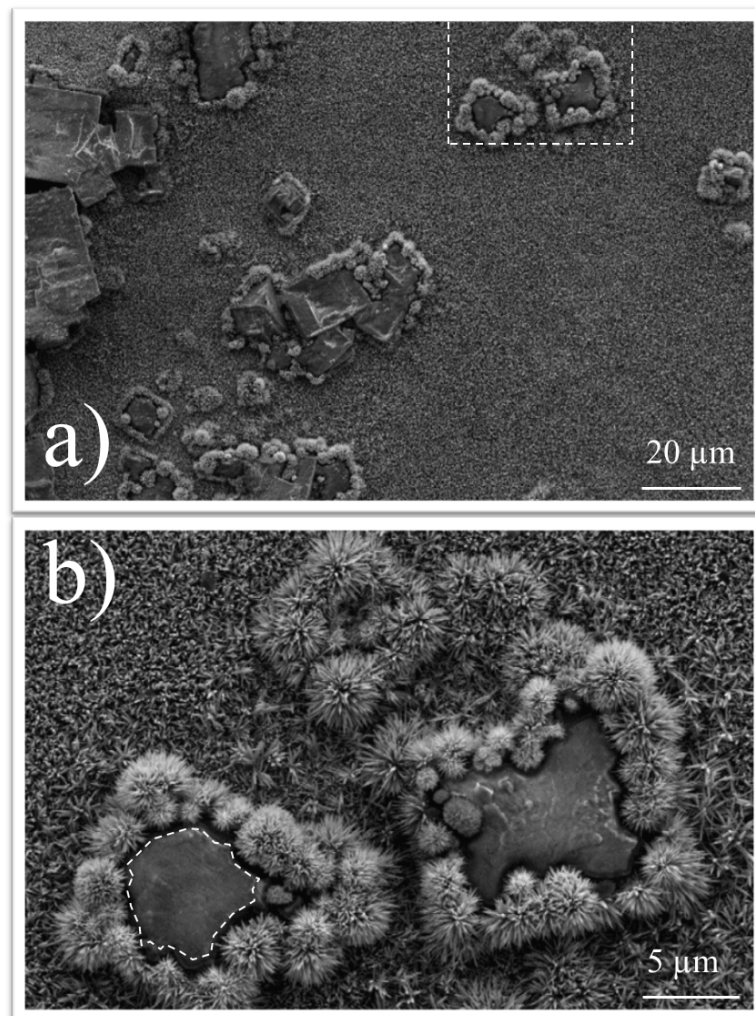


Figure IV.6 : (a) Vue générale des paquets de nanofils formés autour des cristaux de NaCl (les conditions opératoires sont identiques à celles de la figure IV.4, les arêtes vives sans nanofils sont clairement visibles). (b) Zoom du cadre en pointillés montrant des paquets de nanofils autour de deux cristaux de NaCl avec des bords décorés. Chaque paquet correspond à une dentelure dans le cristal.

Par conséquent, il semble que dans certaines conditions, NaCl soit attaqué pour permettre la formation de nanofils de RuO₂ beaucoup plus longs qu'ailleurs. *Il faut donc un point triple où l'on trouve NaCl, Ru et une espèce gazeuse oxydante.*

Le fait que seuls les petits cristaux de NaCl soient recouverts de nanofils provient de *la superposition des faisceaux* qui croissent sur les bords, ce que l'on observe aisément figure IV.6b sur le cristal de gauche en haut de l'image, par exemple.

IV.2.2. Influence de la concentration des différents sels.

En faisant varier la concentration des différents sels alcalins de 0,04 à 0,16 g mL⁻¹, on peut espérer influencer sur la densité des cristaux et par conséquent, sur celle des nanofils mais sans toutefois modifier leurs morphologies si les mécanismes de croissance sont inchangés. Les résultats obtenus à la surface du ruthénium lorsque des solutions de chlorure de sodium de concentrations différentes y ont été déposées sont représentés figure IV.7. Nous pouvons remarquer que la densité de grains de NaCl augmente bien avec la concentration. Nous remarquons également qu'une augmentation de la concentration permet d'accroître la taille des grains qui passe d'une taille moyenne de 1-2 μm et 2-3 μm respectivement pour des concentrations de 0,04 et 0,08 g mL⁻¹ à 4-5 μm pour une concentration de 0,16 g mL⁻¹ (figure IV.7c).

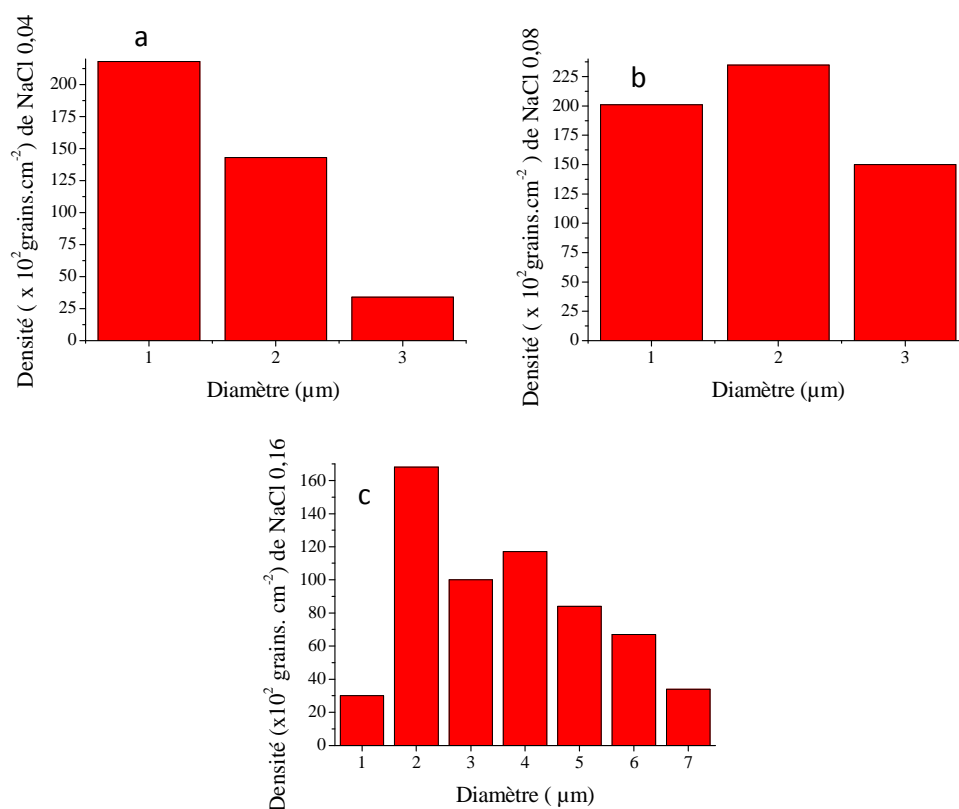


Figure IV.7 : Histogrammes de distribution en taille de grains de NaCl pour différentes concentrations de NaCl dans l'eau. (a) 0,04 g mL⁻¹, (b) 0,08 g mL⁻¹ et (c) 0,16 g mL⁻¹.

Sur la figure IV.8 sont reportées les images MEB des nanostructures obtenues en fonction de la concentration en NaCl et/ou de la concentration en KCl. Les figures IV.8b et IV.8d présentent des nanofils de morphologie semblable à celles des nanofils obtenus avec une concentration de NaCl égale à 0,16 g mL⁻¹ (figure IV.2).

Nous constatons également que les nanofils formés avec une concentration de KCl 0,16 g mL⁻¹ sont comparables à ceux obtenus avec une concentration de 0,04 g mL⁻¹. Ainsi nous pouvons affirmer comme évoqué précédemment que la concentration en sels alcalins ne modifie pas sensiblement la morphologie des nanostructures formées, et donc les mécanismes de croissance.

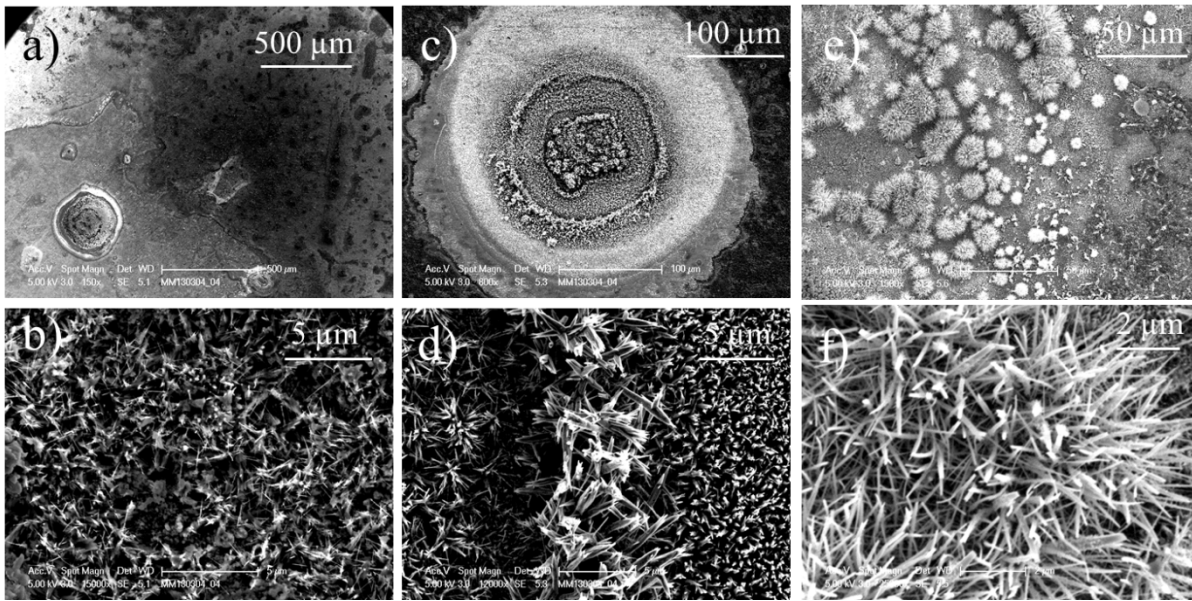


Figure IV.8 : Nanofils formés autour et sur des cristaux de NaCl de concentration $0,04 \text{ g mL}^{-1}$ (a et b) et de concentration $0,08 \text{ g mL}^{-1}$ (c et d). Nanofils formés sur des cristaux de KCl $0,16 \text{ g mL}^{-1}$ (e et f).

La figure IV.9 montre comment des nanofils peuvent également croître entre les cristaux de tailles importantes. Ce cas particulier, qu'on rencontre généralement au bord de l'échantillon, sera abordé dans la partie discussion.

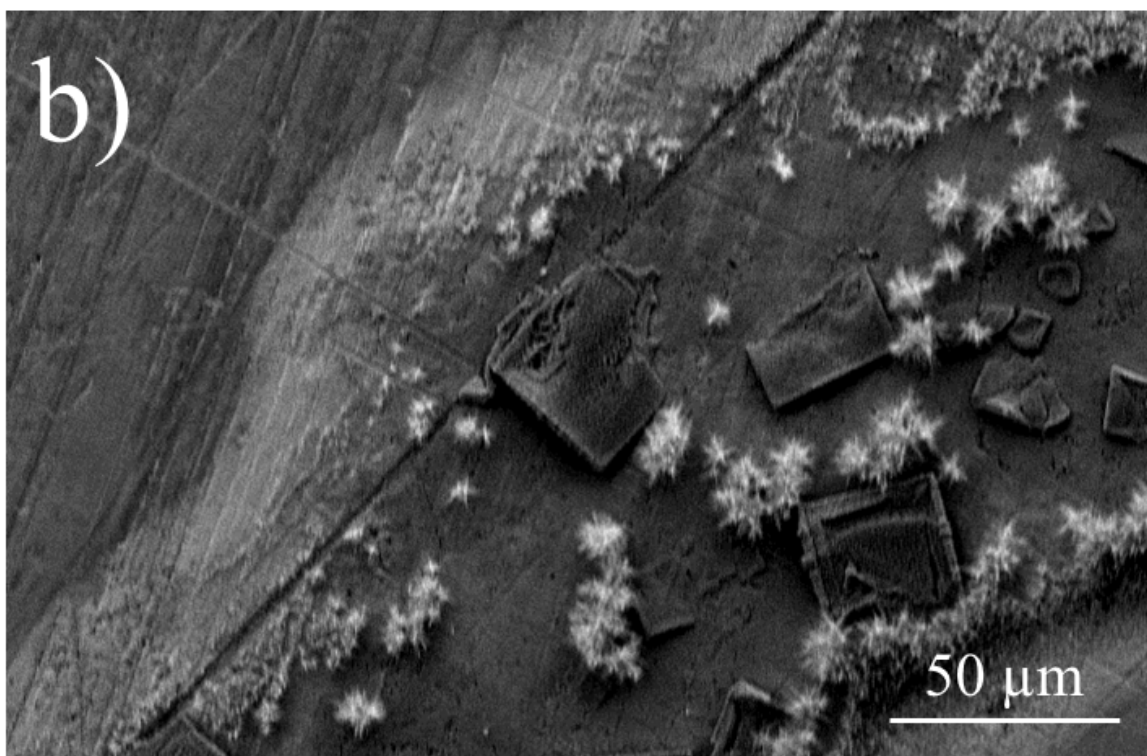
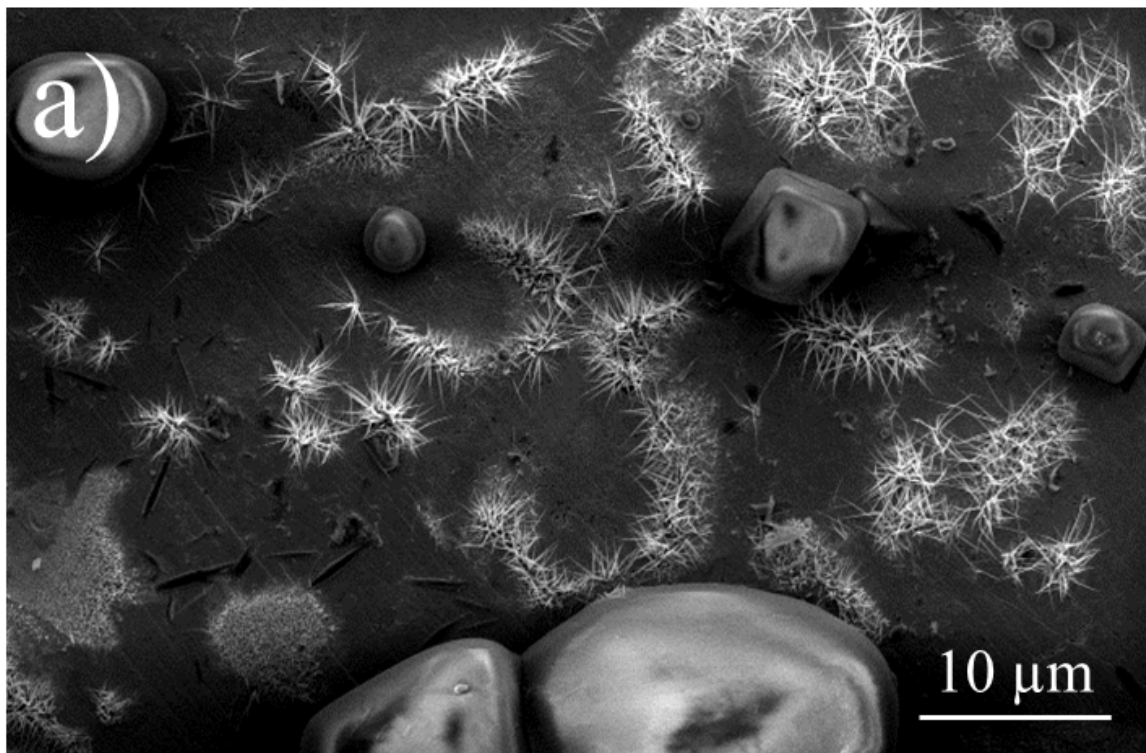


Figure IV.9 : (a) Exemple de nanofils formés entre les cristaux de NaCl ($t = 2h$). (b) Exemple de nanofils formés entre les cristaux de KCl ($t = 2h$).

Dans le but de vérifier si l'on observe, après oxydation du ruthénium en présence de sels alcalins, l'apparition de nouvelles phases ou d'eutectiques de types $(Na_xRu_yO_z)$ et/ou

$K_xRu_yO_z$) ou de chlorures métalliques comme l'ont observé d'autres auteurs [1, 4-7], les différents échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

IV.3. Diffraction des rayons X

Un diffractomètre en configuration rasante (Inel CoK α 1) a été utilisé. Les mesures ont été effectuées en incidence rasante pour deux raisons : d'une part, la couche d'oxyde est peu épaisse (voir chapitre 3), et d'autre part, les grains de NaCl sont relativement petits (de l'ordre du micromètre) et de densité modérée. Des mesures en incidence rasante (4° dans notre cas) sont donc requises pour augmenter le rapport des volumes oxyde/ruthénium sondées. La figure IV.10 montre les diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon de ruthénium pur (Ru), de l'échantillon de ruthénium sur lequel a été déposé du NaCl (Ru+NaCl) et de l'échantillon de ruthénium sur lequel a été déposé du NaCl et qui a été oxydé par la micro-post-décharge (Ru+NaCl+RuO $_2$). L'analyse effectuée sur Ru+NaCl montre, en plus des pics du substrat, ceux du chlorure de sodium. Les pics de NaCl sont identifiés respectivement à $2\theta = 37,29^\circ$ (200), à $2\theta = 53,11^\circ$ (220), à $2\theta = 66,58^\circ$ (222), à $2\theta = 90,62^\circ$ (420) et à $2\theta = 102,14^\circ$ (422). Lorsque le spectre obtenu après oxydation par la micro-post-décharge (Ru+NaCl+RuO $_2$) est superposé aux spectres de Ru et de Ru+NaCl, il apparaît de nouveaux pics qui sont attribués au dioxyde de ruthénium (RuO $_2$). Parmi ces pics, nous pouvons noter les réflexions (110), (101) et (211) respectivement à $2\theta = 33,26^\circ$, à $2\theta = 41,50^\circ$ et à $2\theta = 64,37^\circ$. Aucune nouvelle phase n'est donc observée.

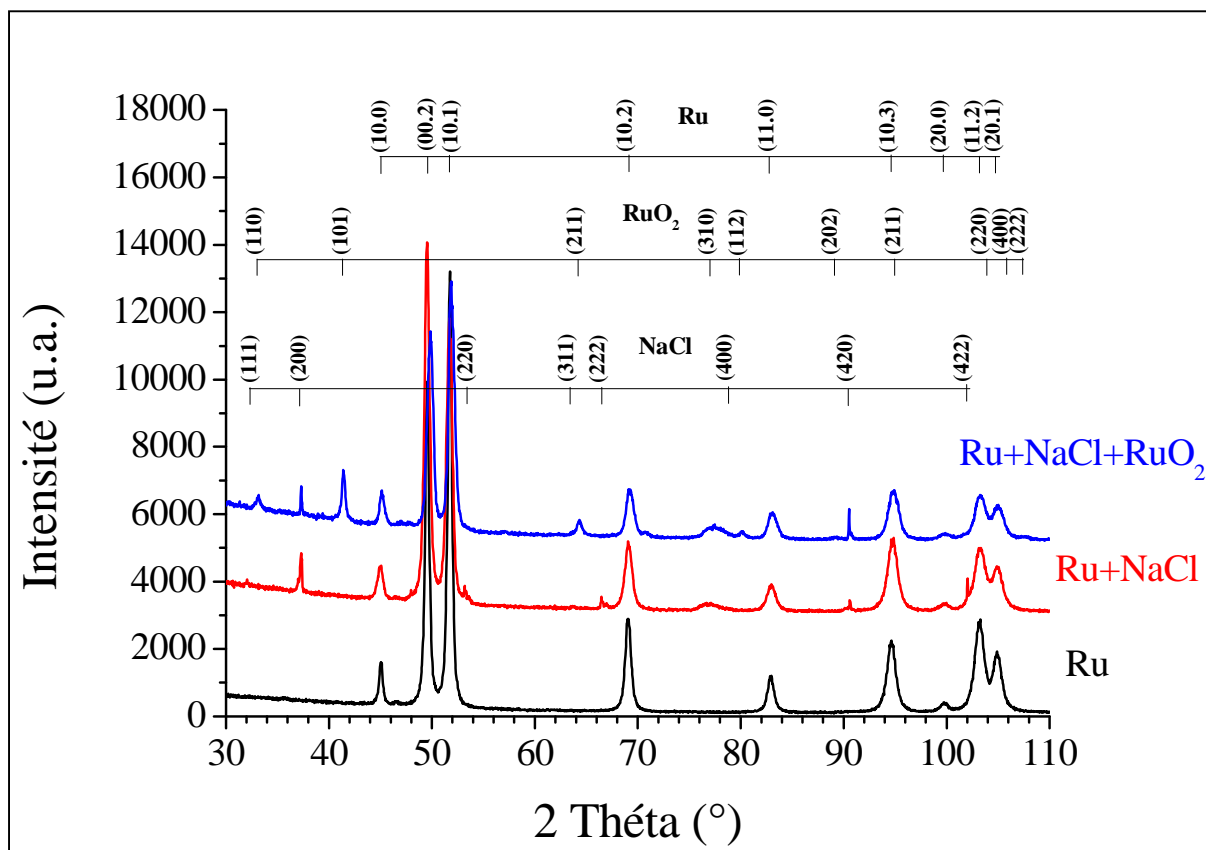


Figure IV.10 : Diagramme de diffraction des rayons X sur l'échantillon de ruthénium (en noir), sur l'échantillon de ruthénium sur lequel a été déposé du chlorure de sodium (en rouge) et sur l'échantillon de ruthénium sur lequel a été déposé le NaCl puis soumis à la micro-post-décharge (en bleu) pendant 2 h à $P = 100W$. Mélange gazeux Ar-7,5vol.%O₂.

Un phénomène identique est observé lorsque le sel alcalin est le chlorure de potassium (KCl). En effet, une comparaison des spectres avant et après oxydation par la micro-post-décharge montre que la seule phase qui apparaît après oxydation est du dioxyde de ruthénium (figure IV.11). Les plans de réflexion (110), (101) et (211) du spectre Ru+KCl+RuO₂ correspondent effectivement à la phase RuO₂. Le pic à 59° observable uniquement sur le spectre Ru+KCl est celui du cuivre provenant du porte-substrat (défaut de positionnement de l'échantillon dans le diffractomètre).

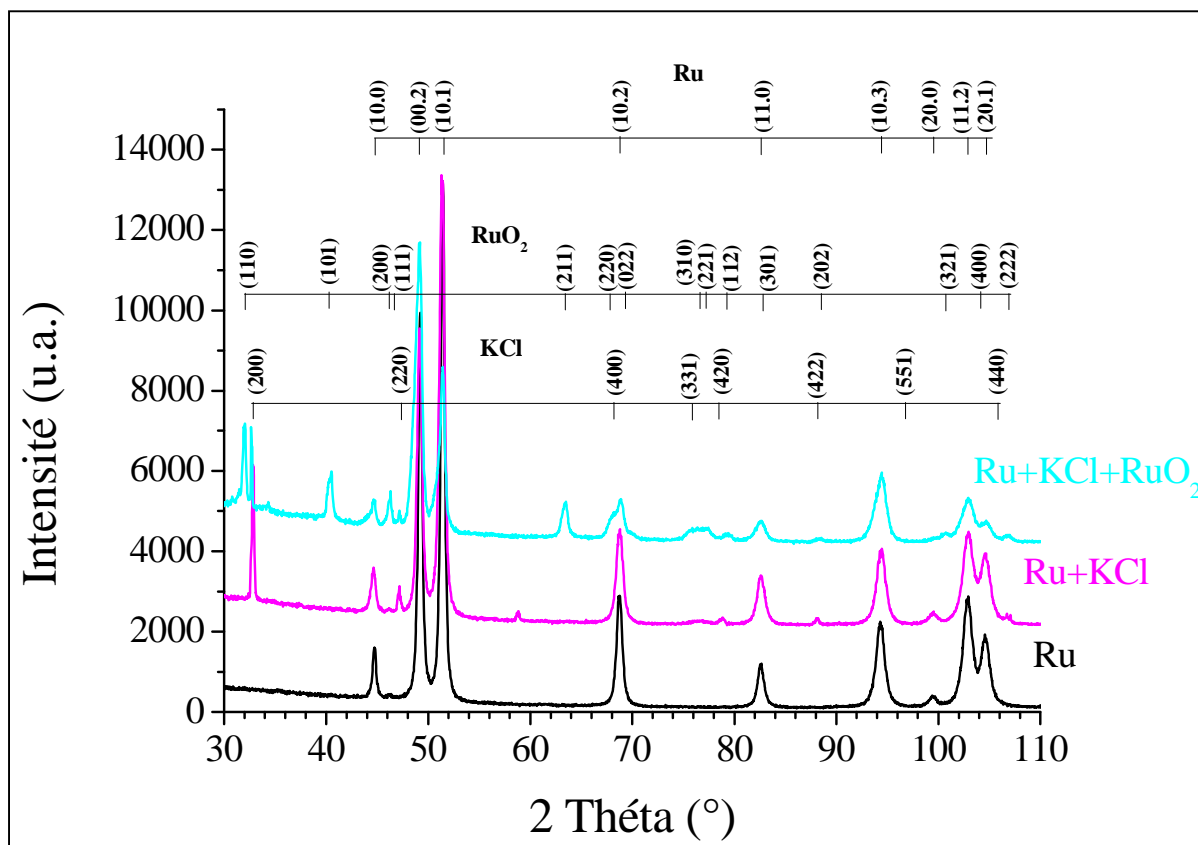


Figure IV.11 : Diagramme de diffraction des rayons X sur l'échantillon de ruthénium (en noir), sur l'échantillon de ruthénium sur lequel a été déposé du chlorure de potassium (en rose) et sur l'échantillon de ruthénium sur lequel a été déposé du chlorure de potassium et qui a été soumis à la micro-post-décharge (Ar/O₂) pendant 2 h à P = 100 W. Mélange gazeux Ar-7,5vol.%O₂.

Nous remarquons donc que les résultats de diffraction des rayons X effectués sur les échantillons sur lesquels ont été déposés respectivement du NaCl ou du KCl montrent en plus des pics du substrat ceux du NaCl ou du KCl. Lorsque chacun des échantillons précédents est soumis à la micro-post-décharge (Ar/O₂), on note la présence de pics qui sont attribués à la seule phase RuO₂. **Aucune nouvelle phase n'a été identifiée.**

Dans le prochain paragraphe seront présentés les résultats de caractérisations par MET et par EDS effectués sur des nanofils pris individuellement afin de déterminer leur structure cristalline ainsi que leur composition chimique.

IV.4. Structure cristalline des nanofils

IV.4.1. Nanofils obtenus en présence de KCl

a. Etude par microscopie électronique en transmission (MET)

Pour cette étude, un film mince de ruthénium couverts de grains de KCl et oxydé par la micro-post-décharge est préparé par microclivage : la surface est rayée à l'aide d'une pointe diamant puis la matière est transférée sur une grille de MET en cuivre. Des nanofils individuels sont collectés et étudiés (figures IV.12a et IV.12b). Ces nanofils, le plus souvent en forme de pointe, sont relativement fins (diamètres compris entre 10 et 100 nm) et ont une longueur moyenne de l'ordre de 500 nm. L'analyse du cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée figure IV.12c associé à la figure IV.12a indique la formation de nanofils monocristallins. Ce cliché a été indexé suivant l'axe de zone [001] de la phase RuO₂ quadratique (rutile P₄₂/mm ; $a=4,490 \text{ \AA}$; $c=3,106 \text{ \AA}$).

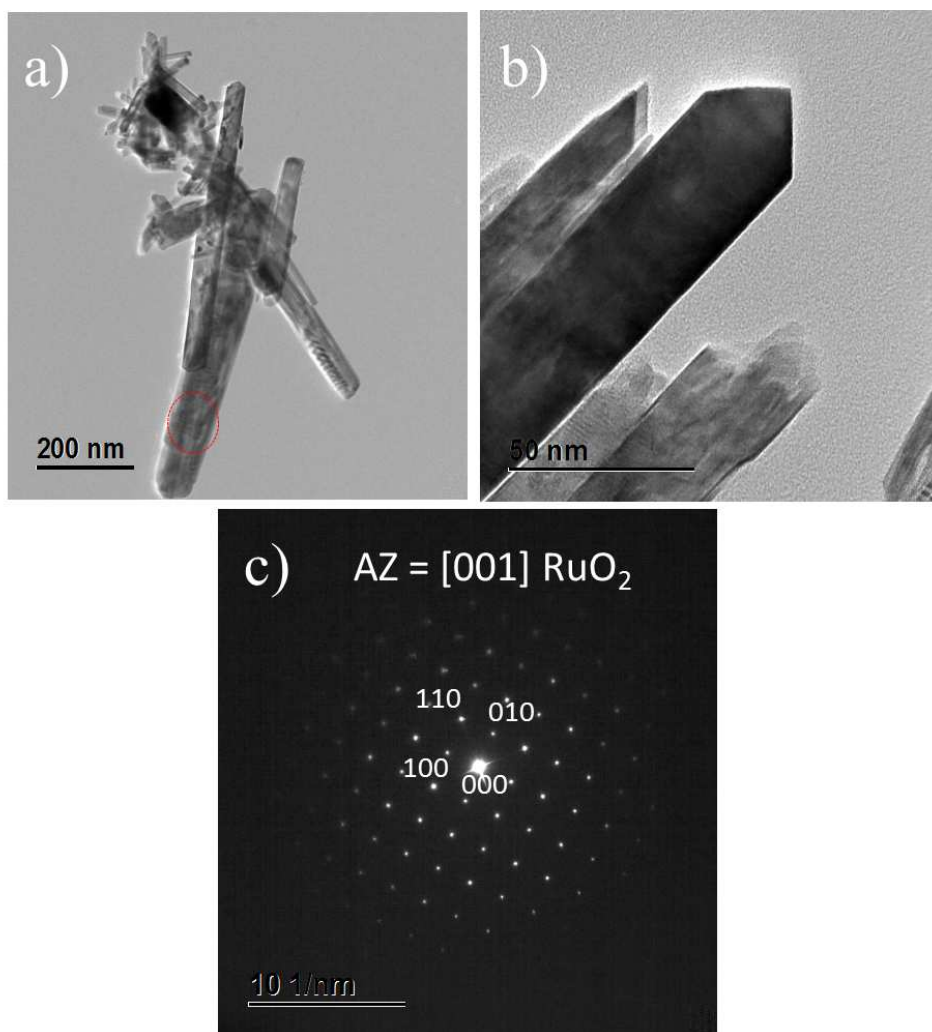
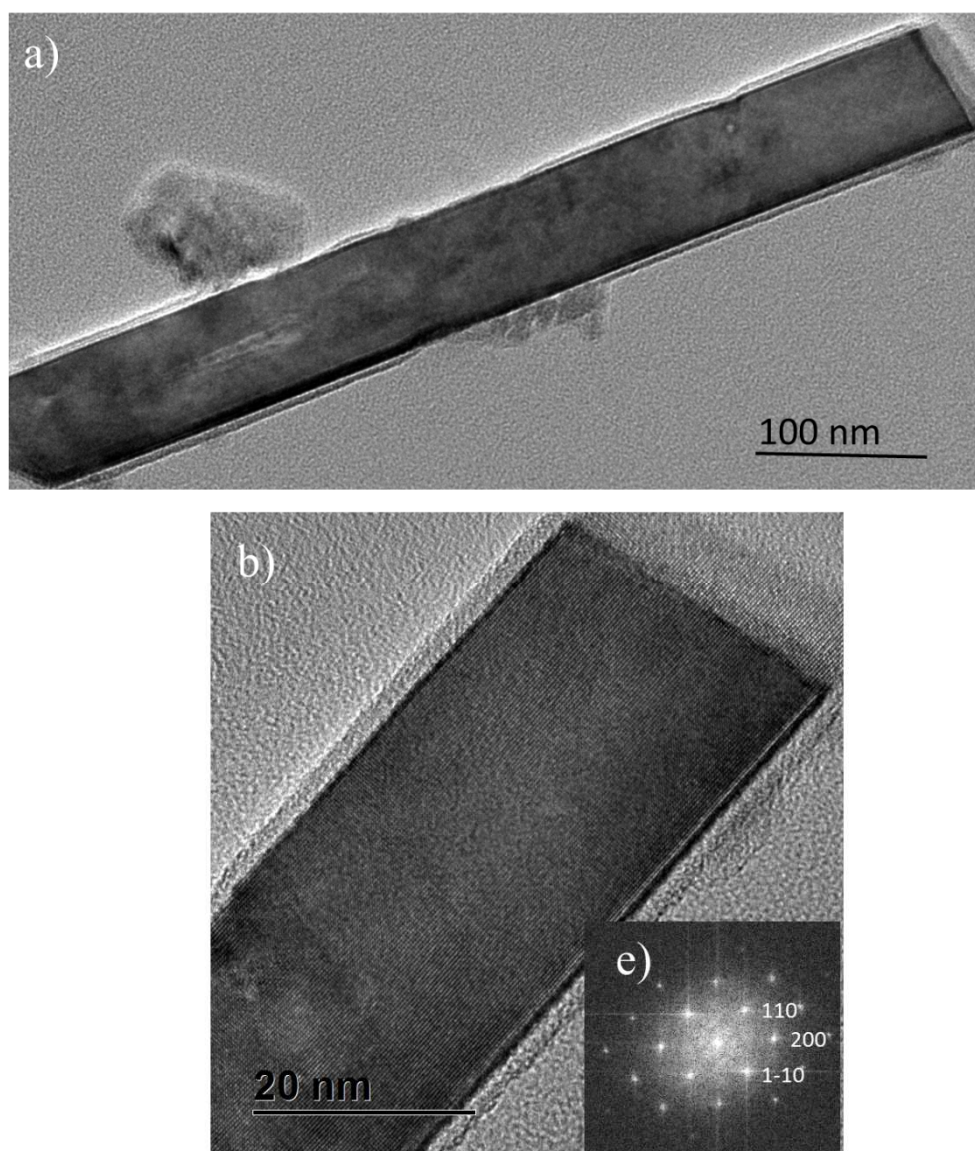


Figure IV.12 : (a) et (b) Micrographie MET des nanofils. (c) Cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondant à la zone circulaire.

La figure IV.13a montre la micrographie MET d'un nanofil sélectionné aléatoirement mais représentatif des nombreux objets observés. Les figures IV.13b, IV.13c et IV.13d correspondent aux micrographies à haute résolution (HRTEM) obtenues respectivement de la base vers le sommet de ce nanofil. Ces images confirment le caractère cristallin des nanofils formés car on y trouve des colonnes atomiques. Les transformées de Fourier rapides pour chacune des images HRTEM précédentes sont représentées figures IV.13e, IV.13f et IV.13g. Ces transformées ont été indexées suivant l'axe de zone [001] du RuO₂ quadratique. Ces transformées étant toutes identiques, cela signifie que le nanofil est monocristallin sur toute sa longueur et croît suivant une direction privilégiée qui est celle du plan de croissance (110). Il est important de noter que la direction de croissance varie aléatoirement en fonction du nanofil analysé.



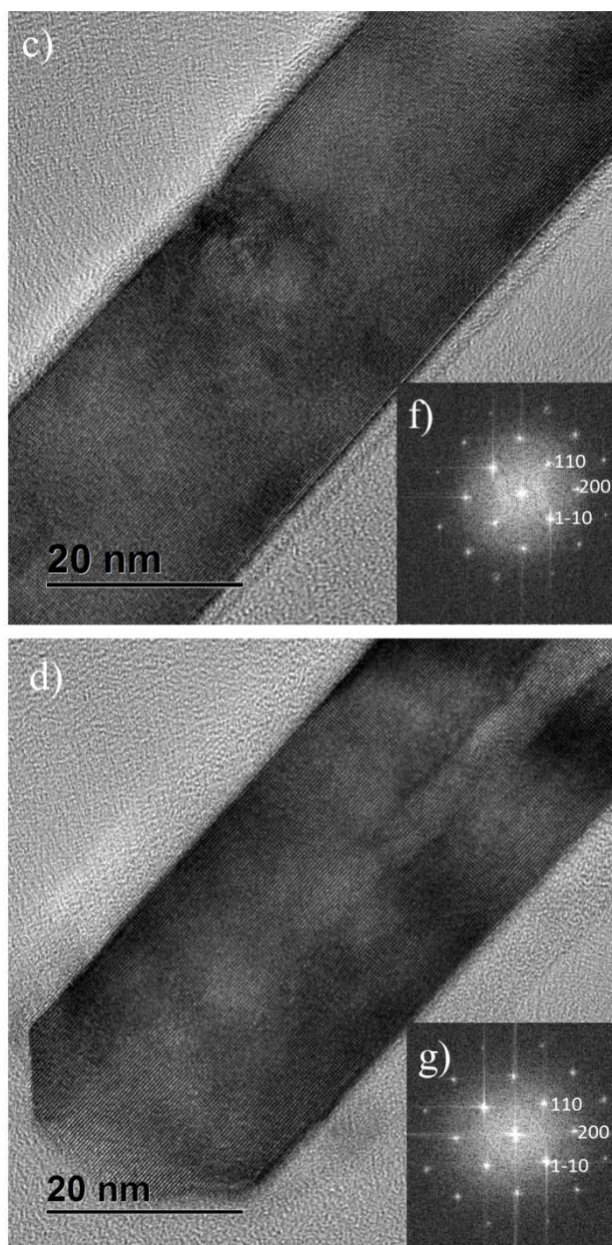


Figure IV.13 : (a) Micrographie MET. (b-d) Images MET à haute résolution (HRTEM) le long du nanofil. (e-g) Transformées de Fourier rapides (FFT) correspondantes.

b. Composition chimique élémentaire d'un nanofil

Dans le but de déterminer les éléments chimiques présents dans les nanofils formés, une cartographie STEM-EDS (Scanning Transmission Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectroscopy) a été effectuée sur quelques nanofils choisis aléatoirement. La figure IV.14 montre la distribution atomique de chacun des éléments présents le long d'un nanofil.

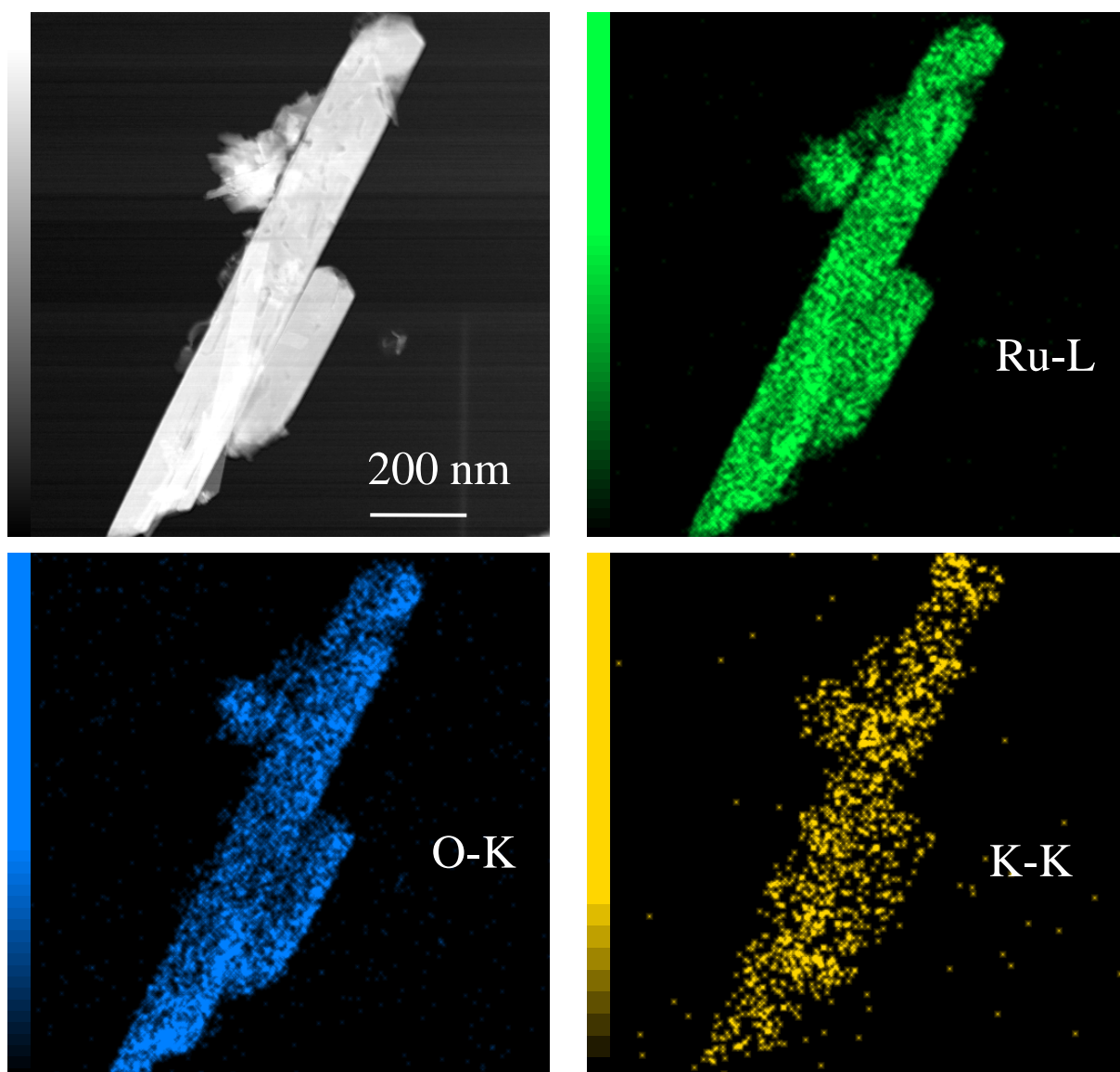


Figure IV.14 : Composition chimique obtenue par STEM-EDS de la surface d'un nanofil élaboré en présence de KCl.

Les éléments analysés sont Ru, O et K. Nous remarquons une distribution homogène des éléments Ru (en vert) et O (en bleu) le long du nanofil. En revanche, l'élément K est réparti de façon hétérogène le long du nanofil analysé.

Bien que la quantification par analyse EDS ne soit pas très précise (car la surface de la zone analysée n'est pas toujours perpendiculaire à l'axe optique), un ensemble de mesures réalisées sur quelques nanofils choisis aléatoirement montre que l'élément potassium est détecté en très faible quantité (figure IV.15), sa concentration atomique varie de 1 à 3%. L'élément chlore Cl ne peut pas être observé car la raie $K\alpha$ émet à 2,62 keV, et est donc convoluée avec les raies $L\alpha$ du ruthénium.

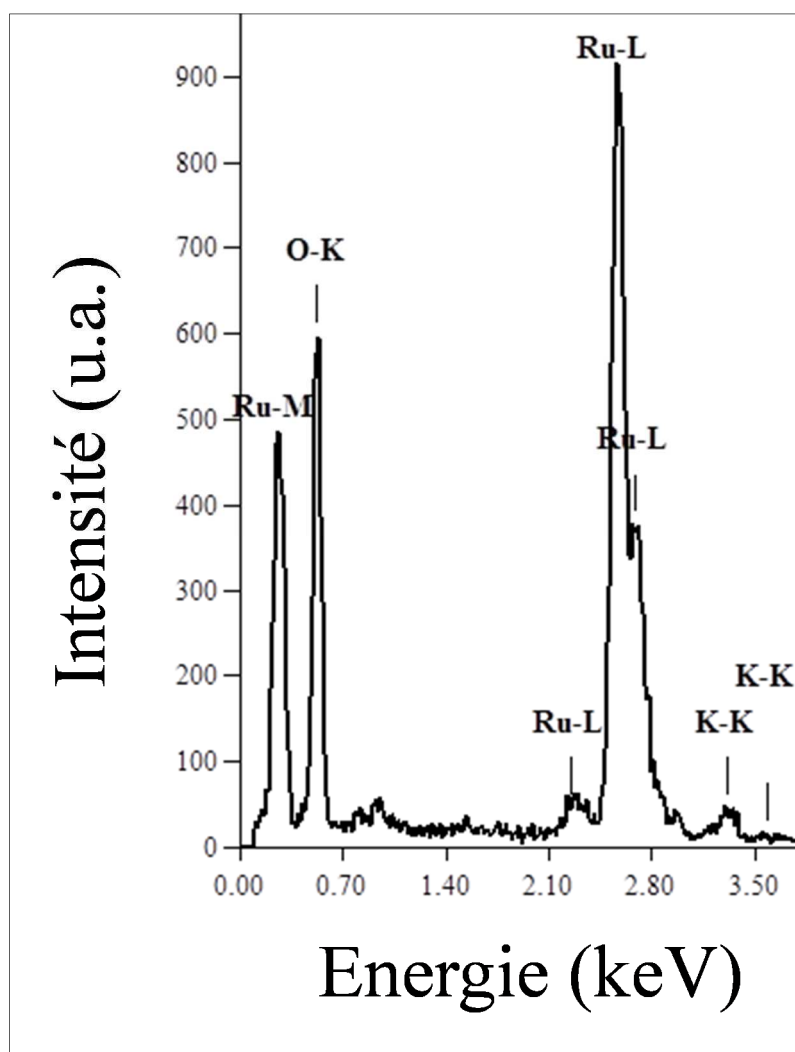


Figure IV.15 : Spectre EDS obtenu à partir d'un nanofil élaboré en présence de KCl.

IV.4.2. Nanofils obtenus en présence de NaCl

a. Etude par microscopie électronique en transmission (MET)

Les résultats de caractérisation par MET des nanofils obtenus en présence de NaCl sont représentés figure IV.16. Ces résultats laissent apparaître deux types de nanofils : en forme de plumes et en forme de barreaux. Les premiers, qui correspondent très certainement à des nanofils du bord de l'échantillon, n'ont été que rarement observés, l'immense majorité des nanofils obtenus étant principalement sous forme de barreaux. L'analyse des clichés de diffraction électronique associés indique la formation de nanofils monocristallins. Ces clichés ont été indexés suivant différents axes de zone (respectivement [20-1] et [03-1]) de la phase RuO_2 quadratique.

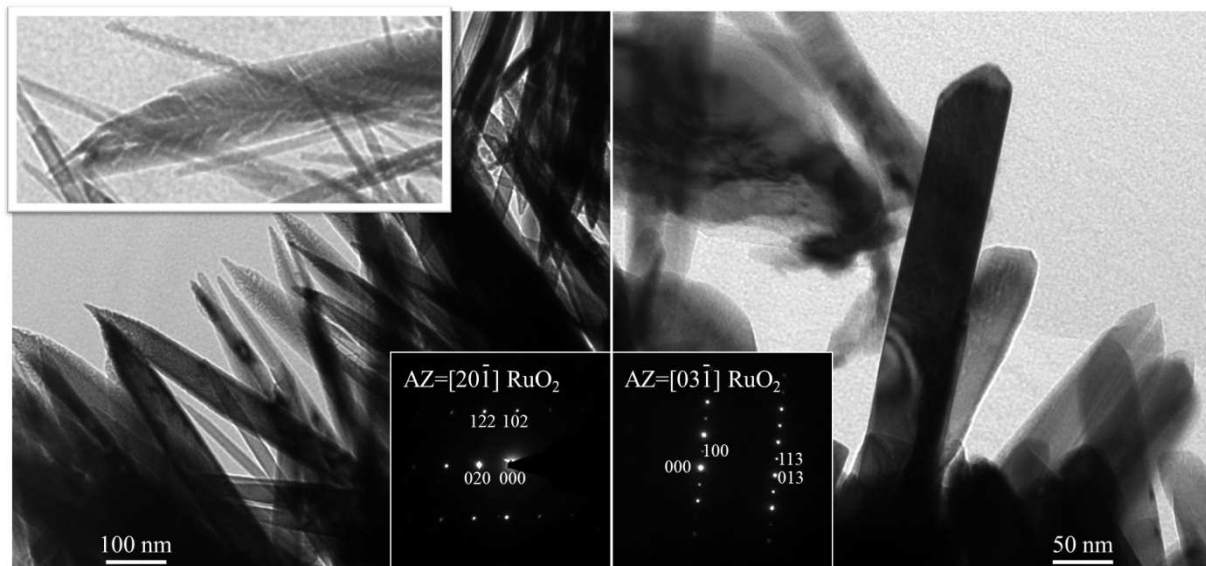


Figure IV.16 : De gauche à droite : Image MET des nanofils en plumes, image MET des nanofils en barreau.

La figure IV.17 correspond à la micrographie MET d'un nanofil en barreau pris individuellement. Comme tous les nanofils précédents, il a été indexé et identifié à la phase de RuO₂ quadratique. Nous constatons d'après le cliché de diffraction associé que le nanofil est monocristallin et croît suivant le plan (110).

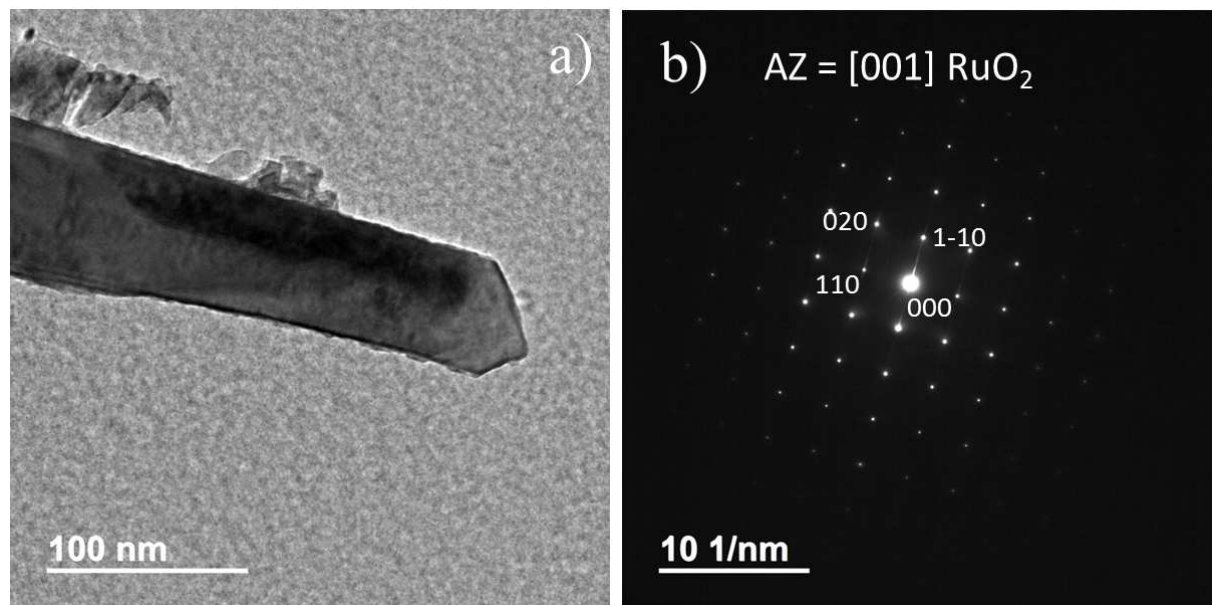


Figure IV.17 : (a) Image MET d'un nanofil en barreau. (b) Cliché de diffraction associé.

La micrographie à haute résolution (HRTEM) effectuée sur un ensemble de deux nanofils est représentée figure IV.18. Sur cette micrographie, nous observons sur l'ensemble du nanofil, des colonnes de plans atomiques parallèles à la direction de croissance [1-10]

figure IV.18a. La présence de ces colonnes démontre également le caractère monocristallin des nanofils élaborés en présence du chlorure de sodium. Cet état monocristallin est encore une fois caractérisé par la transformée de Fourier où nous observons des taches de diffraction électronique caractéristiques d'un monocristal. Cette transformée a été indexée suivant l'axe de zone [001] de RuO_2 quadratique. La distance entre deux plans consécutifs est égale à 0,318 nm, ce qui est en accord avec le paramètre de maille correspondant au plan (110) du dioxyde de ruthénium généralement proposé à 0,317 nm (ICDD 04-003-2008 pour International Centre for Diffraction Data).

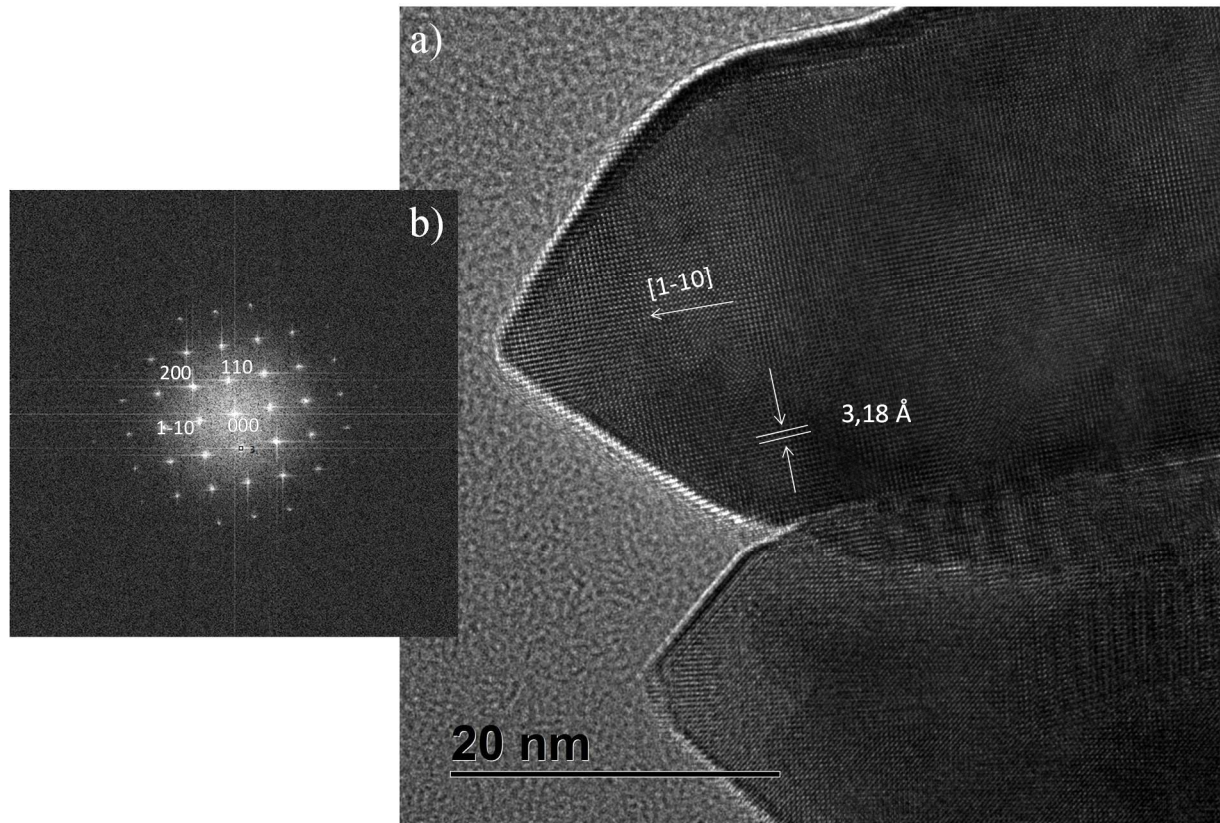


Figure IV.18 : (a) Micrographie HRTEM d'un ensemble de deux nanofils monocristallins. (b) Transformée de Fourier rapide (FFT) associée.

Concernant les nanostructures en plume, on note sur la figure IV.16 qu'elles présentent des espaces formant des courbes et non des lignes droites. Nous avons pu observer les défauts à l'origine de la formation de ces nanostructures particulières grâce à des images en fond clair (figure IV.19). On observe clairement qu'ils se développent autour d'un axe central d'où partent des domaines courbés qui apparaissent en clair sur l'image. Ces structures seraient donc bi-cristallines, à la manière de ce que l'on rencontre communément dans les nanofils d'oxydes de cuivre obtenus par voie thermique.

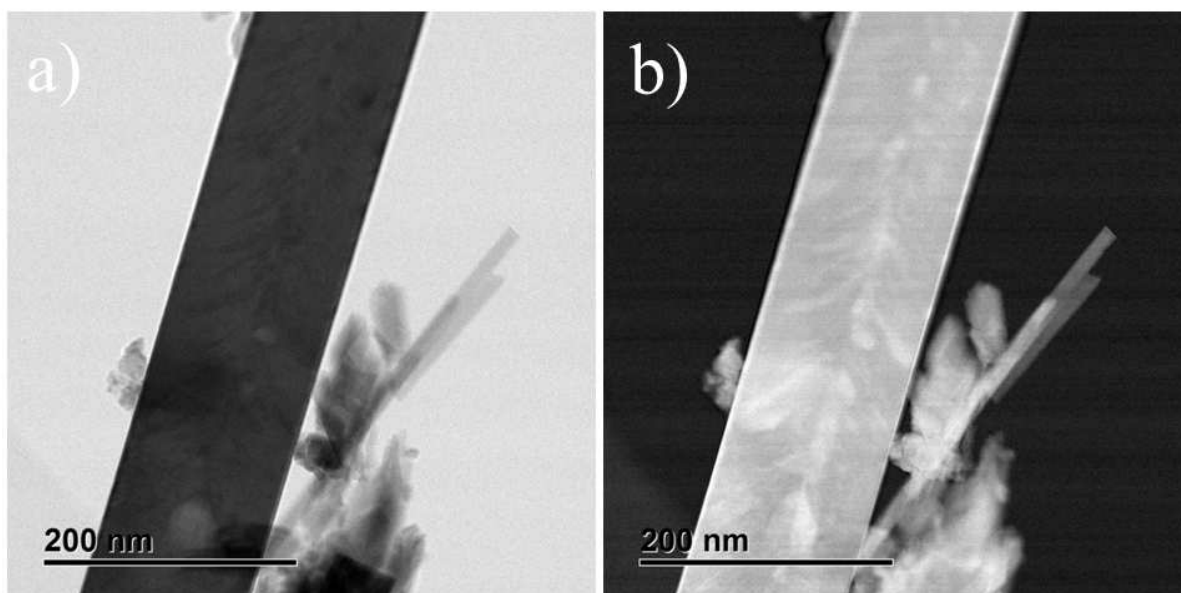


Figure IV.19 : (a) Micrographie en fond clair d'un nanofil présentant l'amorce d'une structure en plume. (b) Micrographie en fond sombre du même nanofil.

Lorsque l'on fait diffracter un tel nanofil en forme de plume, on obtient le résultat présenté figure IV.20.

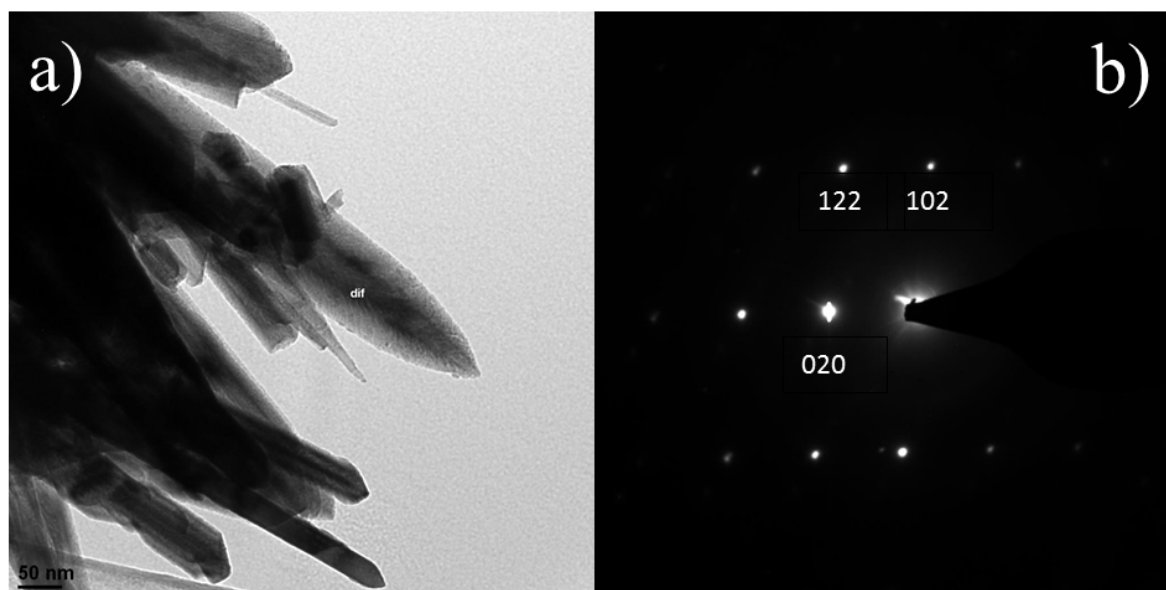


Figure IV.20 : (a) A gauche : Image MET d'un nanofil en forme de plume. (b) Cliché de diffraction associé.

b. Composition chimique élémentaire d'un nanofil

La composition chimique des nanofils élaborés en présence de NaCl a également été effectuée grâce à la technique STEM-EDS. Une cartographie sur un nanofil pris individuellement est représentée figure IV.21.

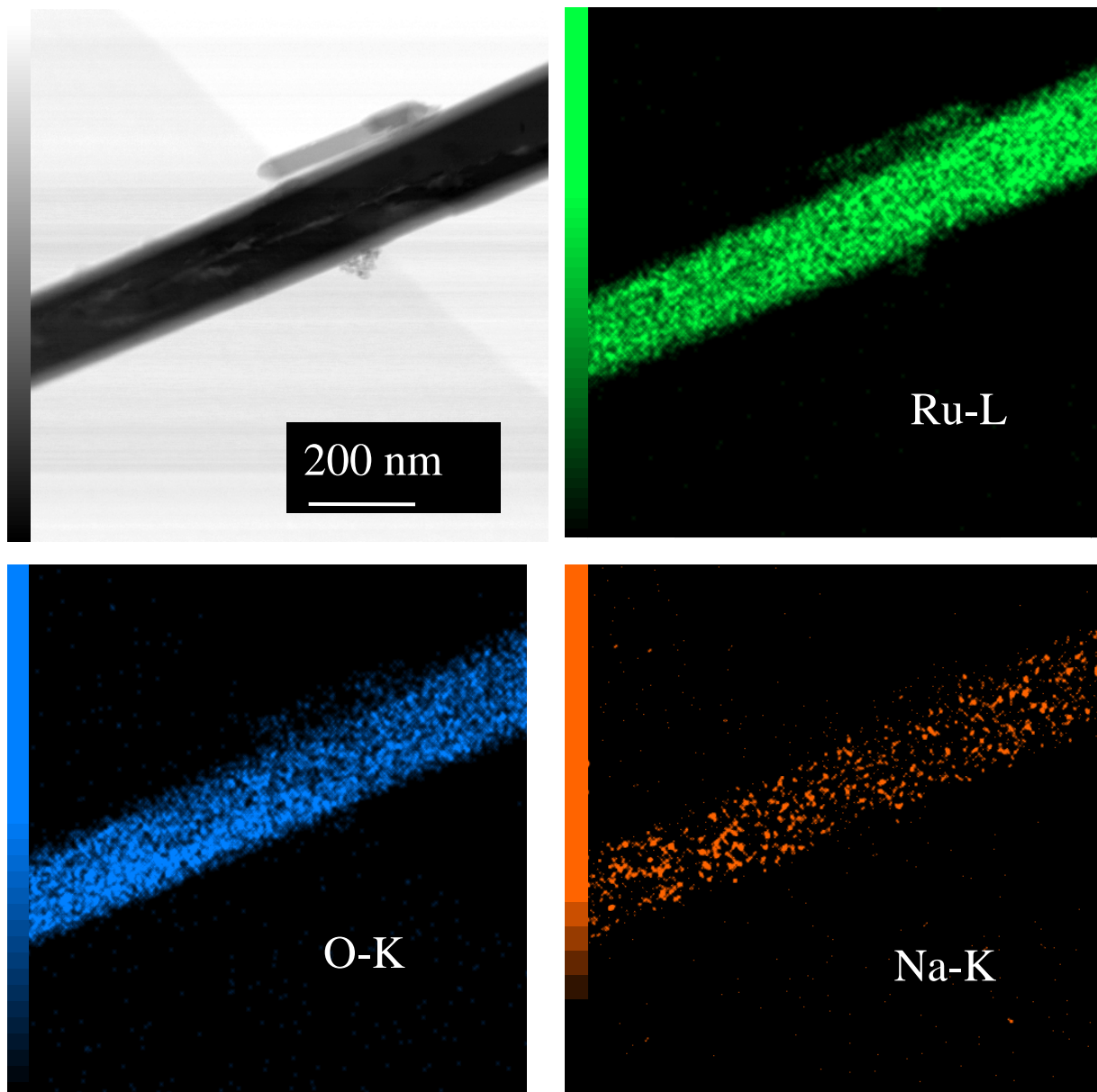


Figure IV.21 : Composition chimique obtenue par STEM de la surface d'un nanofil élaboré en présence de NaCl.

Nous constatons, tout comme dans le cas des nanofils élaborés en présence de KCl, une répartition relativement homogène des éléments ruthénium (Ru) et oxygène (O) le long du nanofil et une distribution hétérogène de l'élément alcalin. Les analyses EDS associées à ce nanofil sont représentées figure IV.22. Les raies L et M du ruthénium, localisées respectivement à [2,5-2,8 keV] et 0,23 keV, sont bien visibles ainsi que la raie K de l'oxygène à 0,50 keV. Une analyse quantitative nous permet d'observer que le pourcentage des atomes de sodium est très faible comparé aux autres éléments. Il varie de 2 à 5% selon le nanofil analysé. Tout comme précédemment, l'élément chlore n'est pas observable car sa transition est convoluée avec celles du ruthénium. Rappelons ici que les résultats EDS ne permettent pas

de déterminer de façon précise la stœchiométrie chimique d'un composé mais plutôt d'avoir un estimatif des concentrations des éléments constitutifs de ce composé.

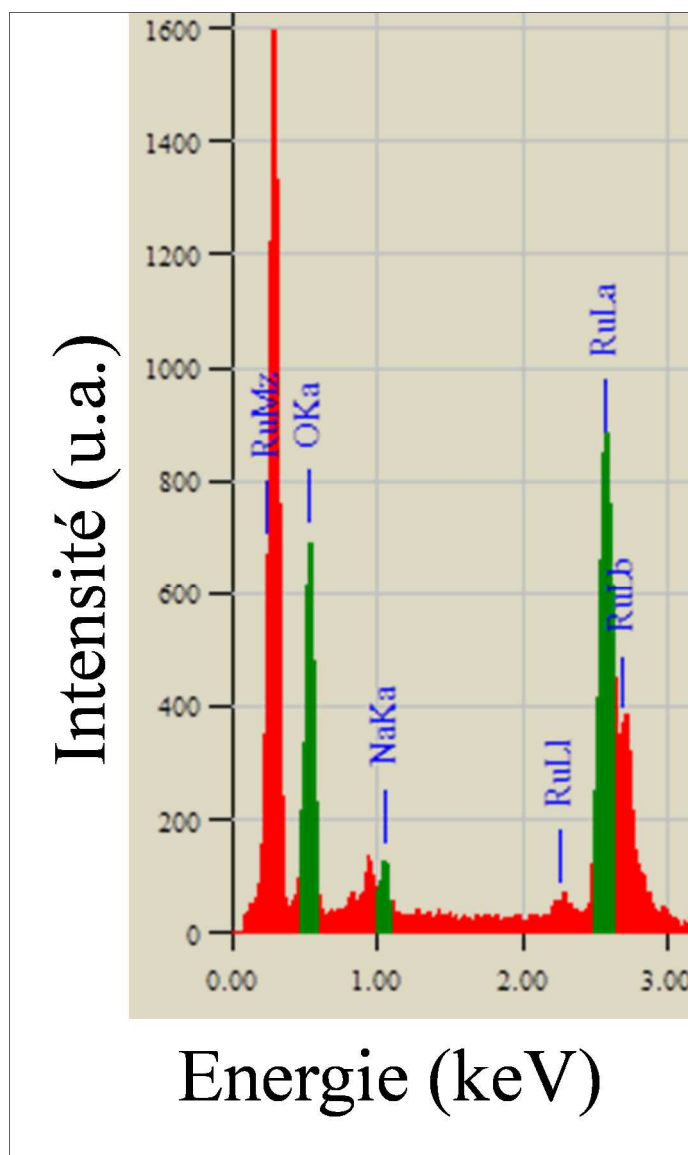


Figure IV.22 : Micro-EDS effectué sur le nanofil ci-dessus obtenu à partir du NaCl.

IV.4.3. Mesures complémentaires

Pour mieux qualifier la distribution des alcalins sur un fil, des profils de concentration ont été effectués radialement. La figure IV.23c représente la distribution du potassium sur 10 points consécutifs en fonction de la distance radiale comme le montre la figure IV.23a .Il ressort de ces profils, que certains points sur lesquels le faisceau arrive ne contiennent pas de potassium (figure IV.23c). Un profil effectué sur un nanofil obtenu en présence de NaCl montre que sur 10 points successifs figure IV.23b (séparés d'environ 10 nm) où les mesures ont été enregistrées, seuls 2 points contiennent du sodium (figure IV.23d).

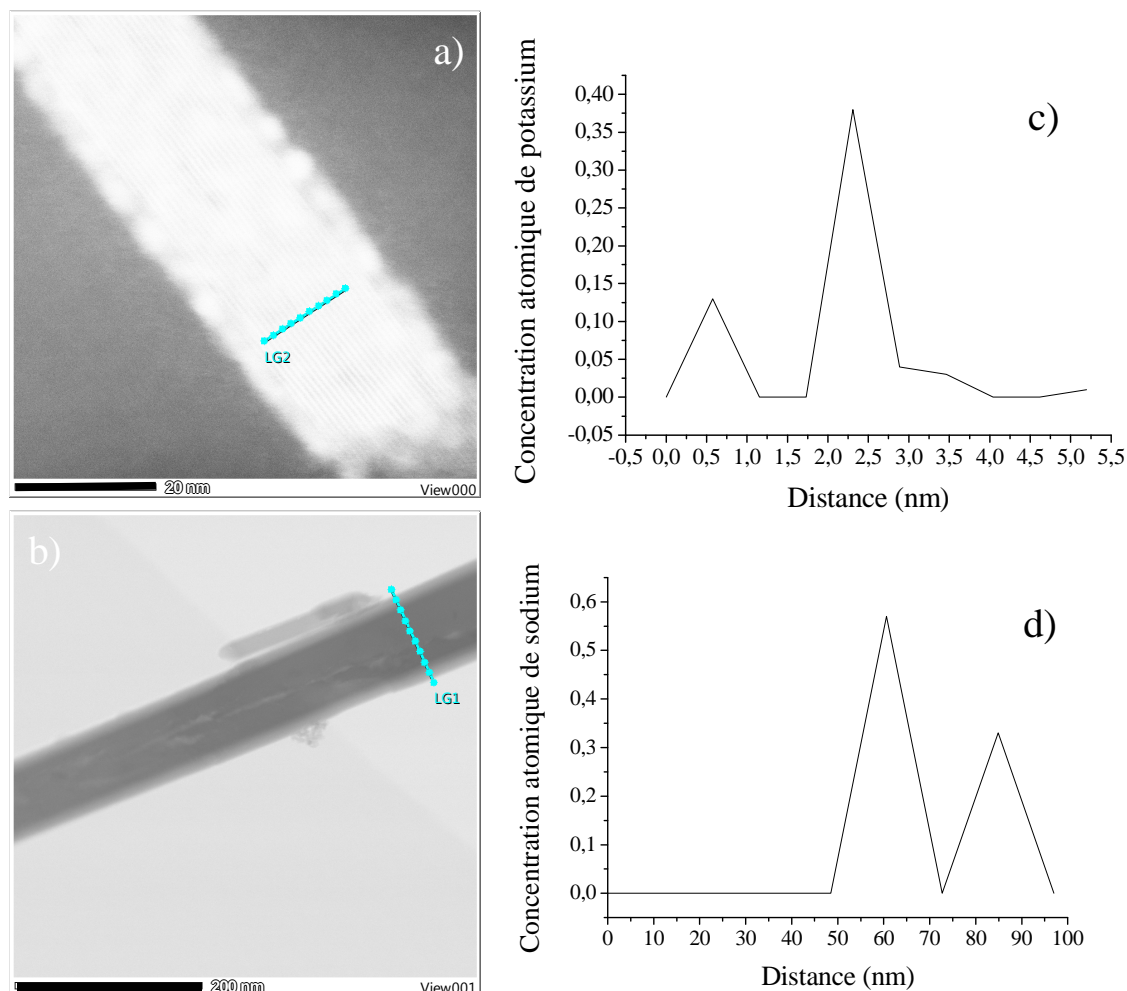


Figure IV.23 : Micrographie MET d'un nanofil obtenu en présence de KCl (a) et profil de distribution radiale de l'élément potassium correspondant (c). Micrographie MET d'un nanofil obtenu en présence de NaCl (b) et profil de distribution radiale de l'élément sodium correspondant (d).

Par conséquent, les éléments alcalins se distribuent à la surface du nanofil et non dans son volume et forment des agglomérats ponctuels, comme autant de particules détachées de la couche déposées par spin-coating et accrochées à la surface du fil. On les observe d'ailleurs assez distinctement figure IV.23a où la partie interne du fil montre clairement les plans du monocristal de RuO_2 et la présence sur la partie externe de particules de ce qui est vraisemblablement du KCl. On l'observe également sur la figure IV.24.

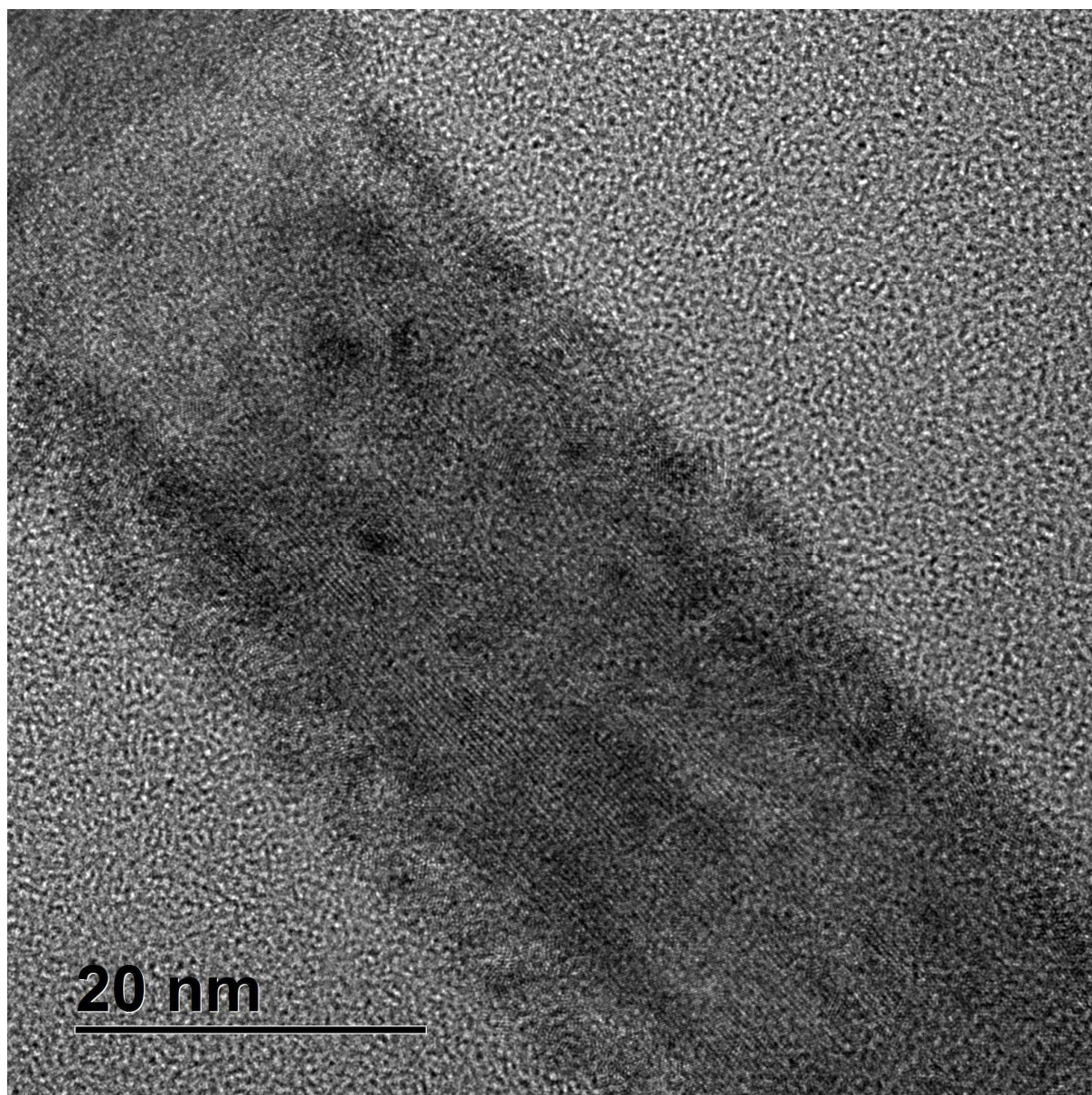


Figure IV.24 : Micrographie MET d'un nanofil obtenu en présence de NaCl et qui montre assez clairement la présence de particules de NaCl attachées à la surface.

L'hypothèse de la formation d'un eutectique est bien à exclure. En effet, les phases de ruthénate de sodium qui ont été identifiées à ce jour sont : NaRuO_2 [4], NaRu_2O_4 [5, 6], NaRu_4O_9 [7], Na_2RuO_3 [7, 8], Na_2RuO_4 [7, 8] $\text{Na}_2\text{Ru}_4\text{O}_9$ [7], $\text{Na}_2\text{Ru}_9\text{O}_{19}$ [7], $\text{Na}_3\text{Ru}_4\text{O}_9$ [7, 9], Na_4RuO_4 [8], $\text{Na}_4\text{Ru}_3\text{O}_8$ [8] et $\text{Na}_{27}\text{Ru}_{14}\text{O}_{48}$ [10]. Des oxyhydrates peuvent également se former à l'air libre, comme $\text{Na}_x\text{RuO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,22$, $y = 0,45$) [4]. Dans le cas de KCl, les phases de ruthénate de potassium qui ont été identifiées à ce jour sont : KRuO_4 [11], KRu_4O_8 [12], $\text{K}_{1.5}\text{Ru}_8\text{O}_{16}$ [13], K_2RuO_3 [14], K_2RuO_4 [15] et K_4RuO_4 [14]. Comme les ruthénates de sodium, des oxyhydrates de potassium peuvent se former dans l'air humide, comme

$K_{0,2}RuO_{2,1} \cdot nH_2O$ ($n = \sim 0, 0,5, 0,9$) [16]. Dans tous les cas, les concentrations en sodium et en potassium de ces phases sont largement supérieures à celles mesurées dans notre cas.

IV.4.4. Bilan

Au vu des résultats précédents, nous avons établi que les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante effectuées sur un échantillon de ruthénium en présence de sels alcalins après oxydation présentent des pics du substrat ruthénium, de son oxyde (RuO_2) et des sels alcalins respectivement. Aucune phase de la forme $Na_xRu_yO_z$ ou $K_xRu_yO_z$ n'a été observée. Cette technique de caractérisation étant nécessaire mais pas suffisante pour déterminer la structure cristalline des nanofils obtenus, des mesures complémentaires ont été effectuées par microscopie électronique en transmission (MET). La structure cristalline des nanofils (pris individuellement) obtenus en présence de NaCl ou de KCl a été indexée et identifiée comme étant uniquement la phase de RuO_2 quadratique, bien que les résultats d'analyse chimique effectuée par cartographie STEM et par EDS présentent un faible taux de sodium ou de potassium distribué de façon hétérogène. La combinaison des résultats de MET et de DRX permet donc d'exclure l'hypothèse d'une éventuelle formation d'un eutectique et vraisemblablement d'une solution solide intermédiaire. Les traces d'alcalins observés n'ayant aucune influence sur la structure ou sur le réseau cristallin du dioxyde de ruthénium, ceci nous amène à penser qu'il n'y a pas de sodium ou de potassium dans les nanofils formés. Il est donc plausible que les traces observées proviennent de fragments de NaCl ou de KCl que l'on trouve accrochés à la surface du nanofil en cours de croissance.

IV.5. Etude du rôle de la vapeur d'eau

La réactivité des sels alcalins avec l'eau étant connue, nous avons étudié la stabilité des grains de sel alcalin dans les conditions ambiantes. Pour cela, nous avons suivi l'évolution de grains laissés à l'air libre en fonction du temps afin de vérifier leur dégradation éventuelle par la vapeur d'eau de l'air. Ainsi, des grains de NaCl déposés par spin-coating sur un échantillon de ruthénium ont été repérés et observés après exposition à l'air pendant 4h, 4j et 14j. Les micrographies MEB sont restées identiques même après 14 jours (figure IV.25). Même les dendrites semblent ne pas avoir évolué. Ce résultat nous permet d'affirmer qu'en présence d'air humide, il n'y a pas de réaction observable entre le grain de NaCl et la couche passive de RuO_2 . Il n'y a pas non plus de réaction significative entre l'humidité et le grain de NaCl sur les durées étudiées dans les conditions ambiantes.

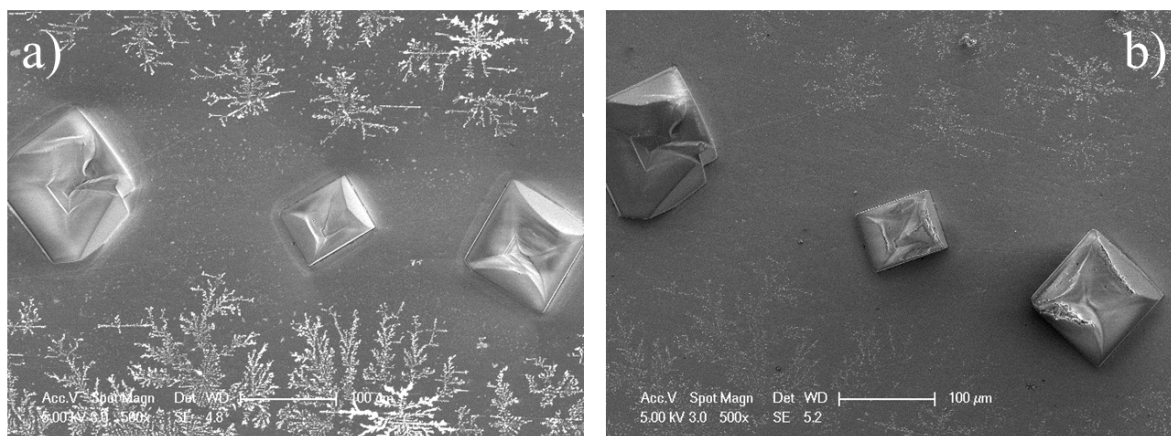


Figure IV.25 : Etude du phénomène de vieillissement d'un échantillon de ruthénium en présence des cristaux de NaCl. (a) Micrographie MEB juste après dépôt par spin-coating. (b) Micrographie après 14 jours.

Comme en présence de la post-décharge une gravure des grains de sel a bien été observée (figure IV.6), nous nous sommes posés la question de savoir si cette gravure n'est pas due à l'interaction entre le grain et des radicaux OH° présents dans la post-décharge qui pourraient être issus de traces de vapeur d'eau provenant de l'air environnant. Ceci est peu probable *a priori* dans la mesure où les expériences ont été conduites avec un confinement par un tube en silice fondue qui limite fortement l'apport d'air dans le micro-jet de post-décharge. Nous avons néanmoins cherché à accroître délibérément la densité de ces radicaux afin de voir leur influence sur la gravure. De la vapeur d'eau a été injectée dans la post-décharge selon le protocole suivant : un débit d'argon contrôlé par un débitmètre massique entre 0 et 300 Nccm passe par un bain d'eau liquide maintenu à température ambiante. Ce débit entraîne la vapeur d'eau qui est ensuite directement injectée dans le mélange Ar/O_2 utilisé pour générer la décharge. Le débit d' H_2O injecté est calculé comme suit :

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{tot}}} \times D_{\text{Ar}} \quad (\text{IV.a})$$

avec $D_{\text{H}_2\text{O}}$ le débit d' H_2O injecté, D_{Ar} le débit d'argon dans le bulleur, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ la pression de vapeur saturante d' H_2O ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 3169 \text{ Pa}$ à 298 K) et P_{tot} la pression dans le bulleur (ici $P_{\text{tot}} = 101325 \text{ Pa}$). Les résultats obtenus pour des débits d' H_2O compris entre 0,33 et 1,31 Nccm sont représentés par les micrographies MEB figure IV.26. D'après ces résultats, nous remarquons que lorsque la vapeur d'eau est injectée dans la décharge, on assiste à la gravure des cristaux de NaCl (figure IV.26b). Il est important de noter que lorsque la taille d'un grain de sel alcalin est très réduite, la gravure est totale et on retrouve parfois des nanofils qui se

développent dans la zone gravée. En revanche, lorsque la taille du cristal est importante, la gravure est partielle et aucun nanofil n'est observé dans la zone gravée. On constate que les nanofils se développent au niveau des points triples créés autour des grains de NaCl. La figure IV.26 représente les micrographies MEB obtenues pour différents débits de vapeur d'eau injectée dans la post-décharge. Toutes les autres conditions opératoires sont identiques. La cinétique de gravure est influencée par l'augmentation du débit d' H_2O . Cette remarque permet de confirmer qu'il existe dans la post-décharge une densité négligeable de radicaux OH° . En effet, en l'absence d'eau volontairement ajoutée, la gravure des grains de NaCl est négligeable (figure IV.26a). Ce sont donc bien les espèces actives O ou O_2^* de la post-décharge qui contrôlent la croissance des nanofils d'oxyde de ruthénium.

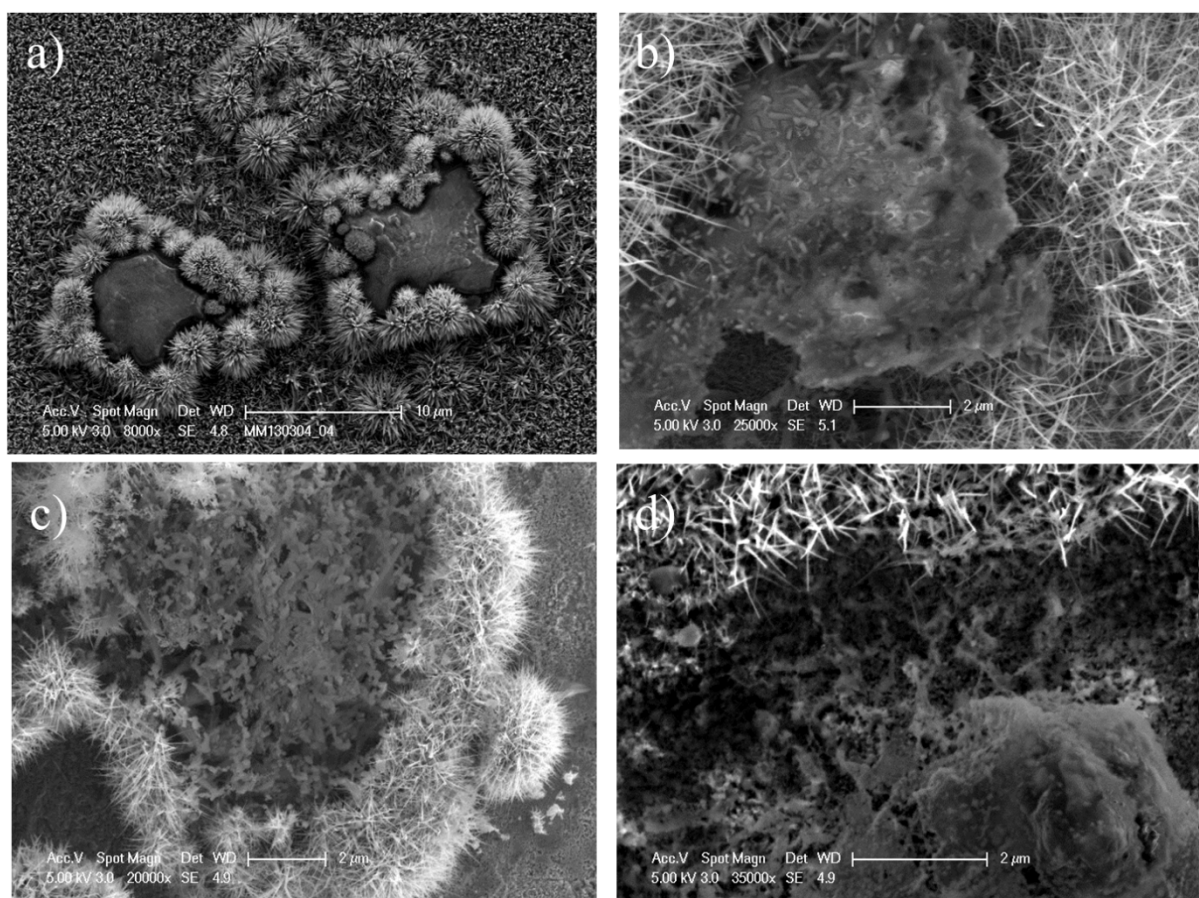


Figure IV.26 : Nanofils formés autour des cristaux de NaCl en injectant de la vapeur d'eau dans la décharge. (a) $D_{H_2O} = 0$ Nccm. (b) $D_{H_2O} = 0,33$ Nccm. (c) $D_{H_2O} = 0,66$ Nccm. (d) $D_{H_2O} = 1,31$ Nccm.

IV.6. Discussion

IV.6.1. Rôle de la porosité de NaCl ou KCl sur la croissance de nanofils

Au paragraphe IV.2.1, nous avons constaté que les nanofils obtenus en présence de KCl sont plus épais (leur diamètre varie de 500 nm à 2 μm) que ceux obtenus en présence de NaCl (diamètre moyen = 200 nm). Nous avons également remarqué que lorsque les cristaux de NaCl sont utilisés, ils favorisent à leurs bords le développement des faisceaux de nanofils. En revanche, lorsque les cristaux de KCl sont utilisés, ils sont généralement entièrement recouverts de nanofils.

Le cas des petits cristaux de NaCl est assez simple à expliquer. En effet, à cause de leur faible taille, des faisceaux de nanofils vont se développer au point triple en se superposant. C'est cette superposition qui est à l'origine du recouvrement total observé dans ce cas. Un mécanisme simplifié de développement de nanofils, de faisceaux de nanofils et de recouvrement des grains est présenté figure IV.27.

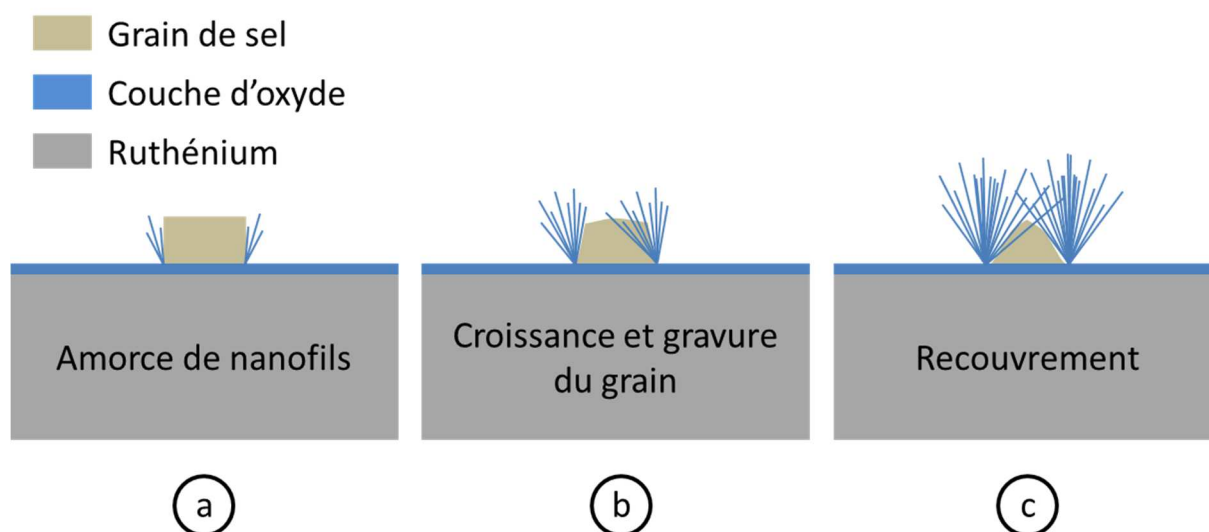


Figure IV.27 : Mécanisme simplifié de développement de faisceaux de nanofils et recouvrement des grains de petites tailles par ces faisceaux.

Le recouvrement total des gros cristaux de KCl par des nanofils ne peut pas s'expliquer par la différence de température de fusion entre KCl ($T_f = 1046 \text{ K}$) et NaCl ($T_f = 1074 \text{ K}$). Toutes deux se situent en effet au-dessus de l'intervalle de température d'oxydation par la micro-post-décharge [530 K-820 K] et sont sensiblement identiques.

Considérons maintenant la porosité des sels alcalins déposés. Il s'avère que les sels déposés sont parfaitement denses et qu'il n'est possible d'avoir de la porosité qu'en cas d'agglomération de grains. Cela a été particulièrement bien observé dans le cas du NaCl (figure IV.28). Les cristaux sont denses et ne permettent pas la croissance des fils à travers le cristal (figure IV.28a). En revanche, si l'on a un agglomérat de cristaux, comme on peut l'observer figure IV.28b, il est possible de voir les nanofils croître au travers des porosités ouvertes de l'agglomérat.

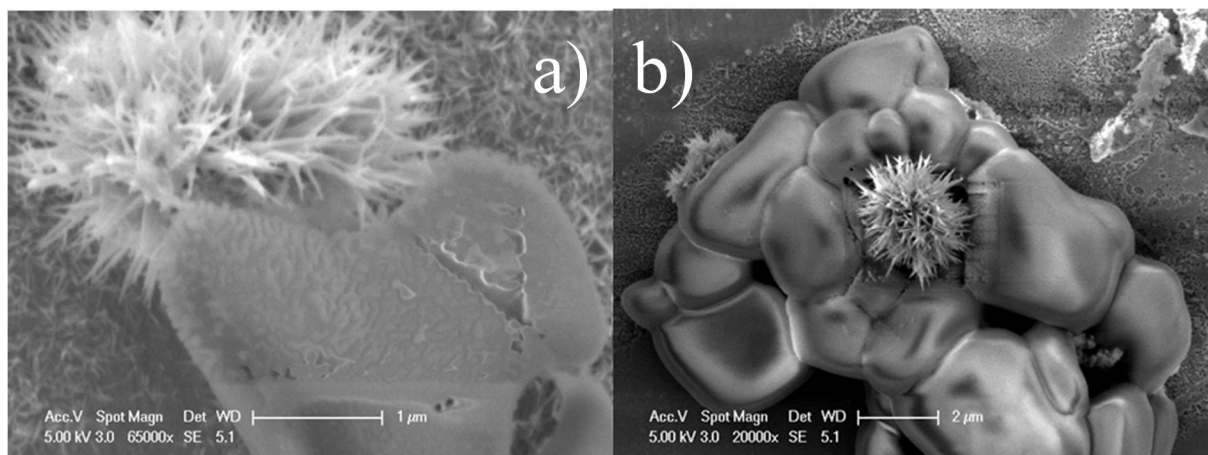


Figure IV.28 : Exemples observés sur un même échantillon de ruthénium recouvert de NaCl et oxydé en micro-post-décharge pendant 30 min.

De la même façon, lorsque de l'eau est ajoutée à la phase gazeuse, NaCl est gravé et des fissures se forment de sorte que même les gros grains peuvent être recouverts de nanofils (figure IV.29).

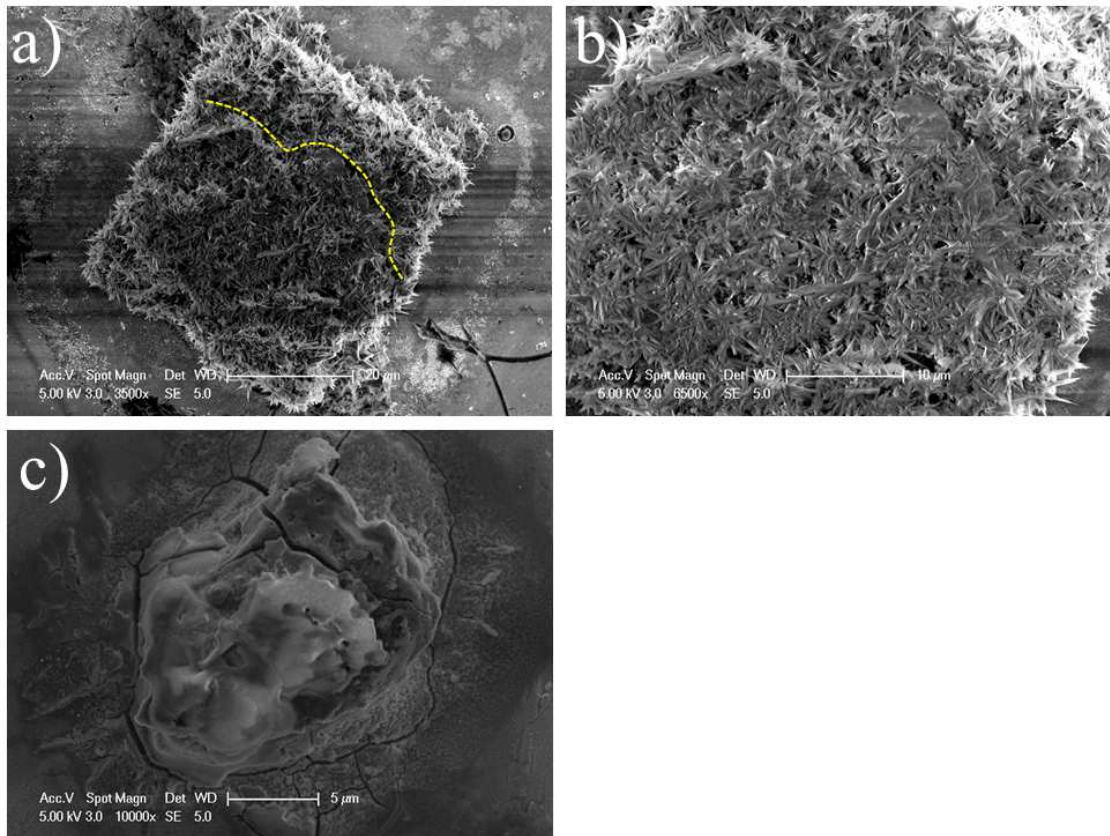


Figure IV.29 : (a) Exemple de grain de NaCl recouvert de nanofils en présence d'eau dans le plasma. On observe la présence de fissures (trait pointillé jaune placé juste en dessous) qui permettent le passage du ruthénium. (b) Zoom du grain présenté en a). (c) : Exemple de grain observé sans nanofils après traitement en présence d'eau. On observe clairement les fissures qui permettront ensuite l'apparition de nanofils sur les grains de NaCl. ($t = 2h$, $[NaCl] = 0,16 \text{ g mL}^{-1}$, $D_{H_2O} = 6,57 \text{ Nccm}$)

Avant traitement, les grains de KCl ne semblent pas présenter de porosité spécifique et ressemblent en tout point aux grains de NaCl. En l'absence d'eau, la présence de nanofils en surface de grains de grandes tailles est donc due à un autre phénomène. Reste la possibilité d'une croissance plus rapide sur KCl que sur NaCl. On observe figure IV.30 l'état d'un grain de KCl à demi-recouvert par des nanofils. Dans ce cas spécifique, on comprend que les nanofils se propagent progressivement sur la surface. Comme la taille des nanofils sur KCl est sensiblement la même que sur NaCl pour des conditions de traitement données (respectivement entre 500 nm et 2 μm pour KCl et typiquement 200 nm pour NaCl), on peut en conclure que c'est le transport du ruthénium qui est accéléré. La diffusion plus rapide du

ruthénium sur KCl permettrait donc d'obtenir des fils sur toute la surface du cristal, contrairement à ce qui est observé sur NaCl.

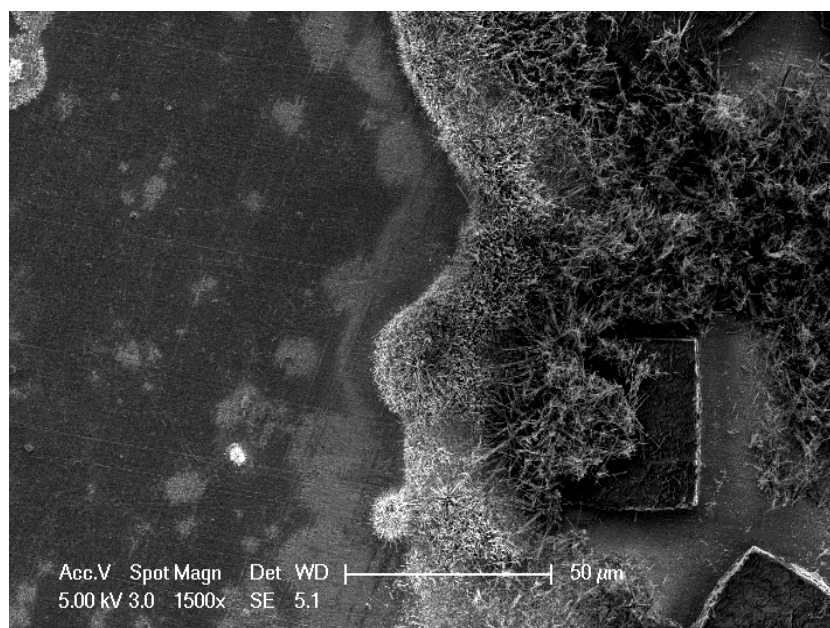


Figure IV.30 : Exemple de grain de KCl à demi-recouvert de nanofils. $t = 2h$, $[KCl] = 0,16 \text{ g mL}^{-1}$

La progression des nanofils à la surface du grain se fait de proche en proche. Cela s'observe particulièrement bien dans le cas du sodium (figure IV.31 mais aussi figure IV.26a). Les grains de NaCl sont de formes généralement cubiques, mais il arrive parfois que l'on observe une géométrie particulière liée à l'évaporation de l'eau qui produit un gradient d'épaisseur (figure IV.31a, encadré jaune). Sur un tel objet, on observe que la progression des nanofils se fait dans le sens des gradients d'épaisseur (figure IV.31b, flèches jaunes). Si l'on zoome sur ces zones (figure IV.31c, correspondant à l'encadré jaune de la figure IV.31b et figure IV.31d, correspondant à l'encadré jaune de la figure IV.31c), on observe que les nanostructures progressent en formant des faisceaux juxtaposés et d'autant plus petits qu'ils ont été récemment formés, ce qui conforte l'idée que la longueur des nanofils est effectivement représentative du temps écoulé depuis leur apparition. On observe également que cette progression de proche en proche s'effectue le long de la paroi du grain (ovale sur la figure IV.31b).

Sur cet exemple, il apparaît clairement d'une part que la limitation de la croissance est due à un processus de diffusion et d'autre part, qu'une amorce de germination est nécessaire pour former, sur un site privilégié, un nouveau faisceau de nanofils.

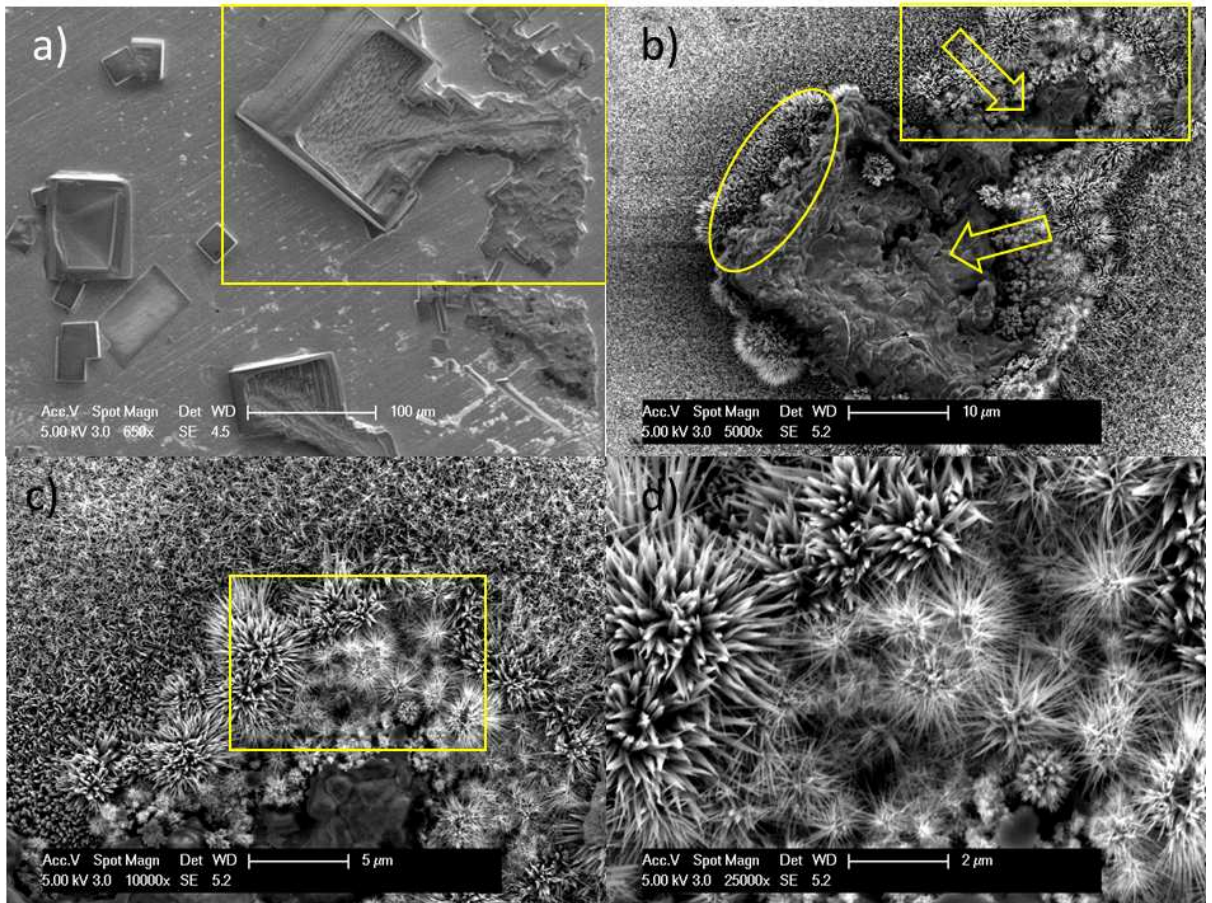


Figure IV.31 : (a) Exemple de grain de NaCl à gradient d'épaisseur avant traitement. (b) Grain de NaCl à gradient d'épaisseur après oxydation en micro-post-décharge. Les flèches indiquent le sens de croissance. L'ovale permet de visualiser les faisceaux le long de la paroi. (c) Zoom sur les nanostructures correspondant au cadre jaune de la figure (b). (d) Zoom sur les nanostructures correspondant au cadre jaune de la figure c). $t = 2h$, $[NaCl] = 0,08 \text{ g mL}^{-1}$

Nous avons pu observer comment des nanofils poussent individuellement sur un gradient d'épaisseur lors de traitements en présence d'eau (figure IV.32). On observe qu'il n'y a pas de défauts apparents, mais des piqûres de corrosion. Les nanofils ne sont pas non plus très proches les uns des autres, mais poussent néanmoins en faisceau lorsque la densité augmente.

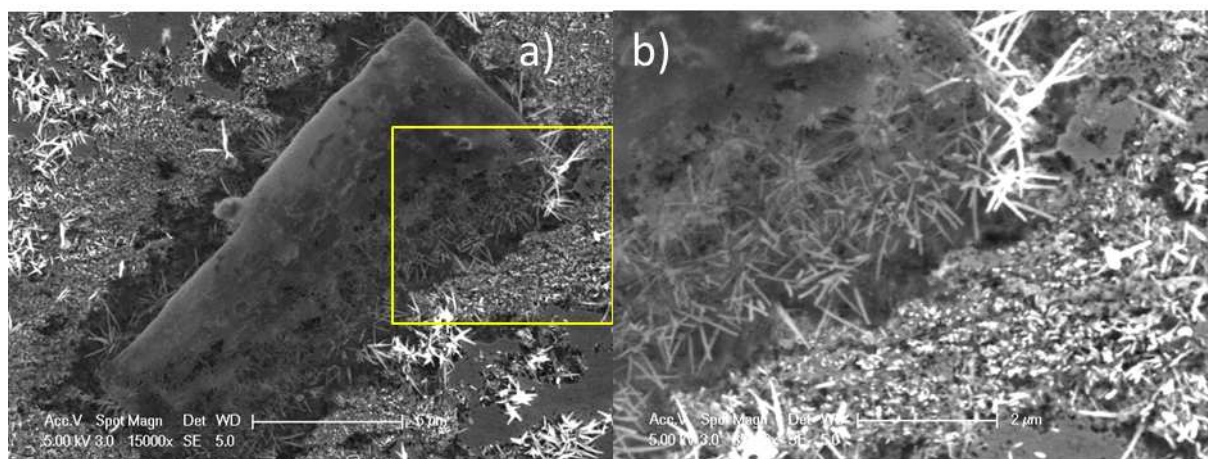


Figure IV.32 : (a) Grain présentant un gradient d'épaisseur et sur lequel croissent à des nanofils individuels (NaCl à $0,16 \text{ g L}^{-1}$ et $1,31 \text{ Nccm d'H}_2\text{O}$). (b) Zoom sur les nanostructures correspondant au cadre jaune de la figure (a).

Par ailleurs, notons qu'il est peu probable qu'un grain de NaCl ou de KCl réagisse *directement*¹ avec les espèces O ou O_2^* de la post-décharge pour produire Na_2O ou K_2O qui ont des points de fusions de l'ordre de 1273 K pour le premier et de l'ordre de 723 K pour le second. De plus, un traitement par la micro-post-décharge de grains de sels alcalins ne donne pas lieu à des modifications géométriques visibles des grains qui résulteraient d'une attaque chimique par l'oxygène, contrairement à ce que l'on peut observer avec de la vapeur d'eau.

En conclusion, s'il faut tenir compte des effets de porosité éventuelle due à la formation d'agglomérats, il semble que les cristaux de sels alcalins restent denses sous l'effet de la micro-post-décharge en l'absence de vapeur d'eau. L'eau contribue à ouvrir des fissures dans ces cristaux, mais c'est bien un phénomène de diffusion plus rapide sur KCl que sur NaCl qui semble *a priori* responsable de la présence de nanofils sur des gros grains de KCl .

IV.6.2. Croissance des nanofils entre les grains de tailles importantes

Comme évoqué au paragraphe IV.2.2, au niveau du bord de l'échantillon, il est possible de retrouver des nanofils qui se développent entre les cristaux. Nous avons en effet vu qu'il était possible de faire croître de tels nanofils sans sels alcalins. Il s'avère toutefois que sur un échantillon soumis à la post-décharge pendant 30 min , nous avons pu trouver en un même lieu des cristaux, supposés donc être à la même température et surmontés d'une phase gazeuse ayant les mêmes caractéristiques, couverts ou non de nanofils (figure IV.33b). *Il est*

¹ Nous verrons ultérieurement que l'oxydation des chlorures alcalins est néanmoins possible, mais par un autre mécanisme.

donc possible localement d'avoir les mêmes concentrations en oxygène, les mêmes températures et les mêmes tailles de cristaux sans que cela conduisent à des effets similaires.

Il semble évident dans ce cas que la croissance démarre sur la surface et non sur les grains. Il est intéressant de noter sur la figure IV.33c que si la plupart des grains présents dans la zone couverte par les nanofils sont eux-mêmes recouverts de nanofils, d'autres au contraire en sont exempts. Il s'agit donc bien, comme nous l'avons déjà observé avec KCl (figure IV.30), d'un recouvrement progressif des grains de sels alcalins par les nanofils qui croissent depuis la base.

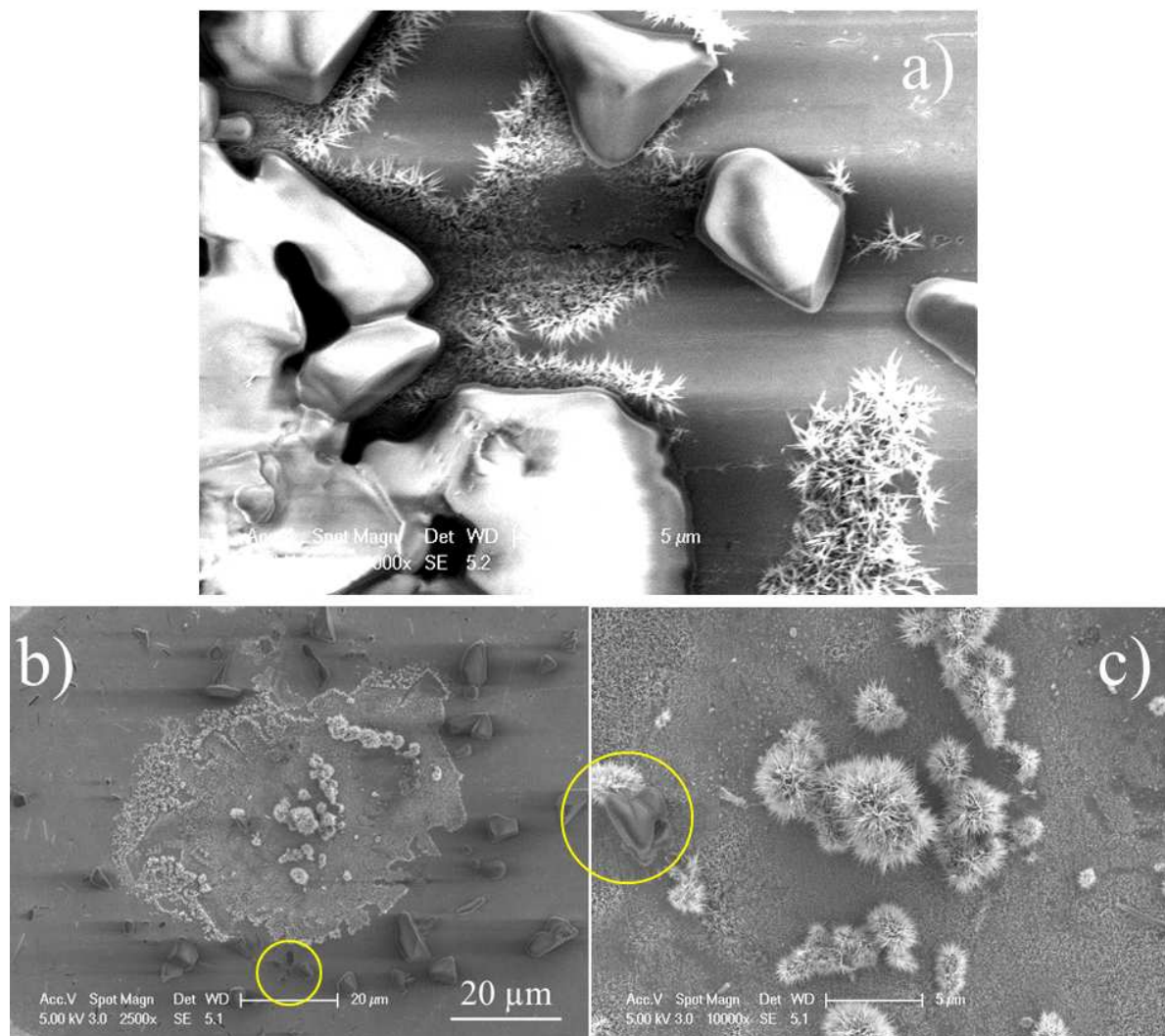


Figure IV.33 : (a) Exemple de nanofils formés entre les cristaux de NaCl ($t = 30$ min). (b) Exemple de nanofils apparaissant sur certains cristaux mais pas sur d'autres de même taille. (c) zoom montrant un cristal de NaCl non revêtu à l'intérieur de la zone des nanofils.

IV.6.3. Croissance de nanofils sur des grains sans croissance sur la surface

On observe également, mais dans une moindre mesure, des grains revêtus de nanofils sans toutefois que la surface environnante soit couverte de nanofils (figure IV.34a). Par ailleurs, il apparaît assez clairement que les arêtes des cristaux constituent des lieux privilégiés pour la croissance de nanofils (figure IV.34b).

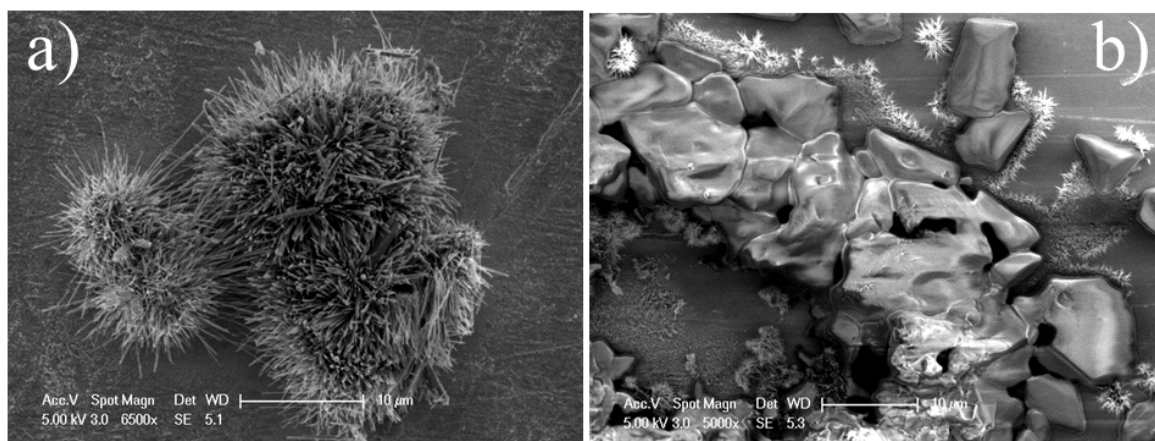


Figure IV.34 : (a) Exemple de nanofils présents sur des cristaux de KCl sans que la surface avoisinante ne comporte de nanofils. (b) Exemple illustrant la croissance privilégiée de nanofils le long des bords de cristaux.

En observant le bord d'un cristal (figure IV.35), on remarque que les nanofils ne sont pas attachés au cristal mais se développent à une distance de l'ordre du micromètre de la paroi. On observe assez distinctement la présence de piqûres de corrosion sur le substrat lorsqu'à la faveur d'un changement de direction de la paroi, les nanofils laissent entrevoir une surface ajourée.

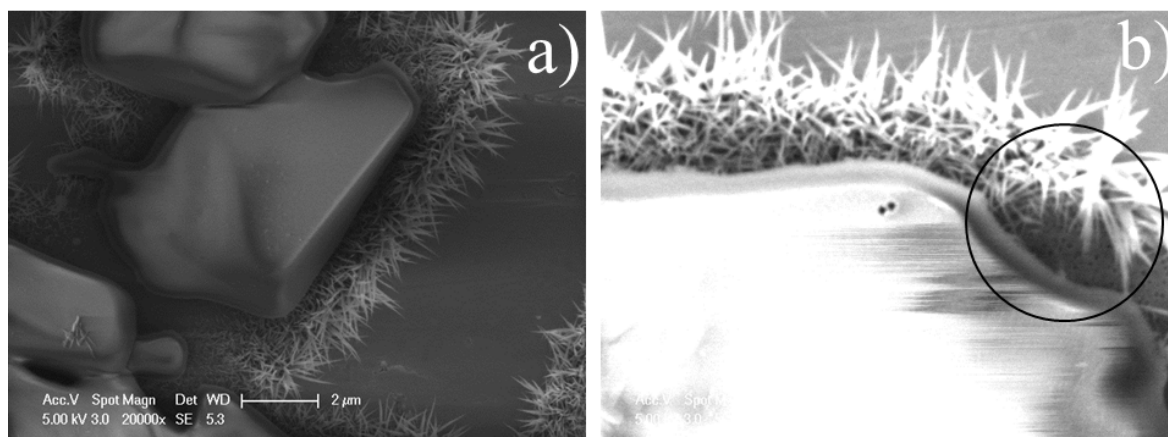


Figure IV.35 : (a) Nanofils présents le long du bord d'un cristal : la densité de fils est maximale à environ 1 μm du bord du cristal. (b) Zoom d'un ensemble de nanofils présents le long du bord d'un cristal. On observe clairement dans la zone où les nanofils ne suivent plus le bord la présence de piqûres de corrosion.

On note enfin que ces piqûres n'existent pas du côté des nanofils qui est opposé à la paroi. C'est donc la présence conjointe de nanofils et du sel alcalin qui induit ces piqûres et non celle des nanofils seuls. Comme cela apparaît en haut de la figure IV.34b, la présence de cristaux n'empêche en rien un défaut sur la surface d'initier la croissance de nanofils.

On comprend donc ici que la présence de sels alcalins favorise la formation des nanofils au voisinage de ces parois par un mécanisme qu'il reste toutefois à éclaircir, mais qui permet de localiser le départ de la croissance des nanofils. Par ailleurs, la présence au voisinage d'un grain de sel alcalin de ruthénium induite par la diffusion externe du métal qui permet la croissance des nanofils en présence d'oxygène s'accompagne d'une corrosion localisée de la surface. On peut être étonné ici que la diffusion du ruthénium métallique puisse s'opérer sur d'aussi grandes distances dans une atmosphère oxydante. C'est toutefois la base des mécanismes en vigueur actuellement pour expliquer la formation de nanofils d'oxyde de cuivre par exemple [17].

IV.6.4. Géométrie des nanofils

La géométrie des nanofils en bordure d'échantillon est parfois ramifiée. C'est une caractéristique de tous les objets observés dans une même zone de l'échantillon, comme on peut le voir figure IV.37a. Cela ne dépend pas du fait que l'on utilise NaCl ou KCl. Il s'agit donc très probablement d'un effet de température. En effet, on pourrait en premier lieu évoquer le rôle de la sursaturation en oxygène. Les travaux de Hao *et al.* [18] ont toutefois

montré que le branchement de nanostructures de MgO produites par évaporation réactive s'accroît lorsque la sursaturation en oxygène augmente (figure IV.36). Dans notre cas, la teneur en oxygène baisse lorsqu'on se rapproche du bord de l'échantillon.

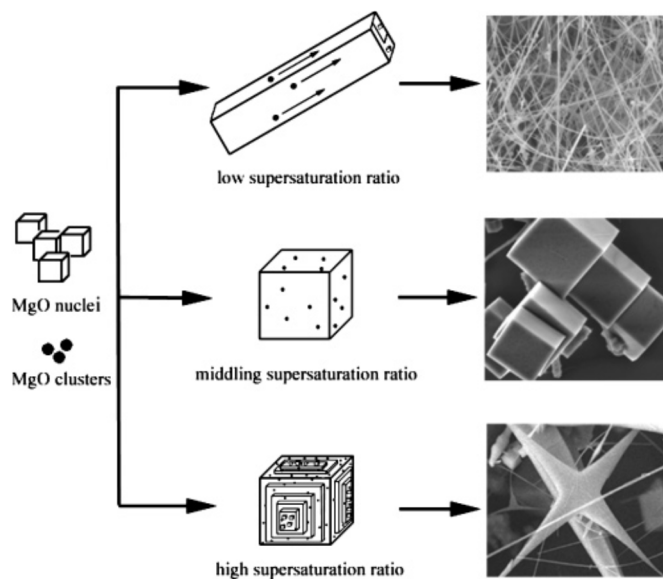


Figure IV.36 : Evolution de la morphologie des nanostructures de MgO en fonction de la sursaturation en oxygène [18].

L'abaissement de la température doit normalement favoriser l'anisotropie des nanostructures et privilégier la direction de croissance la plus rapide. Toutefois, l'abaissement de température favorise aussi la formation de défauts [19] dans les nanofils qui servent alors de germes à la formation de branches qui ne leur sont pas perpendiculaires (figure IV.37b). On observe même des empilements de plans qui montrent un phénomène de germination secondaire sur des défauts de plans latéraux du nanofil, ce qui induit donc la formation de macles ou de joints de grains entre ces plans.

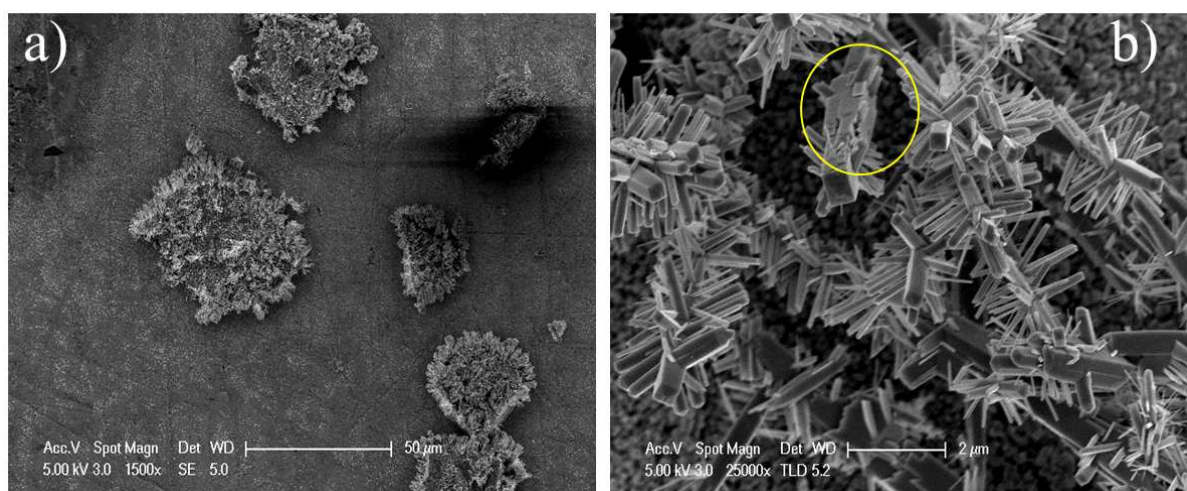


Figure IV.37 : (a) Exemple de nanofils ramifiés obtenus sur différents cristaux dans une seule et même zone. (b) Exemple de structure ramifiée rencontrée. Les branches ne partent pas à 90° et l'on observe même des empilements de plans.

Nous avons également évoqué préalablement la croissance de nanostructures en forme de plume. Ces objets sont également caractérisés par l'existence de défauts récurrents et orientés par rapport à un axe de croissance privilégié. La géométrie des nanostructures dans notre cas serait donc définie par l'anisotropie de croissance qui est favorisée par les basses températures, mais aussi par la formation de défauts.

A ce stade, on ne peut exclure également un effet chimique dû à NaCl ou KCl. Wei *et al.* [20] ont montré notamment qu'ils pouvaient former des structures ramifiées de ZnO en oxydant un mélange de poudres de ZnS, de graphite et d'oxyde d'étain.

Ainsi la présence de sodium ou de potassium en petite quantité pourrait, dans des conditions spécifiques, favoriser le branchement des nanostructures.

IV.7. Mécanisme de croissance des nanofils

Afin de pouvoir contrôler au mieux les nanofils que nous obtenons par oxydation de ruthénium en présence de chlorures alcalins, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de leur formation. Au chapitre 3, nous avons constaté qu'il se forme deux types de nanostructures à partir du ruthénium massif en l'absence de chlorures alcalins : des nanostructures en lamelles et des faisceaux localisés formés des anneaux concentriques composés de nanofils et distribués aléatoirement sur la surface. Le mécanisme de formation des faisceaux localisés est gouverné par des défauts (de type dislocation) émergents à la surface. Ces faisceaux ont été augmentés en nombre (la densité des anneaux est de 1×10^4

cm^{-2} pour un échantillon sans chlorures alcalins et de $17 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ pour un échantillon avec des cristaux de NaCl) et en taille (les diamètres des anneaux enregistrés au chapitre 3 sont de $[2 \mu\text{m}-23 \mu\text{m}]$ et pour la présente étude sont de $[3 \mu\text{m}-35 \mu\text{m}]$) par l'utilisation de grains de NaCl qui servent de sites préférentiels de croissance pendant l'oxydation par la micro-post-décharge. On assiste donc à une augmentation du nombre de nanofils qui croissent le plus souvent, mais pas exclusivement, dans une zone circulaire dont le centre est un cristal de sel alcalin. Contrairement aux nanofils obtenus en l'absence de sels et dont le diamètre maximal est de l'ordre de 85 nm, ceux obtenus en leur présence possèdent des diamètres qui varient selon le nanofil considéré. La question fondamentale ici est donc de savoir pourquoi et comment la présence d'un grain de NaCl ou de KCl à la surface de ruthénium soumis à l'oxydation par la micro-post-décharge favoriserait la formation des nanofils autour de lui?

Il est tout d'abord important de rappeler que l'échantillon de ruthénium est toujours recouvert d'une couche native de dioxyde de ruthénium. Le RuO_2 natif est une couche d'oxyde passive avec des propriétés de barrière de diffusion semblables à celles de SiO_2 et ZrO_2 . Il rend négligeable tout processus de diffusion des atomes du cœur du métal vers l'extérieur. Il faut donc la présence des défauts pour permettre la diffusion des atomes. Comme évoqué précédemment, en l'absence de grains de sels alcalins, le mécanisme de croissance est gouverné par des défauts de type dislocations. Après oxydation du ruthénium en présence de sels alcalins, on aurait pu s'attendre à la formation d'eutectiques du type $\text{Na}_x\text{Ru}_y\text{O}_z$ ou $\text{K}_x\text{Ru}_y\text{O}_z$ mais tous les résultats de caractérisation infirment leur présence. La formation d'une phase à plus bas point de fusion ne constituerait pas l'étape intermédiaire de formation des nanofils comme le suggère certains auteurs qui travaillent à des températures beaucoup plus élevées que les nôtres [1, 21-24]. Pour cette raison, nous pensons plutôt que le développement des nanofils autour d'un cristal pendant le processus d'oxydation est dû à la création d'un point triple entre le métal, l'espèce oxydante et le grain de chlorure alcalin.

Dans l'hypothèse où il existerait un point triple pour le développement des nanofils, il faut supposer non seulement que la couche d'oxyde native de RuO_2 est suffisamment mince avant le processus d'oxydation pour être totalement gravée, mais aussi qu'elle est accessible par la phase gazeuse, c'est-à-dire non recouverte par un film dense de sel.

Considérons tout d'abord la réactivité au point triple. Si l'on substitue NaCl ou KCl par un matériau inerte, est-il possible de conserver la formation de nanofils ? Autrement dit, l'absence d'une réactivité propre aux chlorures alcalins affecte-t-elle la formation des nanofils ? Nous avons choisi de réaliser une série d'expériences en remplaçant le sel alcalin par de l'or qui ne réagit pas avec la post-décharge (pas d'oxydation possible). Le protocole de

l'expérience est le suivant : un dépôt d'or (d'environ 50 nm en épaisseur) est réalisé à travers les interstices d'une grille MET placée sur l'échantillon (ruthénium massif). Après avoir enlevé la grille, on distingue les zones masquées d'or de celles non masquées (figure IV.38a). Le substrat de ruthénium à motifs d'or est ensuite soumis au traitement par la micro-post-décharge. Les résultats obtenus (figure IV.38b) montrent des nanostructures en lamelles (figure IV.38c) qui se développent majoritairement dans la zone (notée 1) non recouverte d'or. En revanche dans la zone masquée par l'or (notée 2), la densité des nanostructures est quasi nulle. Des faisceaux de nanofils produits aléatoirement dans cette zone (figure IV.38d) sont dus à la faible épaisseur de la couche d'or qui ne permet pas un masquage parfait de la surface. Des nanofils du même type apparaissent aussi aléatoirement sur les zones 1. Par conséquent, l'or est inerte et ne catalyse pas la formation de nanofils. Du fait de cette inertie chimique, l'or ne permet pas d'avoir des nanofils au bord des motifs déposés, comme avec NaCl ou KCl.

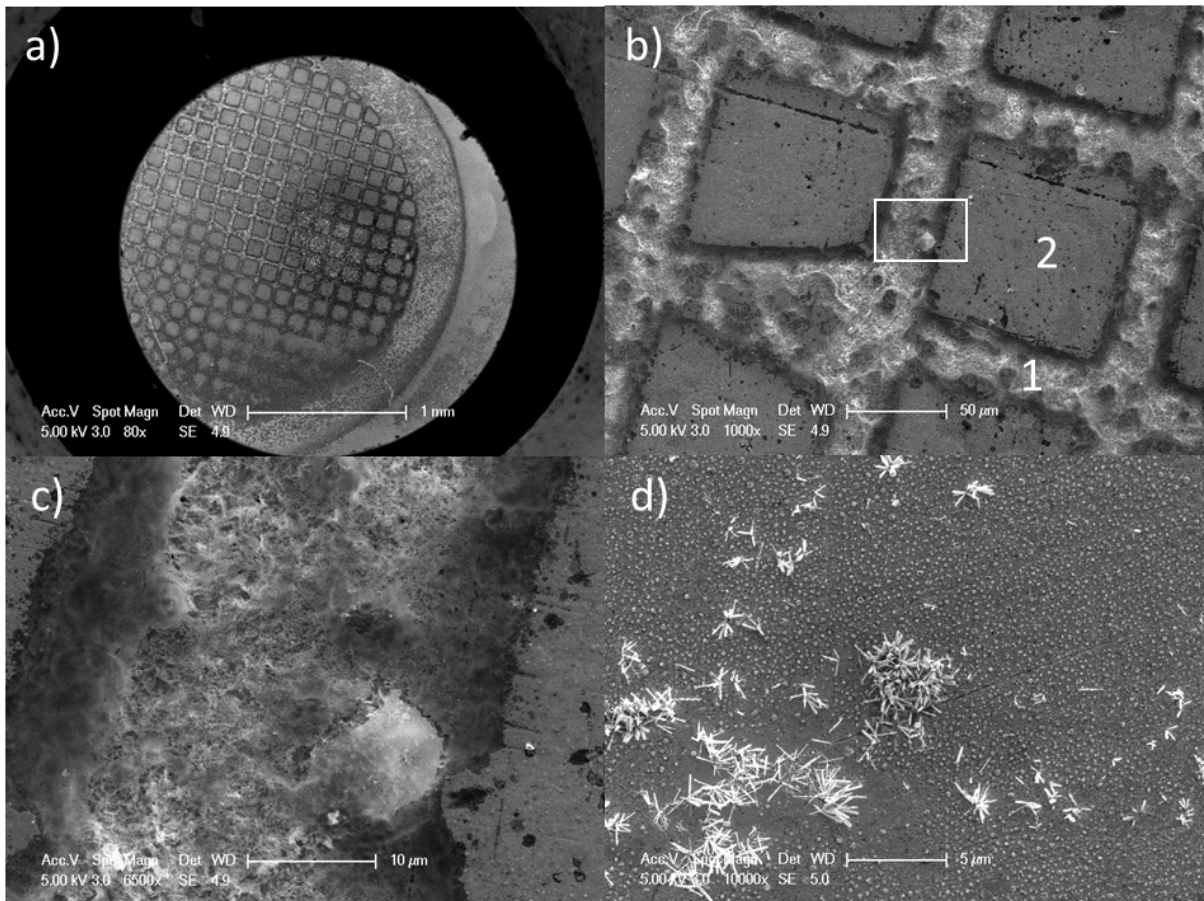


Figure IV.38 : (a) Aspect de la surface montrant les zones avec et sans nanostructures en lamelles (après traitement d'oxydation) qui correspondent respectivement aux zones sans et avec de l'or (ou zones masquées et non masquées par la grille respectivement). (b) grossissement effectué sur (a) et montrant : 1) la zone masquée par la grille => absence d'or => présence de nanostructures en lamelles, 2) la zone non masquée par la grille => dépôt d'or (par évaporation) => densité très faible de nanostructures. (c) Zoom des nanostructures observées dans la zone masquée par la grille (cadre de la figure b). (d) Zoom de faisceaux de nanofils observés dans une zone notée 1.

Le mécanisme de croissance des nanofils observés dans les zones 1 (figure IV.39) et 2 (figure IV.38d) fait clairement intervenir des défauts de surface. L'existence de zone triple avec de l'or ne modifie pas localement les conditions de croissance.

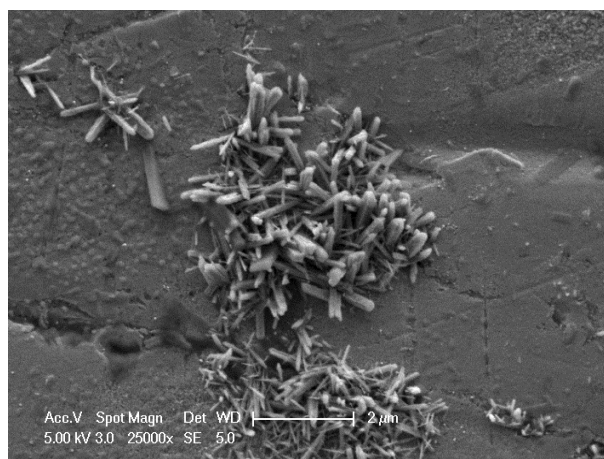


Figure IV.39: Exemple de nanofils en faisceaux observé dans un espace inter-plots qui illustre le caractère aléatoire de l'apparition des nanofils, lié à la présence de défauts émergents. On remarque aussi la germination sur des lignes (vraisemblablement des rayures).

On peut donc conclure sans ambiguïté que la réactivité des sels alcalins est essentielle pour assurer une croissance localisée de nanofils à grand facteur d'aspect (rapport longueur sur diamètre).

De toute évidence, lors du dépôt par spin-coating, un masquage de l'échantillon peut être réalisé par le sel alcalin. Pendant le traitement, on n'oxydara donc pas les zones masquées. L'existence d'un point triple suppose donc des ruptures dans ce film de sel. Pour conforter une fois de plus cette hypothèse, et surtout pour avoir de plus amples informations sur la réactivité des sels alcalins, des expérimentations ont été réalisées en substituant NaCl et KCl par leurs homologues NaI et KI à concentration équivalente. Les conditions opératoires sont identiques à celles retenues en présence de NaCl ou KCl. Les figures IV.40a et IV.40c montrent des exemples de nanofils (ou de faisceaux de nanofils) qui se développent au niveau des points triples créés autour des grains de NaI ou KI respectivement. Ces nanofils présentent des facteurs d'aspect moins importants que ceux obtenus avec NaCl ou KCl. L'iode étant en général moins réactif que le chlore, l'effet chimique lié au choix de l'halogène semble évident. Donc nous pouvons dire que la moindre réactivité due aux iodures alcalins par rapport aux chlorures permet néanmoins la formation de nanofils, contrairement à l'or. On observe également figure IV.40c la présence de piqûres de corrosion. Une analyse EDS effectuée sur ces nanofils montre en plus des éléments Ru et O, l'élément Na ou K. L'élément I dont la raie $L\alpha$ sort à 3,97 keV n'est pas détectable.

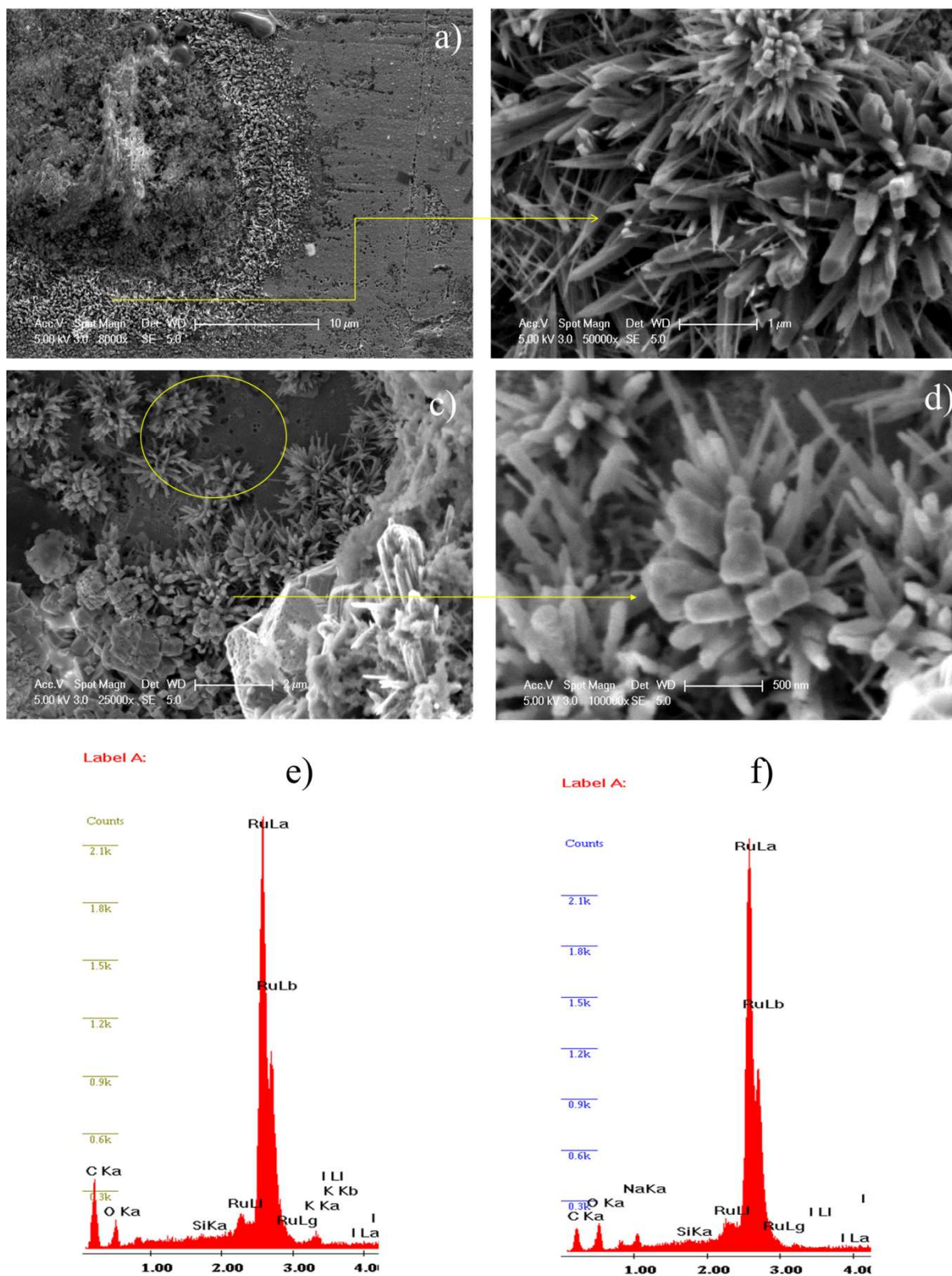


Figure IV.40: (a) Exemples de nanofils observés autour d'un grain de NaI. (b) Zoom effectué sur (a). (c) Exemples de faisceaux de nanofils observés autour d'un grain de KI. On distingue dans le cercle jaune des piqûres de corrosion. (d) Zoom effectué sur (c). (e-f) Spectres EDS associés respectivement aux images (d) et (b).

Dans le but de mieux observer les nanofils formés autour de grains de NaCl ou de KCl, nous avons réalisé une série d'expériences en introduisant des échantillons préalablement traités par la post-décharge dans l'acide chlorhydrique. Contrairement à ce qui a été fait par Kumar *et al.* [1], nous ne cherchons pas tant à procéder à un échange ionique (lequel permet d'éliminer le sel alcalin qui serait éventuellement présent à l'intérieur du nanofil) que d'éliminer sélectivement NaCl de la surface. Des cristaux de sels comportant autour d'eux des nanofils ont donc été repérés sur l'échantillon. Cet échantillon a ensuite été introduit dans une solution de HCl (1M) et abandonné pendant 1 h. L'échantillon a été récupéré, rincé avec de l'eau distillée puis exposé de nouveau à la micro-post-décharge pendant 5 min afin de révéler les défauts produits qui doivent conduire à la formation éventuelle de nouveaux nano-objets. Les micrographies MEB de la figure IV.41 montrent les résultats obtenus. Sur ces micrographies, nous remarquons qu'en introduisant un échantillon dans l'acide chlorhydrique (1M), il est possible d'éliminer le grain de sel et les fils qui lui sont attachés sans toutefois modifier la morphologie des nanofils qui se développent autour de lui. On observe très clairement que les nanofils qui circonvenaient le grain de KCl (figure IV.41 c) sont demeurés en place et se trouvent à environ 1 μm du bord de l'ancien grain. On confirme donc le non-contact des nanofils avec le grain initial. On voit apparaître également des structures aciculaires qui n'étaient pas là avant traitement. L'attaque par l'acide a ainsi révélé des défauts qui ont permis la formation de ces structures.

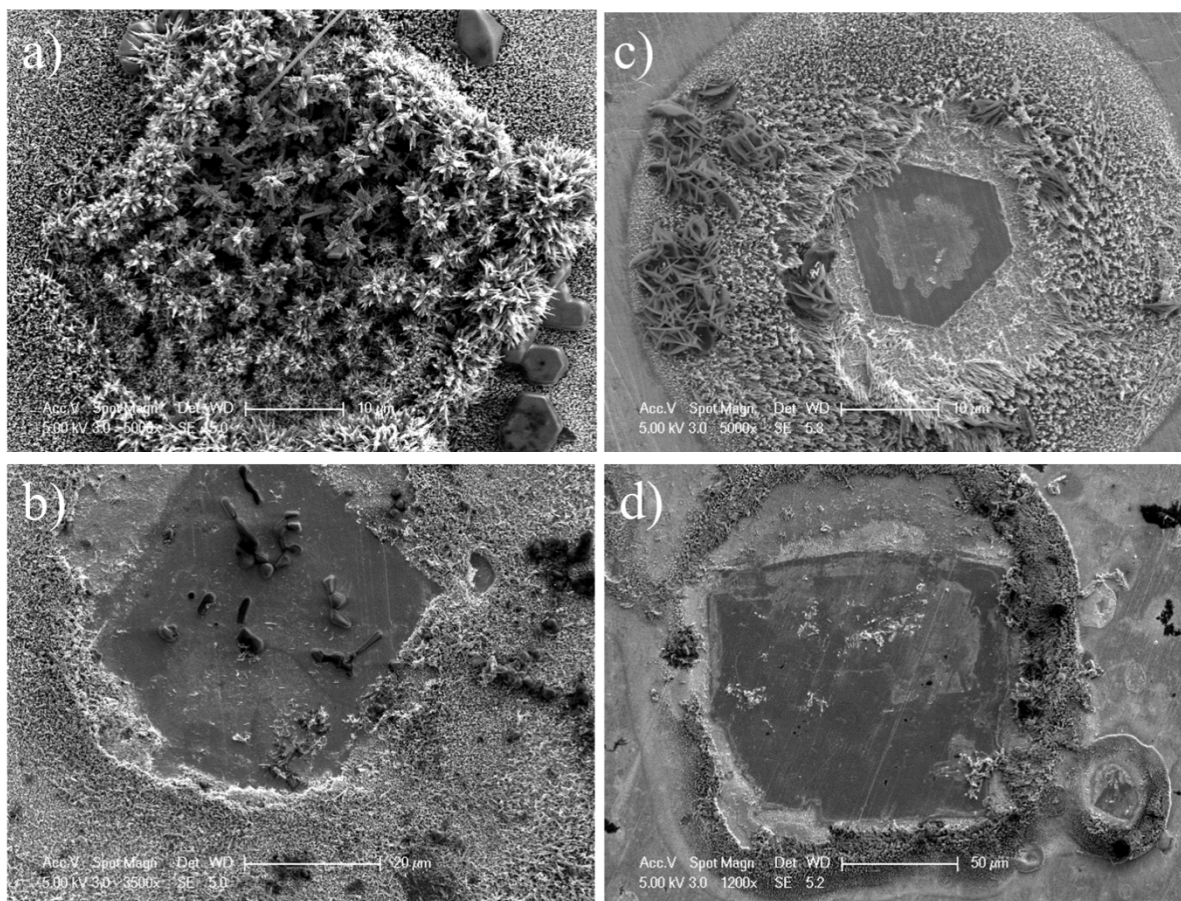
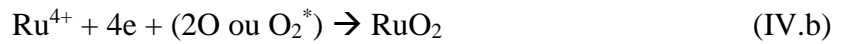
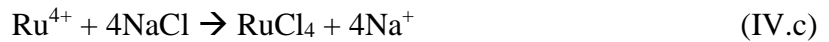


Figure IV.41 : (a) Exemple de grain de NaCl autour et sur lequel se forment des nanofils. (b) Nanofils autour du vide laissé par le grain de NaCl de la figure (a) après introduction de l'échantillon dans l'acide chlorhydrique suivi de l'exposition à la post-décharge. (c) et (d) Nanofils autour des vides laissés par des grains de KCl lorsque les échantillons ont été également introduits dans l'acide puis soumis à la post-décharge.

La croissance des nanofils au voisinage de sels alcalins est liée à la présence d'un point triple où l'on trouve le chlorure alcalin, l'oxyde de ruthénium de la surface et l'oxygène réactif. Contrairement aux faisceaux de nanofils qui apparaissent aléatoirement sur la surface au niveau de dislocations émergentes, la formation des nanofils le long des parois des cristaux est liée à un processus de corrosion localisée qui implique la formation d'un intermédiaire gazeux. En effet, on observe la formation de tels nanofils avec des iodures alcalins, mais pas avec de l'or. Pour le processus de corrosion, comme nous l'avons vu, il n'est probablement pas dû à une oxydation sèche du chlorure alcalin par les espèces actives de la post-décharge, car il faut introduire volontairement de l'eau pour observer un tel processus. Alors que l'oxydation du ruthénium qui conduit à la formation de nanofil aurait lieu selon le processus (voir chapitre III, réaction III.b) :



on aurait une gravure par le ruthénium métallique selon le processus :



Cette réaction est d'autant plus plausible que :

- la formation de nanofils est certainement due à une diffusion externe du métal chargé, comme dans le cas du cuivre,
- la diffusion du ruthénium, comme celle du cuivre [17] dont le rayon atomique est comparable, pourrait s'opérer sur plusieurs dizaines de micromètres à la surface du NaCl,
- RuCl₄ est majoritairement formé (par rapport à RuCl₃) en dessous de 1126 K lorsque du ruthénium est mis en contact avec une vapeur de chlore [25]. Néanmoins, la thermodynamique de la réaction (IV.c) est totalement inconnue. Même l'enthalpie libre de formation de RuCl₄ n'est pas disponible à notre connaissance.
- la gravure du sel alcalin est lente, limitée par l'apport en ruthénium issu du substrat.

La présence d'un composé volatile comme RuCl₄ conduit donc à s'interroger sur la possibilité d'un mécanisme de type CVD comme :



Les dépôts CVD conduisent le plus souvent à la formation de films minces, ce qui n'est pas le cas ici. La formation de nanofils est possible néanmoins par CVD dans les deux cas suivants :

- un processus Vapeur-Liquide-Solide ou Vapeur-Solide-Solide induit par la présence d'un catalyseur liquide dans le premier cas, comme dans le cas des nanotubes de carbone, ou solide dans le second. Ce mécanisme peut être immédiatement exclu en raison des observations TEM qui ont été réalisées,
- un processus d'autocatalyse observé notamment sur ZnO [26], Si et Ga [27], GaN [28], SiC [29], etc.

Les premiers stades du mécanisme de croissance sans catalyseur de nanofils de ZnO restent à ce jour mal compris. Fondamentalement, la raison principale d'une croissance sous forme de nanofils est l'énergie de surface anisotrope dans ZnO, énergie qui dépend des faces cristallines de la wurtzite. Du fait de l'existence au sommet du nanofil de marches (modèle TLK pour Terrace-Ledge-Kink) que l'on retrouve en principe en plus faible nombre sur les parois, la vitesse de croissance y est plus élevée. Ce mécanisme sans catalyseur peut être

étendu à la croissance unidimensionnelle de nanostructures à partir de matériaux de structure cristalline cubique ou anisotrope [30]. En outre, la croissance sans catalyseur MOCVD permet la synthèse de nanofils de ZnO à 673-773 K, soit une gamme de température très inférieure au 1173 K nécessaires pour assister la croissance en présence d'un catalyseur. La possibilité de faire croître des nanofils de ZnO de haute pureté à basse température est un atout incontestable de cette approche. En invoquant un mécanisme CVD auto-catalytique pour la formation de proche en proche de faisceau de nanofils, on comprendrait donc assez aisément la formation de ces structures sur des grains de chlorure alcalin mais pas leur propagation. En effet, avec un mécanisme basé sur un précurseur gazeux, les faisceaux de nanofils pourraient apparaître sur tout le grain et non nécessairement de proche en proche, comme cela est observé. Il est donc plus probable qu'un mécanisme diffusionnel soit à la base du processus de propagation des faisceaux de nanofils. La réaction (IV.d) semble donc peu probable.

Les réactions (IV.b) et (IV.c) ne peuvent avoir lieu simultanément, mais il est envisageable dans des conditions de limitation cinétique que ces réactions se succèdent. En effet, le processus même de croissance d'un nanofil suppose un transport possible d'un ion métallique sur plusieurs dizaines de micromètre avant qu'ait lieu la réaction (IV.b). Il s'agit donc d'un processus limité par la réaction chimique et non par la diffusion, ce qui résulte de la faible température d'élaboration à laquelle la croissance a lieu. Par conséquent, les ions ruthénium vont commencer par attaquer le chlorure de sodium selon la réaction (IV.c) et transformer progressivement NaCl en Na⁺. La formation de l'oxyde en présence de Na⁺ et l'oxygène atomique de la post-décharge aurait alors lieu suivant la réaction :



Des îlots d'oxyde sodium vont alors se former et, en l'absence de chlore, la réaction (IV.b) sera de nouveau possible. Les nanofils se développeraient ainsi de proche en proche en convertissant progressivement l'extrême surface du NaCl en Na₂O. Le développement des nanofils serait limité par la réaction (IV.c) qui serait néanmoins plus rapide avec le potassium. Il faut donc, dans tous les cas, une source de ruthénium métallique à proximité du grain. La question du point triple posée préalablement ne pourrait-elle pas être liée à la formation d'une fissure, tel que cela apparaît ostensiblement sur la figure IV.25c ? Les fissures autour des cristaux de sels alcalins ne sont pas toujours observées en l'absence de vapeur d'eau (figure IV.26b ou figure IV.31a). Néanmoins, la propagation des nanofils suit les fissures lorsque celles-ci existent (figure IV.42).

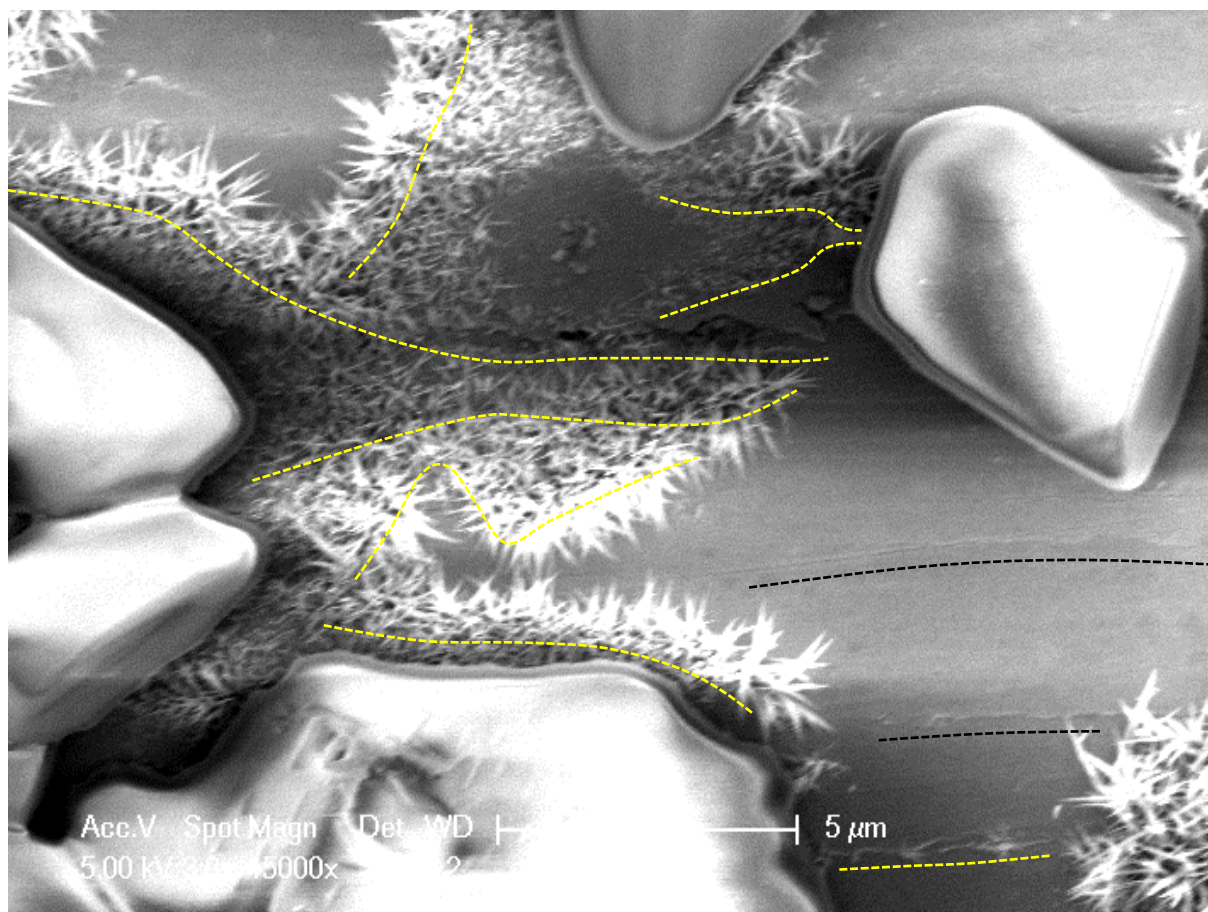


Figure IV.42: En jaune : position des fissures le long desquelles les nanofils se propagent (la ligne est volontairement décalée vers le bas pour être distinguée de la fissure elle-même). En noir : position des fissures le long desquelles les nanofils se ne propagent pas.

Il semble donc très probable que l’amorce de l’apparition de nanofils au bord des cristaux soit due à la présence d’une fissure induite par les contraintes mécaniques qui permettent de rompre la continuité entre le grain et le film mince de sel alcalin déposé sur la surface environnante. On peut alors supposer que la formation d’une fissure induit également une rupture dans le film passif d’oxyde de ruthénium, rendant ainsi possible le passage du ruthénium métallique vers l’extérieur. La rupture pourrait aisément être induite par l’écart entre les coefficients de dilatation de Ru et de NaCl ou KCl. En effet, ces coefficients valent respectivement à 300 K $6,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ou $36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, soit environ un facteur 6 entre les deux (figure IV.43 a et b).

Reste encore à expliquer comment il est possible que certains cristaux de sels alcalins forment un cercle rempli de nanofils dont ils sont le centre (figure IV.1.b) alors que d’autres sont couverts de nanofils mais n’en sont pas pour autant entourés (figure IV.1h) ? Il est important ici de remarquer que la taille des zones circulaires (de l’ordre de 10 à 20 μm) est

typiquement la même que celle mesurée au chapitre III, c'est-à-dire en l'absence de sels alcalins. Le processus de propagation des nanostructures est donc celui décrit au chapitre précédent (figure IV.43e). Il est toutefois inhibé pour certains cristaux, notamment ceux qui sont près des bords de l'échantillon. C'est ici encore un problème de température. Lorsque la température est suffisamment basse, les nanofils sont de plus petits diamètres et leur formation ne permet plus de générer une contrainte suffisante pour former les défauts nécessaires au développement de nouveaux nanofils. À plus haute température, en revanche, les nanofils seraient assez larges pour induire ce phénomène.

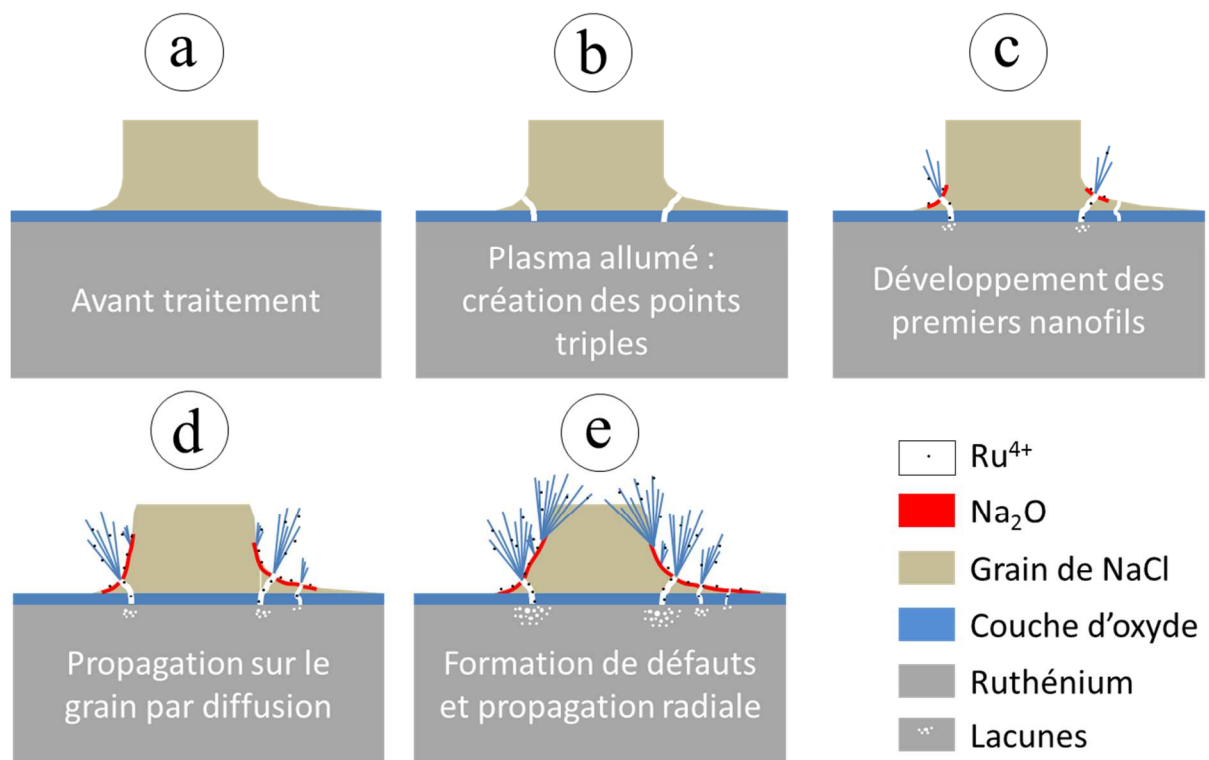


Figure IV.43 : Mécanisme simplifié de croissance des nanofils autour des grains de chlorure alcalin.

IV.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un procédé original de synthèse de larges quantités de nanofils à partir du ruthénium massif à la surface duquel des chlorures alcalins ont été déposés sous forme de cristaux micrométriques. La présence de ces cristaux a permis d'augmenter la densité des anneaux composés de nanofils (elle est passée de $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ pour un échantillon sans sel à $17 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$). On constate que ces anneaux se développent autour des grains de sel. Par conséquent, ces grains semblent servir de sites préférentiels de croissance aux nanofils. La densité élevée des anneaux implique donc une augmentation de celle des nanofils localisés autour du cristal. Les diverses techniques de caractérisation employées montrent que quelle que soit la nature du sel alcalin utilisé, les nanofils obtenus présentent la structure quadratique (type rutile) du dioxyde de ruthénium malgré la présence de traces de sodium ou de potassium. Les traces de sels alcalins enregistrées dans cette étude excluent l'hypothèse de l'existence d'un eutectique car toutes les phases de ruthénates de sodium ou de potassium recensées à ce jour présentent des concentrations en Na ou en K largement supérieures. L'absence de phases eutectiques ainsi que la non-modification du réseau cristallin de RuO_2 nous ont permis :

- de dire que les atomes de sodium ou de potassium ne sont pas présents dans les nanofils, mais proviendraient peut-être de fragments de NaCl ou de KCl restés accrochés à la surface du nanofil en cours de croissance.

- d'envisager un mécanisme de croissance au point triple où l'on trouve un grain de sel, la couche d'oxyde et une espèce gazeuse oxydante.

Dans le but d'avoir plus d'informations sur ce mécanisme, des mesures complémentaires ont été effectuées. Dans un premier temps, de la vapeur d'eau a été introduite volontairement dans la décharge pour augmenter la densité des radicaux OH° afin de vérifier leur influence sur la cinétique de gravure des grains de sels. De cette étude, il ressort qu'en l'absence de vapeur d'eau, les espèces actives de la post-décharge qui contrôlent la croissance des nanofils d'oxyde de ruthénium au niveau du point triple sont O ou O_2^* . Dans un deuxième temps le NaCl ou le KCl a été substitué d'abord par de l'or (matériau inerte) et ensuite par NaI ou KI (l'iode étant moins réactif que le chlore). Dans le premier cas, nous avons constaté que l'inertie chimique de l'or ne permet pas d'avoir des nanofils au bord des motifs déposés comme pour NaCl ou KCl . Dans ce cas, le mécanisme de croissance de nanofils fait intervenir des défauts de surfaces comme dans le chapitre III. Dans le second cas, nous remarquons que des nanofils avec des facteurs d'aspects moins importants que ceux

observés en présence de NaCl ou KCl se développent au niveau des points triples. La croissance des nanofils au voisinage de sels alcalins est donc liée à la présence d'un point triple où l'on trouve le chlorure alcalin, l'oxyde de ruthénium de la surface et l'oxygène réactif. À partir de ces points triples liés à la rupture de la couche de sel alcalin autour des cristaux (rupture induite par l'écart entre les coefficients de dilatation thermique de Ru et de NaCl ou KCl), on assiste à la diffusion des ions ruthénium du cœur du métal vers la surface par un mécanisme comparable à celui du chapitre précédent.

Le processus de propagation des nanostructures est toutefois inhibé pour des cristaux qui sont près du bord de l'échantillon. À cet endroit la température est suffisamment basse, les nanofils sont de plus petits diamètres et leur formation ne permet plus de générer une contrainte suffisante pour former les défauts nécessaires au développement de nouveaux nanofils. La géométrie particulière des nanofils en bordure d'échantillon qui est parfois ramifiée ou en forme de plume serait définie par l'anisotropie de croissance qui est favorisée par les basses températures, mais aussi par la formation de défauts sur les nanofils qui servent de germes à la formation de branches qui ne leur sont pas perpendiculaires.

Nous avons montré que le recouvrement des petits cristaux de NaCl est dû à la superposition des faisceaux de nanofils qui se développent au niveau des points triples. Le recouvrement des gros cristaux de KCl quant à lui se fait progressivement par des nanofils qui poussent depuis la base, c'est-à-dire à partir des arêtes des cristaux par un mécanisme de transport plus rapide des atomes de ruthénium lorsqu'il s'agit de KCl. Nous avons également remarqué que dans certaines conditions spécifiques, la propagation des nanofils suit des fissures qui se sont formées entre les grains de sels. Ces fissures induites par des contraintes mécaniques permettent de rompre également la continuité entre le grain et le film mince de sel alcalin déposé sur la surface environnante. Elles peuvent engendrer une rupture dans le film passif d'oxyde de ruthénium, rendant ainsi possible le passage du métal vers l'extérieur.

Pour finir, une étude spécifique nous a permis de montrer que les nanofils ne sont pas attachés au cristal mais se développent à une distance de l'ordre du micromètre de sa paroi. Cette étude a été confirmée en introduisant des échantillons préalablement traités dans l'acide chlorhydrique qui a permis d'éliminer le grain de sel et les fils qui lui sont attachés sans toutefois modifier la morphologie des nanofils qui se développent autour de lui. La présence de piqûres de corrosion observée sur quelques images est due à la présence conjointe des nanofils et des cristaux de NaCl car ces piqûres n'existent pas du côté des nanofils qui sont opposés à la paroi du cristal.

Il apparaît que le dépôt de cristaux de chlorures alcalins, s'il conduit effectivement à accroître la densité des nanofils en surface, pose un certain nombre de difficultés. Il est compliqué d'obtenir en même endroit des comportements similaires sur des cristaux de tailles identiques. Le mécanisme de déchaussement du grain de la surface qui crée une fissure permettant l'apport du ruthénium métallique n'est pas parfaitement reproductible d'un grain à l'autre. L'introduction de nouveaux éléments chimique nécessite un post-traitement pour les éliminer. Enfin, l'effet de la température affecte la propagation des nanofils qui ne recouvrent pas nécessairement la surface mais le grain lui-même. Par conséquent, il est nécessaire à présent d'envisager une autre voie qui pourrait permettre de recouvrir un substrat de nanofils de RuO₂ de manière homogène. C'est le sujet que nous allons aborder au chapitre suivant.

Références

- [1] V. Kumar, J. H. Kim, J. B. Jasinski, E. L. Clark, M. K. Sunkara, « Alkali-assisted, atmospheric plasma production of titania nanowire powders and arrays », *Crystal Growth and Design*, vol. 11, 2011, p. 2913.
- [2] D. Kuete Saa, R. P. Cardoso, F. Kosior, A. Al Taweel, T. Gries, S. Laminsi, T. Belmonte, « Growth of ruthenium dioxide nanostructures by micro-afterglow oxidation at atmospheric pressure » *Surface Coating and Technology*, vol. 255, 2014, p. 3.
- [3] G. Arnoult, T. Gries, G. Henrion, S. Migot, V. Fournée, T. Belmonte, « Localized growth of silicon oxide nanowires by micro-afterglow oxidation », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, 2012, p.1125.
- [4] M. Shikano, C. Delmas and J. Darriet, « NaRuO_2 and $\text{Na}_x\text{RuO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$: new oxide and oxyhydrate with two dimensional RuO_2 layers », *Inorganic Chemistry*, vol. 43, 2004, p. 1214.
- [5] J. Darriet, « Structure cristalline de la phase type 'bronze de ruthénium' $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$ », *Acta Crystallographica B*, vol. 30, 1974, p. 1459.
- [6] R. V. Panin, N. R. Khasanova, A. M. Abakumov, W. Schnelle, J. Hadermann, E. V. Antipov, « Crystal structure and properties of the $\text{Na}_{1-x}\text{Ru}_2\text{O}_4$ phase », *Russian Chemical Bulletin*, vol. 55, 2006, p. 1717.
- [7] I. S. Shaplygin and V. B. Lazarev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **25** (1980) 1837–1840
- [8] K. M. Mogare, K. Friese, W. Klein, M. Jansen, « Syntheses and crystal structures of two sodium ruthenates: Na_2RuO_4 and Na_2RuO_3 », *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 630, 2004, p. 547.
- [9] K. A. Regan, Q. Huang, M. Lee, A. P. Ramirez, R. J. Cava, « Structure and magnetism of NaRu_2O_4 and $\text{Na}_{2.7}\text{Ru}_4\text{O}_9$ », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, 2006, p. 195.
- [10] J. M. Allred, L. M. Wang, P. Khalifah, R. J. Cava, « $\text{Na}_{2.7}\text{Ru}_{14}\text{O}_{48}$: A new mixed-valence sodium ruthenate with magnetic heptameric plaquettes *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, 2011, p. 44.
- [11] M. D. Silverman, H. A. Levy, « Crystal structure of potassium perruthenate », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, 1954, p. 3317.
- [12] M. Wilhelm and R. Hoppe, « A novel ruthenium bronze: KRu_4O_8 », *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine*, vol. 438, 1978, p. 90.

- [13] F. Djafari, J. Canonne, F. Abraham, D. Thomas, « Insertion du lithium dans la phase de structure hollandite: $K_xRu_8O_{16}$ ($x \approx 1,5$) », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 109, 1985, p. 323.
- [14] I. S. Shaplygin, M. I. Gadzhiev, « Potassium-oxygen-ruthenium ternary alloy phase diagram », *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 32, 1987, p. 454.
- [15] K. S. Kim, S. J. Kim, Y. H. Song C. S. Hahn, « Selective oxidation of allylic and benzylic alcohols using potassium ruthenate (K_2RuO_4) under phase-transfer catalysis conditions », *J-Global*, vol. 11, 1987, p. 1017.
- [16] K. Fukuda, H. Kato, J. Sato, W. Sugimoto, Y. Takasu, « Swelling, intercalation, and exfoliation behavior of layered ruthenate derived from layered potassium ruthenate », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, 2009, p. 2997.
- [17] M. Chen, Y. Yue, Y. Ju, « Growth of metal and metal oxide nanowires driven by the stress-induced migration », *Journal of Applied Physics*, vol. 111, 2012, p. 104305.
- [18] Y. Hao, G. Meng, C. Ye, X. Zhang, L. Zhang, « Kinetics-driven growth of orthogonally branched single-crystalline magnesium oxide nanostructures », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, 2005, p. 11204.
- [19] A. Halder, P. Kundu, B. Viswanath, N. Ravishankar, « Symmetry and shape issues in nanostructure growth », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, 2010, p. 4763.
- [20] Q. Wei, G. Meng, X. An, Y. Hao, L. Zhang, « Temperature-controlled growth of ZnO nanostructures: branched nanobelts and wide nanosheets », *Nanotechnology*, vol. 16, 2005, p. 2561.
- [21] K. Hong, W. Yiu, H. Wu, J. Gao, M. Xie, « A simple method for growing high quantity tungsten-oxide nanoribbons under moist conditions », *Nanotechnology*, vol. 16, 2005, p. 1608.
- [22] H. Qi, C. Wang, J. Liu, « A simple method for the synthesis of highly oriented potassium-doped tungsten oxide nanowires », *Advanced Materials*, vol. 15, 2003, p. 411.
- [23] X. Peng, A. Chen, « Large-scale synthesis and characterization of TiO_2 -based nanostructures on Ti Substrates », *Advanced Materials*, vol. 16, 2006, p. 1355.
- [24] K. Y. Cheung, C. T. Yip, A. B. Djurišić, Y. H. Leung, W. K. Chan, « Long K-doped titania and titanate nanowires on Ti foil and fluorine-doped tin oxide/quartz substrates for solar-cell applications », *Advanced Materials*, vol. 17, 2007, p. 555.
- [25] W. E. Bell, M. C. Garrison, U. Merten, « Thermodynamic properties of gaseous ruthenium chlorides at high temperature », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 65, 1961, p. 517.

- [26] J.-J. Wu, S.-C. Liu, « Catalyst-free growth and characterization of ZnO nanorods », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, 2002, p. 9546.
- [27] B.-S. Kim, T.-W. Koo, J.-H. Lee, D. S. Kim, Y.C. Jung, Sung, W. Hwang, B. L. Choi, E. K. Lee, J. M. Kim, D. Whang, « Catalyst-free growth of single-crystal silicon and germanium nanowires », *Nano Letters*, vol. 9, 2009, p. 864.
- [28] C. Chèze, L. Geelhaar, O. Brandt, W. M. Weber, H. Riechert, S. Münch, R. Rothmund, S. Reitzenstein, A. Forchel, T. Kehagias, P. Komninou, G. P. Dimitrakopoulos, T. Karakostas, « Direct comparison of catalyst-free and catalyst-induced GaN nanowires », *Nano Research*, vol. 3, 2010, p. 528.
- [29] G. Z. Yang, H. Cui, Y. Sun, L. Gong, J. Chen, D. Jiang, C. X. Wang, « Simple catalyst-free method to the synthesis of β -SiC nanowires and their field emission properties », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, 2009, p. 15969.
- [30] G.-C. Yi, C. Wang, W. I. Park « ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications », *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, 2005, P. S22.

Chapitre 5 : Croissance de nanostructures de RuO₂ à partir de couches minces de ruthénium déposées sur divers substrats

V.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons montré dans un premier temps qu'il était possible de former, à partir du ruthénium massif, des nanostructures de RuO₂ par plasma micro-ondes en post-décharge à la pression atmosphérique. L'oxydation de ruthénium massif produit d'une part des nanostructures en lamelles distantes de 20-50 nm et d'autre part, des micro-oursins localisés formés d'anneaux concentriques composés de nanofils. Ces objets localisés ont une densité beaucoup plus faible que les lamelles qui couvrent largement la surface de l'échantillon. Nous avons cherché à contrôler dans un deuxième temps la formation de ces micro-objets. Pour cela, des solutions de sels alcalins ont été déposées sur la surface du ruthénium massif avant oxydation. L'idée était d'utiliser des cristaux de sels alcalins comme sites préférentiels de croissance pendant l'oxydation par la micro-post-décharge. Si une augmentation du nombre des nanofils qui croissent tout autour d'un cristal a pu être observée dans une zone circulaire dont il est le centre, *il apparaît après une étude détaillée que ces cristaux ne permettent pas réellement de localiser les objets.*

Dans ce chapitre, une nouvelle approche est considérée. Dans le but d'une part de limiter la quantité de ruthénium nécessaire (et donc le coût associé) et d'autre part d'intégrer les nanostructures sur des puces ou sur des dispositifs micro-électroniques, il s'avère important de travailler avec des couches minces. Ainsi des revêtements de ruthénium (900 nm) ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats en silicium et en silice fondue (SiO₂) pour étudier la croissance de nanostructures à partir de films minces de ruthénium. L'étude de l'oxydation locale de ces films par micro-post-décharge à la pression atmosphérique fait l'objet de ce chapitre.

V.2. Estimation de la température

Comme nous l'avons évoqué aux chapitres précédents, un aspect important des traitements par la micro-post-décharge porte sur la distribution radiale de la température, le long de la surface d'un échantillon. Après traitement des films minces de ruthénium, nous avons constaté qu'il se forme un large spot circulaire, dépourvu de ruthénium, et autour duquel croissent des nanostructures. Pour expliquer ce phénomène, nous nous sommes inspirés de travaux antérieurs. Bien que la température de sublimation du tétr oxyde de ruthénium (RuO_4) soit égale à 313 K, d'après Chan *et al.* [1], il peut être synthétisé sous forme solide au-dessus de cette température. Ces auteurs montrent que l'oxydation de ruthénium pur en dessous de 473 K produit RuO_2 et RuO_3 solides. Entre 523 et 573 K, le RuO_3 s'oxyde pour former le RuO_4 solide [1]. Nous insistons bien sur le fait que tout ceci n'est vrai que si leurs expérimentations se font à partir du ruthénium pur. Or dans le présent travail, le ruthénium est toujours recouvert d'une couche passive de RuO_2 . Pendant la phase d'oxydation, la partie la plus chaude de la surface en contact avec la post-décharge est en permanence évaporée (formation de RuO_3 et RuO_4 qui se dégagent) et ne peut donc supporter aucune croissance de nanofils quel que soit le temps de traitement. Au-delà de 2h, nous verrons que des microcristaux peuvent apparaître sur le bord extérieur de cette zone. Si l'échantillon est grand et assez épais pour engendrer des gradients thermiques, ce phénomène conduit à la formation d'un spot circulaire que l'on distingue particulièrement bien dans le cas d'un substrat en silicium (figure V.1).

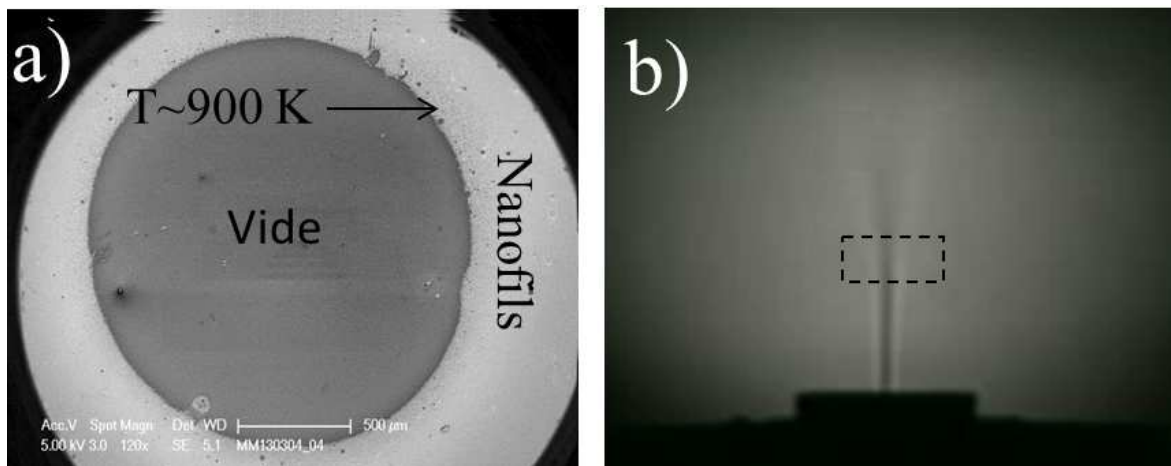


Figure V.1: a) Transition à 900 K entre la zone d'évaporation et la zone extérieure contenant des nanofils après oxydation par micro-post-décharge d'une couche mince de ruthénium (900 nm) déposée sur silicium. b) Image en ombroscopie du faisceau de la post-décharge. La position de l'échantillon est représentée en pointillés.

Le tétr oxyde de ruthénium et le trioxyde de ruthénium sont gazeux respectivement au-dessus de 900 K [2, 3] et à une température légèrement plus élevée [2]. Ceci implique une température à la transition entre la zone d'évaporation et la zone oxydée de 900 K précisément. À titre de rappel, dans nos travaux antérieurs, la température d'oxydation de ruthénium massif ($5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$) avait été estimée à $540 \pm 20 \text{ K}$ [4]. Dans ce cas, on n'observe pas de zone d'évaporation à la surface de l'échantillon durant le processus d'oxydation. L'utilisation de substrats en silice fondue avec une conductivité thermique de $1,2\text{-}1,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ limite fortement le transfert thermique et induit donc une élévation de la température de traitement. Dans le cas de substrats en silicium, la conductivité thermique est de $148 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, c'est-à-dire supérieure à celle du ruthénium qui est de $117 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Néanmoins, les wafers sont très minces et quasiment bidimensionnels, ce qui limite fortement l'évacuation de la chaleur par les parois en contact avec l'air environnant.

Pour cerner aux mieux les différences thermiques existant entre le cas des cuboïdes de ruthénium et le ruthénium déposé en couche mince, nous avons effectué une analyse thermique simplifiée de l'oxydation du ruthénium en films minces dans le cas spécifique de la silice. Grâce au modèle présenté au chapitre II, nous pouvons décrire l'évolution transitoire de la température dans les conditions expérimentales suivantes. Lorsque le substrat utilisé est de la silice fondue, la formation d'une densité importante des nanostructures nécessite un temps de 2 h, un débit de 413 Nccm, un taux d'oxygène dans l'argon de 7,5 % et une distance buse-échantillon de l'ordre de 4,5 mm. En rappelant que le confinement de la micro-post-décharge est utilisé, on estime la température du plasma de l'ordre de 1600 K (nous avons également fait un calcul à 1200 K pour comparaison).

Les propriétés du ruthénium sont les mêmes qu'au chapitre II. Les propriétés de la silice ont été introduites. Nous avons modélisé une couche de ruthénium d'un micromètre d'épaisseur déposée sur un cylindre de silice de 1,4 cm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur. Tous les autres aspects du modèle (forme du flux de chaleur, conditions initiales, conditions aux limites, etc.) ont été conservés et ne sont pas décrits à nouveau ici. Dans cette approche simplifiée, nous négligeons le rôle de l'oxydation du ruthénium, l'apparition de porosité et l'effet d'évaporation dû à RuO_4 . Il s'agit surtout d'obtenir une estimation du profil de température à la surface de l'échantillon, notamment au début du procédé, lorsque les hypothèses précédentes sont valables.

Tableau V.1 : Propriétés de Ru et SiO₂ nécessaires pour simuler un transfert de chaleur dans les échantillons.

Propriétés	Relations	Référence
<i>Ruthénium (Ru)</i>		
C_p [J kg ⁻¹ K ⁻¹] (300-600 K)	$8,5674 \times 10^{-2} T + 212,05$	[5]
λ [W m ⁻¹ K ⁻¹] (300-600 K)	$1,1875 \times 10^{-17} T^6 - 9,9702 \times 10^{-14} T^5 +$ $3,2798 \times 10^{-10} T^4 - 5,3616 \times 10^{-7} T^3 + 4,6121 \times 10^{-4}$ $T^2 - 2,2162 \times 10^{-1} T + 154,68$	[6]
ρ [kg m ⁻³]	12450	
<i>Dioxyde de silicium (SiO₂)</i>		
C_p [J kg ⁻¹ K ⁻¹] (300-1000 K)	$931,7229 + 2,56258 \times 10^{-1} T - 2,402425 \times 10^7 / T^2$	[7]
λ [W m ⁻¹ K ⁻¹] (300-500 K)	$1,96947 - \{261951,7998 / (1 + \exp((T +$ $3178,46501) / 268,83446))\}$	[7]
ρ [kg m ⁻³]	8940	

On observe figure V.2 l'évolution radiale du profil stationnaire de température à la surface de l'échantillon pour des températures de plasma de 1200 K et 1600 K. Il apparaît que la température du centre de l'échantillon est effectivement proche de 900 K lorsque l'on considère une température de plasma de 1600 K.

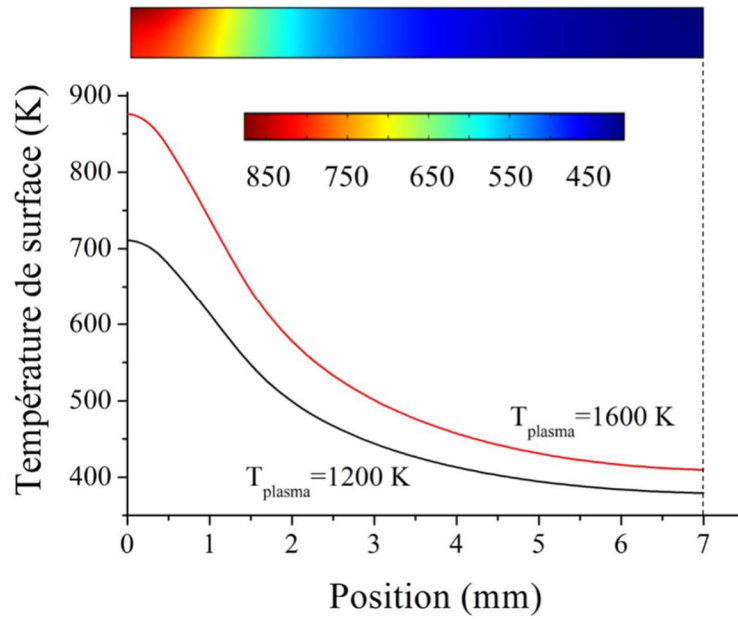


Figure V.2 : Evolution radiale de la température stationnaire pour 2 températures de plasma différentes. Une cartographie thermique de l'échantillon (7 mm de rayon et 0,5 mm d'épaisseur) est également fournie.

Il apparaît également que l'état stationnaire est atteint en quelques dizaines de secondes (figure V.3). Ceci justifie donc complètement le choix des hypothèses fortes effectuées précédemment.

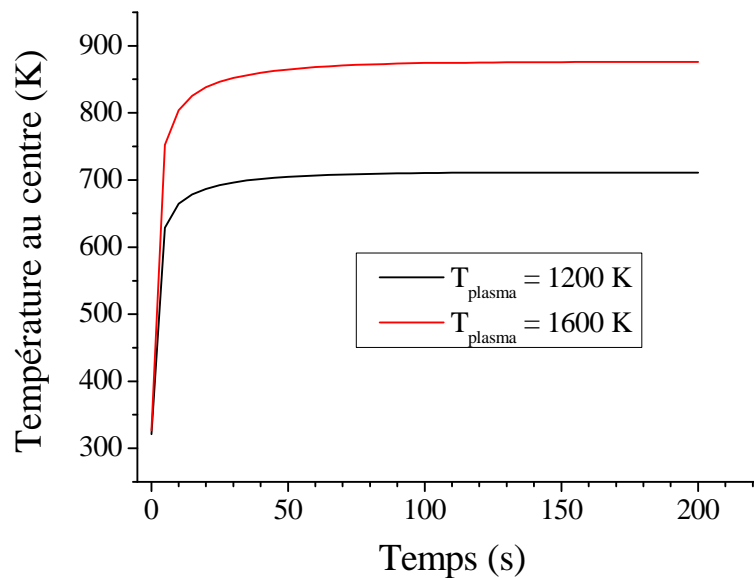


Figure V.3 : Evolution au cours du temps de la température au centre de l'échantillon pour 2 températures de plasma différentes.

Néanmoins, expérimentalement, on observe que la zone d'évaporation dont la limite de température correspond à 900 K, progresse (figure V.4). Cette évolution peut être approximée grossièrement par une fonction en racine carrée du temps, ce qui conforte l'idée d'une limitation par un processus de diffusion, à savoir la formation de lacunes. Le diamètre évaporé passe de 1,2 mm pour un temps de 30 min à 4,7 mm pour un temps de traitement de 8 h. La variation enregistrée signifie donc que la température d'oxydation croît avec le temps de traitement.

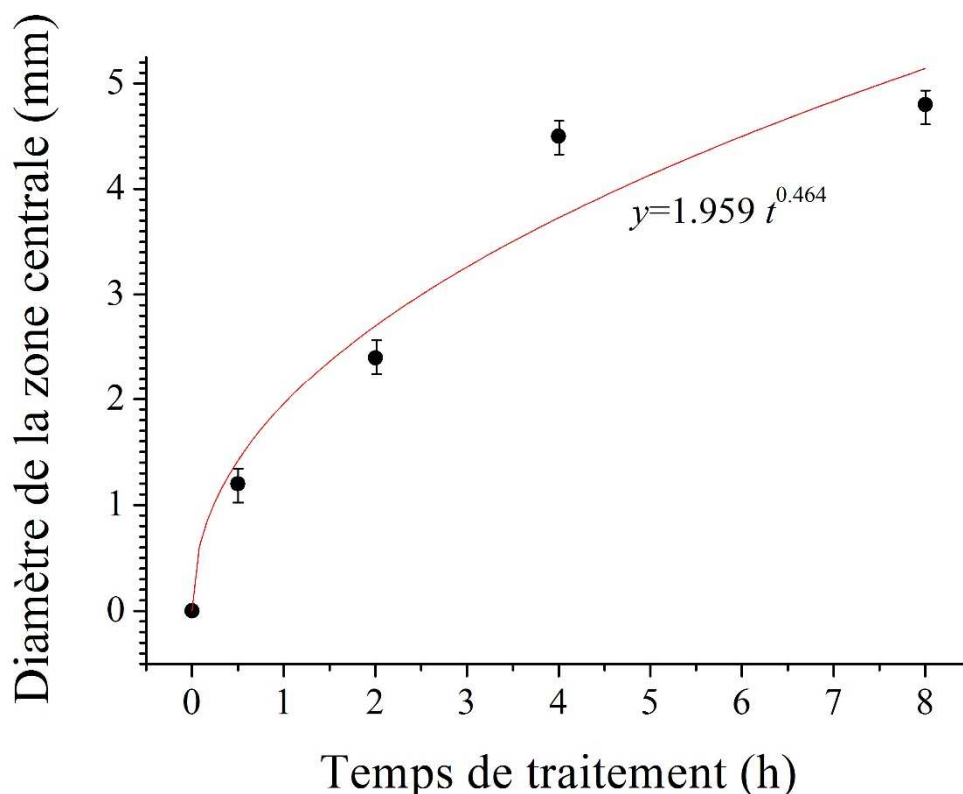


Figure V.4 : Evolution du diamètre de la zone d'évaporation pendant l'oxydation en fonction du temps de traitement. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O₂. Distance buse-substrat : 4,5 mm.

Par rapport au modèle proposé, il existe donc un phénomène qui contribue à augmenter la température de surface et ce, sur des temps caractéristiques de l'ordre de l'heure. Nous avons montré que la présence de l'oxyde formé était négligeable sur les transferts thermiques [7] notamment du fait que la conductivité thermique de RuO₂ est sensiblement égale à celle de Ru (104 contre 117 W m⁻¹ K⁻¹ à 300 K). Le phénomène recherché est donc plus probablement lié au développement de la porosité Kirkendall en sous couche qui supprime progressivement des ponts thermiques et limite le transfert de chaleur. On observe figure V.4 que la zone d'évaporation est d'environ 700 μm de rayon après une heure de

traitement dans les conditions optimales sur substrat de silice fondue. Nous avons donc cherché à estimer quel changement de conductivité pourrait conduire à avoir une telle transition. Pour cela, la conductivité du ruthénium a été multipliée par un coefficient $\alpha < 1$. La transition a été obtenue à 700 μm du centre pour $\alpha \sim 0,57$ (figure V.5), soit une diminution de la conductivité d'environ 43%, ce qui est tout-à-fait plausible.

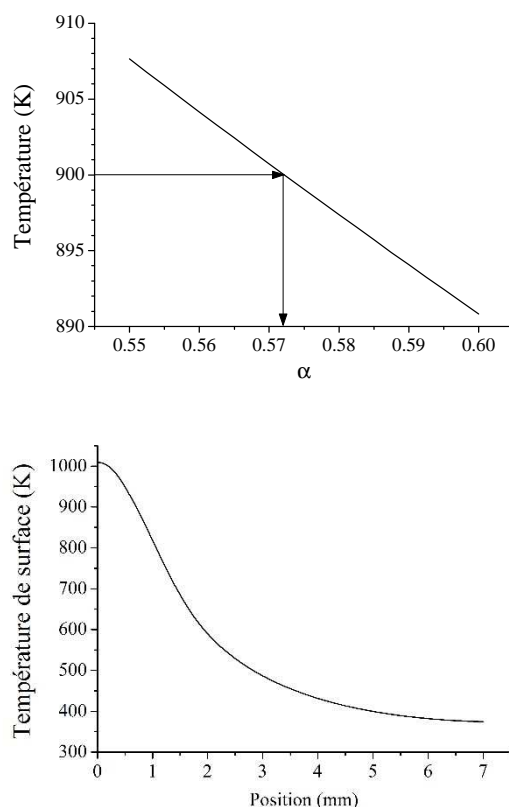


Figure V.5 : a) Calcul de la température à 700 μm du centre de l'échantillon lorsque la conductivité du ruthénium est modifiée par un coefficient α inférieur à 1. b) Profil de température associé au cas $\alpha=0.57$

La variation de conductivité thermique serait donc associée à une modification de la porosité de la couche. Comme on le voit figure V.6, l'évolution de la porosité même après 2 heures de traitement n'est pas flagrante, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas du ruthénium massif. La raison de ce phénomène réside dans la nature déjà très poreuse des films minces obtenus par PVD dont on rappelle ici qu'ils sont constitués d'un empilement de sous-couches de densité variable obtenues par modulation de la pression totale (cf paragraphe II.3). On observe pourtant assez clairement figure V.6 que l'épaisseur de la couche sous les nanofils est pratiquement la même que celle non traitée. Le volume de matière constituant les nanofils ayant comme origine la couche sous-jacente, il y a donc nécessairement

augmentation de la porosité. L'explication précédente semble donc être cohérente avec ce que l'on observe figure V.6.

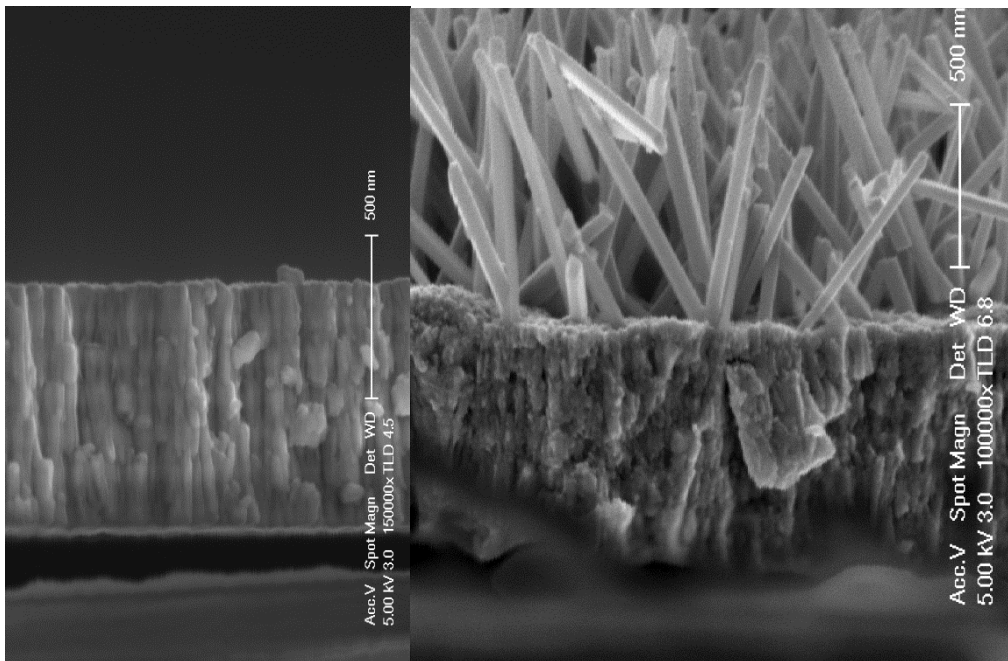


Figure V.6 : Section transverse d'un échantillon non traité (à gauche) et d'un échantillon traité 2 heures à droite.

En conclusion, la thermique de la couche évolue sur des temps de l'ordre de l'heure du fait de l'apparition de porosités Kirkendall. Le flux thermique diminue d'environ 40% et conduit à une augmentation de la température d'extrême surface. Le profil théorique indique alors que la température maximale atteinte par la surface dans ce cas est proche de 1000 K (figure V.5).

V.3. Etude paramétrique

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'étudier le comportement de couches minces de ruthénium déposées par pulvérisation magnétron selon la méthodologie décrite au chapitre 2. Nous avons choisi de travailler avec des couches de l'ordre de 1 μm d'épaisseur déposées sur silice fondue et sur silicium monocristallin et orienté (100). Les substrats sont des parallélépipèdes de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2 \times 500 \mu\text{m}$.

Les couches minces de ruthénium ont été traitées à différents temps [30 à 480 min] avec des débits d'écoulement gazeux de 413 et 825 Nccm. Nous avons travaillé avec un mélange gazeux : $\text{Ar-x}\% \text{O}_2$ où $x \in [2,5-20 \text{ vol.}\%]$. Le diamètre de l'orifice de sortie de la post-décharge a été maintenu égal à 600 μm . L'influence de la distance buse-échantillon, ainsi que l'influence de la nature du substrat ont été étudiées. Dans ce chapitre, nous montrerons, par une étude paramétrique, que les conditions optimales pour obtenir des nanostructures sont

celles décrites précédemment pour le modèle thermique, à savoir un substrat en silice fondue, un temps de 2 h, un débit de 413 Nccm, un taux d'oxygène dans l'argon de 7,5 % et une distance buse-échantillon supérieure ou égale à 4,5 mm. En revanche, lorsque le silicium est utilisé comme substrat, la croissance de nanostructures est favorisée par un taux d'oxygène supérieur ou égal à 15% et un débit de 825 Nccm. Il est important de noter que lorsque le substrat n'est pas indiqué, il s'agit par défaut de la silice fondue.

V.3.1. Evolution radiale de la morphologie des nanostructures obtenues sur la silice fondue.

L'observation radiale par MEB des nanostructures élaborées à partir des couches minces de ruthénium déposées sur la silice fondue puis traitées par oxydation post-décharge pendant 2 h à un débit gazeux total de 413 Nccm, à un taux d'oxygène de 7,5 % et à une distance buse-échantillon de 4,5 mm est représentée figure V.7. La surface est balayée du centre du traitement (*i.e.* du centre de la zone d'évaporation) vers l'extérieur (par exemple « +2500 μm » signifie que l'on s'est déplacé de 2500 μm selon un rayon dont l'origine est le centre du traitement). Les vues de dessus laissent apparaître deux types de morphologies distinctes : des agrégats de microcristaux à environ 2,1 mm du centre de traitement (figure V.7a) et des nanofils qui s'étendent entre environ 2,4 et 6,2 mm (figures V.7(b-d ; h-k) et V.7(f-g ; l-o)). Une coupe transversale révèle que les microcristaux (figure V.7e) présentent une longueur maximale de 2 μm et leur hauteur moyenne varie de 500 à 600 nm. Ces objets seront présentés plus en détail ultérieurement. Une observation minutieuse effectuée sur cette vue de côté nous permet de remarquer que la couche mince de ruthénium en dessous de laquelle se forment les nano-cristaux n'évolue pas significativement en épaisseur par rapport à la couche non oxydée. Cette constance en épaisseur résulte vraisemblablement d'une modification des densités des sous-couches lors de leur transformation progressive en oxydes. Cet aspect sera abordé plus en détail dans la partie relative à l'analyse des couches par SIMS (paragraphe V.4.2). Lorsqu'on se déplace radialement de 2,1 mm à 2,4 mm, on assiste à un début de formation de nanofils (figures V.7b et V.7f). Au-delà de 2,9 mm, les nanofils présentent des longueurs et des densités importantes. Leurs longueurs varient typiquement entre 500 nm et 1,7 μm environ et leurs diamètres varient vers le bord de l'échantillon mais cependant restent compris entre 20 et 120 nm. Comme nous l'avons observé précédemment dans le cas des agrégats de microcristaux, une vue en coupe des nanofils (figures V.7g et V.7(l-m)) ne montre pas d'augmentation significative de l'épaisseur de la couche mince de

ruthénium. Ce phénomène s'explique comme précédemment par la présence de sous-couches de densité variable.

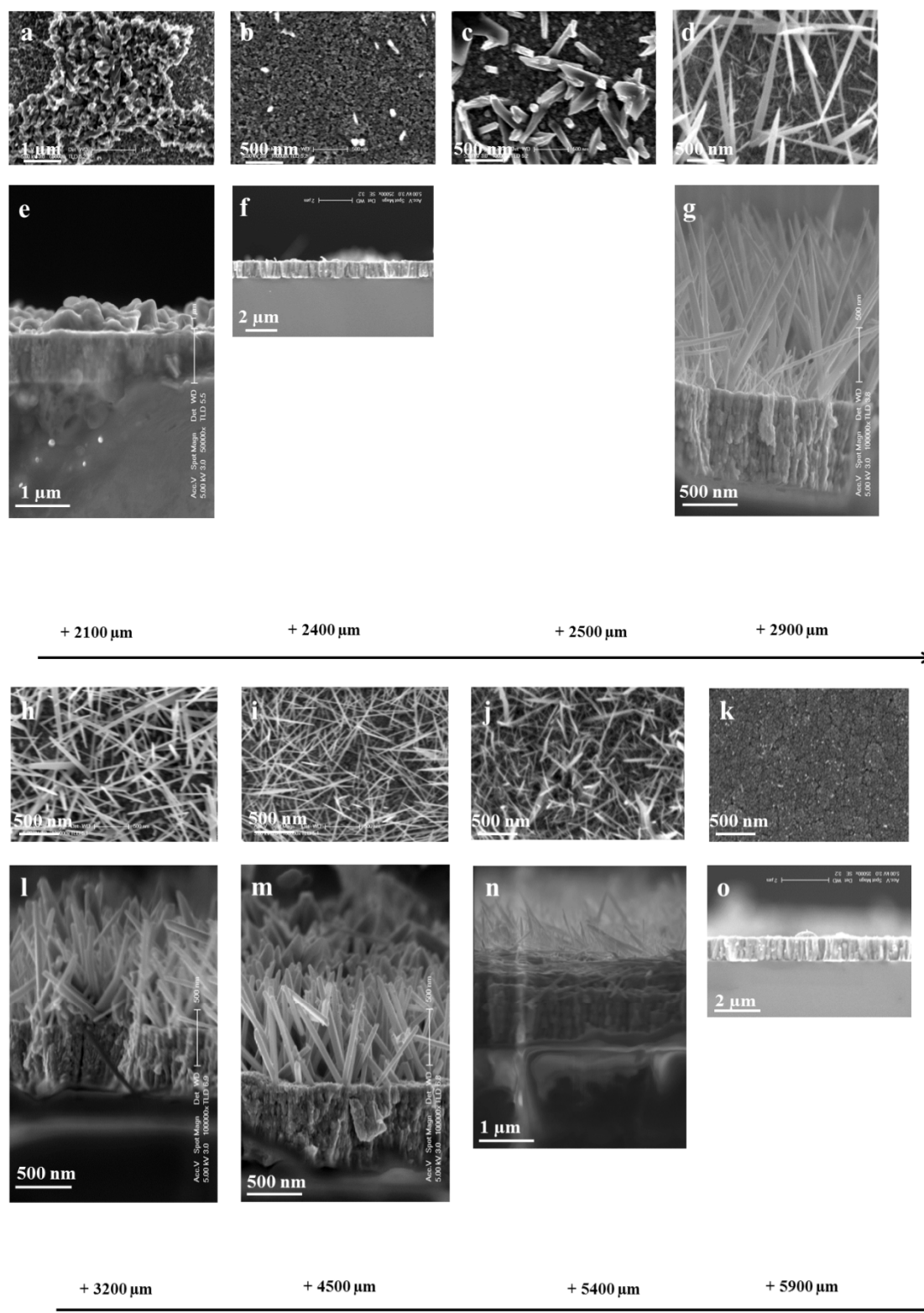


Figure V.7 : Vues de dessus et en coupe d'images MEB des nanostructures d'oxyde de ruthénium en fonction de la distance radiale. (a)-(e) Centre + 2,1 mm. (b)-(f) Centre + 2,4 mm. (c) Centre + 2,5 mm. (d)-(g) Centre + 2,9 mm. (h)-(l) Centre + 3,2 mm. (i)-(m) Centre +

4,5 mm. (j)-(n) Centre + 5,4 mm. (k)-(o) Centre + 5,9 mm. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O₂. Distance buse-substrat : 4,5 mm. Temps de traitement : 2h.

Au-delà de 5,9 mm, la morphologie de la surface est proche de celle de la couche mince de ruthénium déposée. Nous remarquons cependant de petites taches blanches (figure V.7k) qui sont des nanofils aux premiers stades de leur croissance. La vue en coupe montre une structure colonnaire (figure V.7o) parfaitement conforme à celle d'une couche non oxydée.

Les évolutions radiales de la longueur, du diamètre et de la densité surfacique des nanofils sont représentées figure V.8. La longueur moyenne des nanofils augmente pour des distances radiales comprises entre 2,5 et 2,9 mm pour atteindre leur taille maximale (environ 1650 nm). Cette longueur décroît sur environ [100 µm-200 µm] et est de 1300 nm. Entre 3,1 mm et 4,5 mm, la taille de nanofils décroît progressivement jusqu'à une valeur de 800 nm-850 nm avant une diminution rapide en s'éloignant du centre. Le diamètre moyen des nanofils est maximal (environ 120 nm) près de la zone de transition microcristaux - nanofils. À 3,2 mm du centre de traitement, le diamètre moyen est d'environ 90 nm et il atteint une valeur d'environ 50 nm à 5,4 mm du centre de traitement. Entre 2,5 mm et 3,7 mm, la densité surfacique des nanofils augmente et atteint $44 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Entre environ 3,7 et 5,4 mm du centre de traitement, la densité surfacique des nanofils est maximale ($52 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$), puis elle chute brusquement pour atteindre une valeur d'environ $26 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ autour de 5,9 mm. Cette forte évolution de la densité est clairement visible sur les figures V.7h, V.7i et V.7j. Elle confirme le rôle important des gradients induits par le traitement en micro-post-décharge. En effet, il ressort clairement que la densité maximale des nanofils n'est pas liée à leur géométrie, contrairement à leur longueur et diamètre qui semblent évoluer de manière similaire. Des évolutions qualitativement proches ont été observées dans les travaux de Jiang *et al.* [8], de Kumar *et al.* [9] et plus récemment d'Altaweel *et al.* [10] qui ont utilisé le même dispositif de micro-post-décharge (décrit au chapitre 2) pour l'élaboration des nanofils d'oxyde de cuivre.

Il apparaît donc de manière singulière que le traitement de films minces, contrairement à celui d'échantillons massifs comme cela a été présenté au chapitre 3, permet la formation de nano-objets de manière non localisée cette fois.

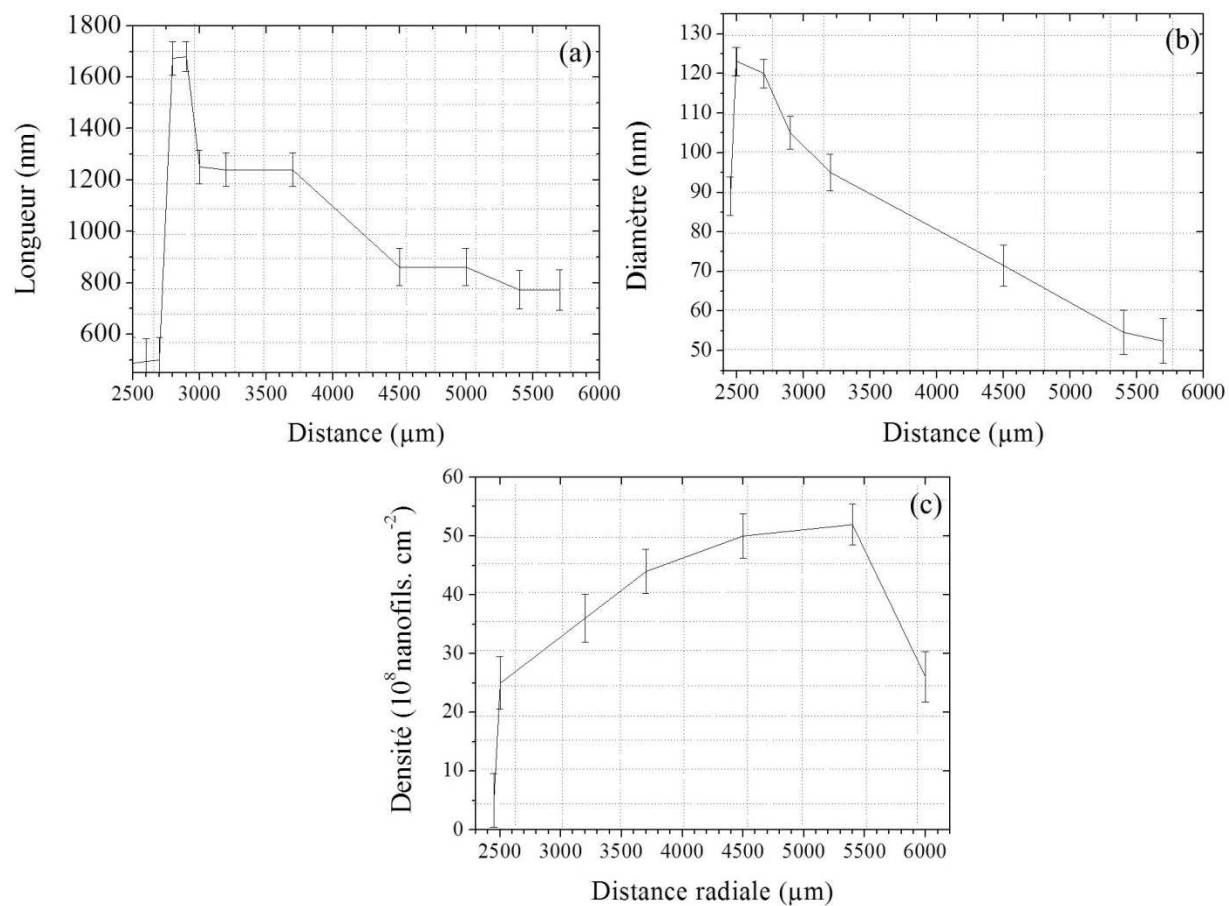


Figure V.8 : Evolutions de la longueur moyenne (a), du diamètre moyen (b) et de la densité surfacique (c) des nanofils en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O₂. Distance buse-substrat : 4,5 mm. Temps de traitement : 2h.

Cet aspect important est illustré sur la figure V.9

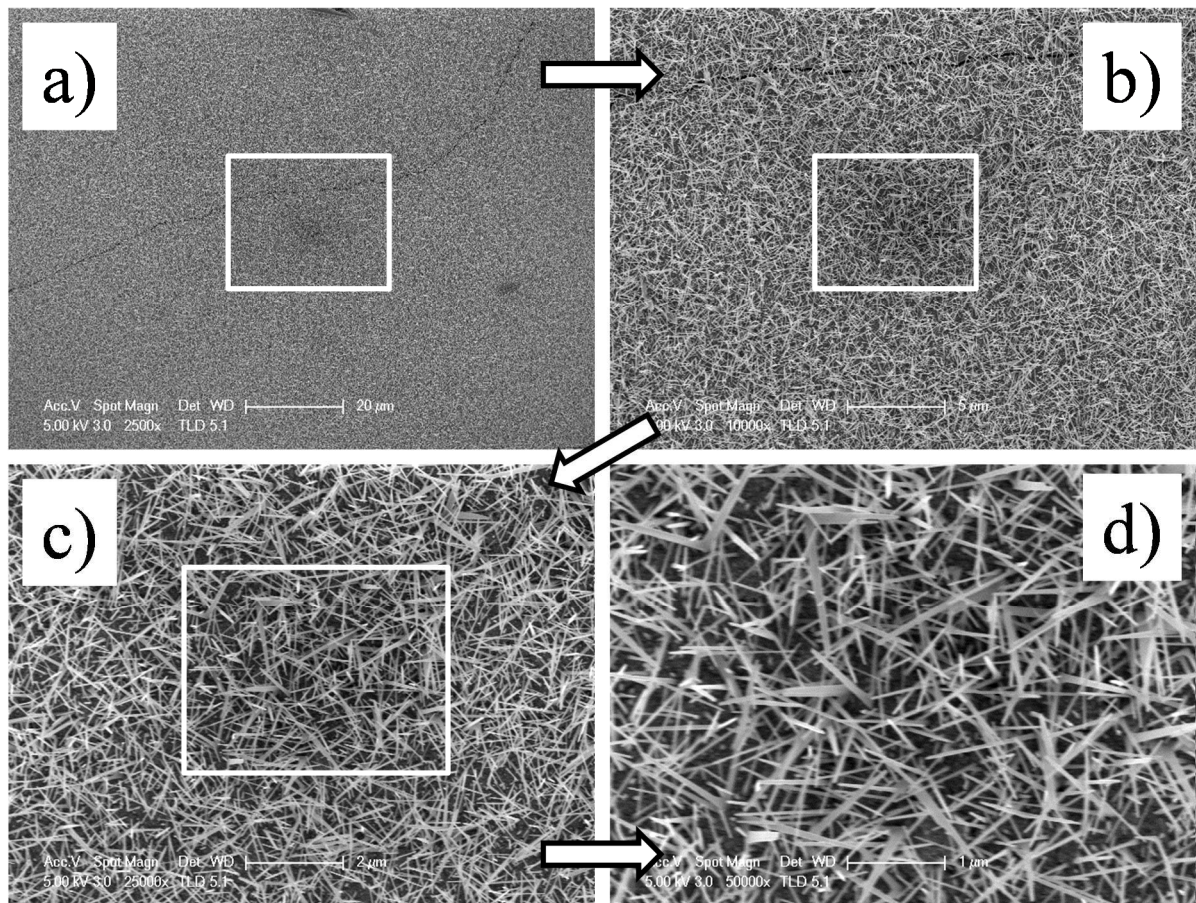


Figure V.9 : Illustration de la production non-localisée de nanofils de RuO_2 . Les photos de a) à d) constituent des agrandissements successifs visualisés par les cadres blancs. On vérifie sur la figure a) que les nanofils couvrent uniformément une surface de l'ordre de $10000 \mu\text{m}^2$. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5% O_2 . Distance buse-substrat : 4,5 mm. Temps de traitement : 2h.

V.3.2. Influence du temps de traitement

La vitesse d'oxydation peut varier avec le temps de traitement car la couche d'oxyde, qui agit comme une barrière de diffusion, devient plus épaisse. Elle est donc susceptible de réduire, au fur et à mesure de sa croissance, la diffusion des ions ruthénium vers l'extérieur. Ainsi, la vitesse de réaction entre les espèces oxydantes disponibles à la surface et le ruthénium pourrait baisser au cours du temps. Cette variation de vitesse pourrait alors modifier la morphologie des nanostructures élaborées. Nous avons donc conduit des traitements d'oxydation de 30 minutes pour comparer les morphologies des nano-objets à celles obtenues après 2h. Les morphologies caractéristiques obtenues en fonction du temps de traitement sont représentées figure V.10.

Lorsque le temps de traitement est de 30 min, des microcristaux localisés sont obtenus entre 1 mm et 2,2 mm et des nanofils à leurs premiers stades de croissance apparaissent à 3,8 mm du centre de traitement. En augmentant le temps de traitement à 3 puis 4 heures, nous obtenons également des microcristaux mais à environ 2,0 mm puis 2,3 mm respectivement. Contrairement aux temps de traitements courts, *i.e.* inférieurs à 2h, aucun nanofil n'est observé. On a plutôt une structure recouverte de nanoplots d'une taille moyenne de 85 nm.

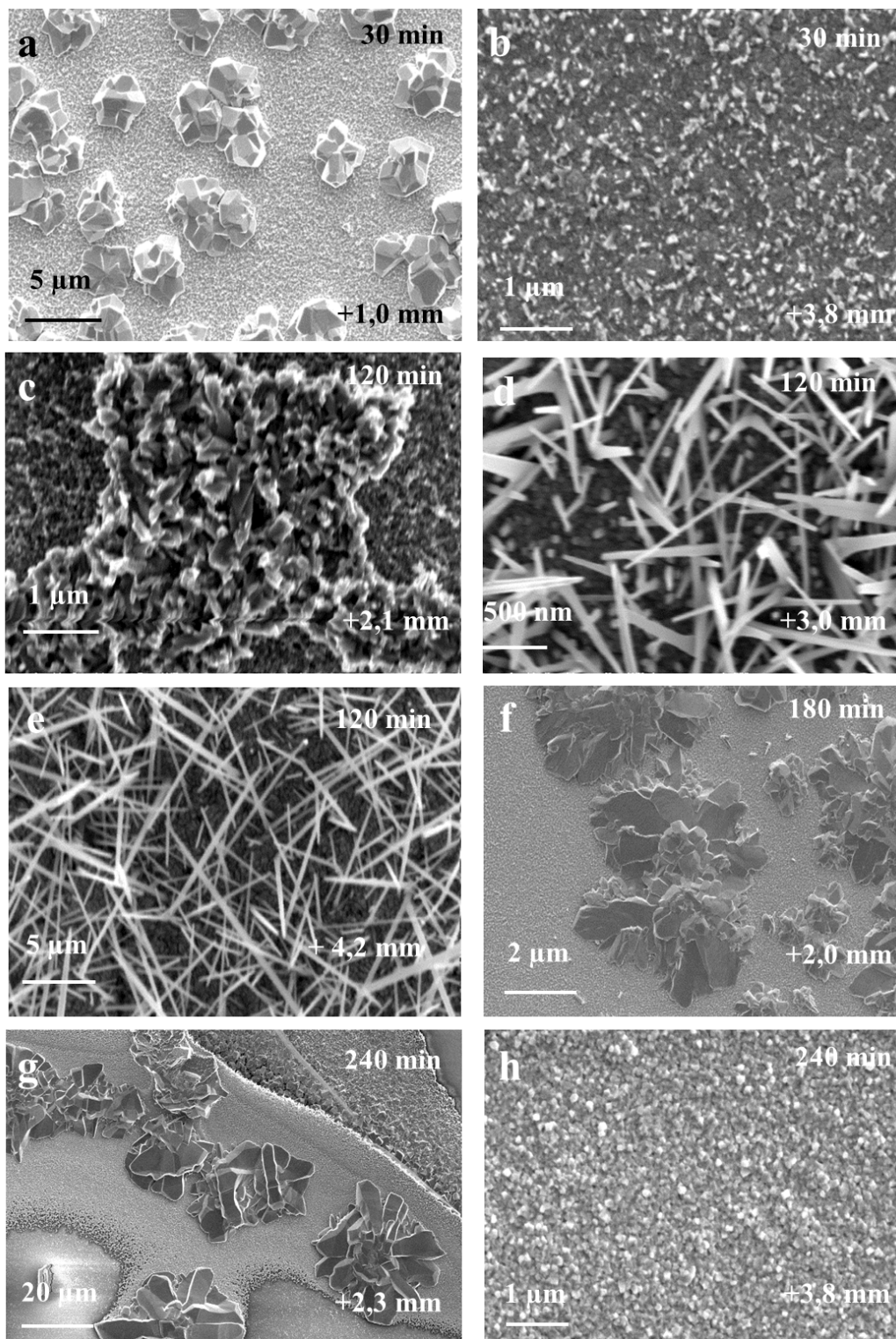


Figure V.10 : Evolution des morphologies de surface en fonction du temps de traitement des échantillons (microcristaux (a, c, f et g), nanofils(b, d et e) et nanoplates (h)) et images MEB correspondant pour des traitements de 30 min : (a) Centre + 1mm et (b) Centre + 3,8 mm, de 120 min : (c) Centre + 2,1 mm, (d) Centre + 3,0 mm et (e) Centre + 4,2 mm, de 180 min : (f) Centre + 2,0 mm et de 240 min : (g) Centre + 2,3 mm et (h) Centre + 3,8 mm. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O₂. Distance buse-substrat : 4,5 mm.

La figure V.11 résume les domaines de prédominance de chacune des morphologies ci-dessus en fonction du temps de traitement et de la position radiale. De cette figure, nous pouvons remarquer qu'un temps de traitement de 120 min permet de former majoritairement des nanofils. Les microcristaux obtenus après 3 h sont présents à environ 2,0 mm du centre de traitement et s'étendent sur 500 μm .

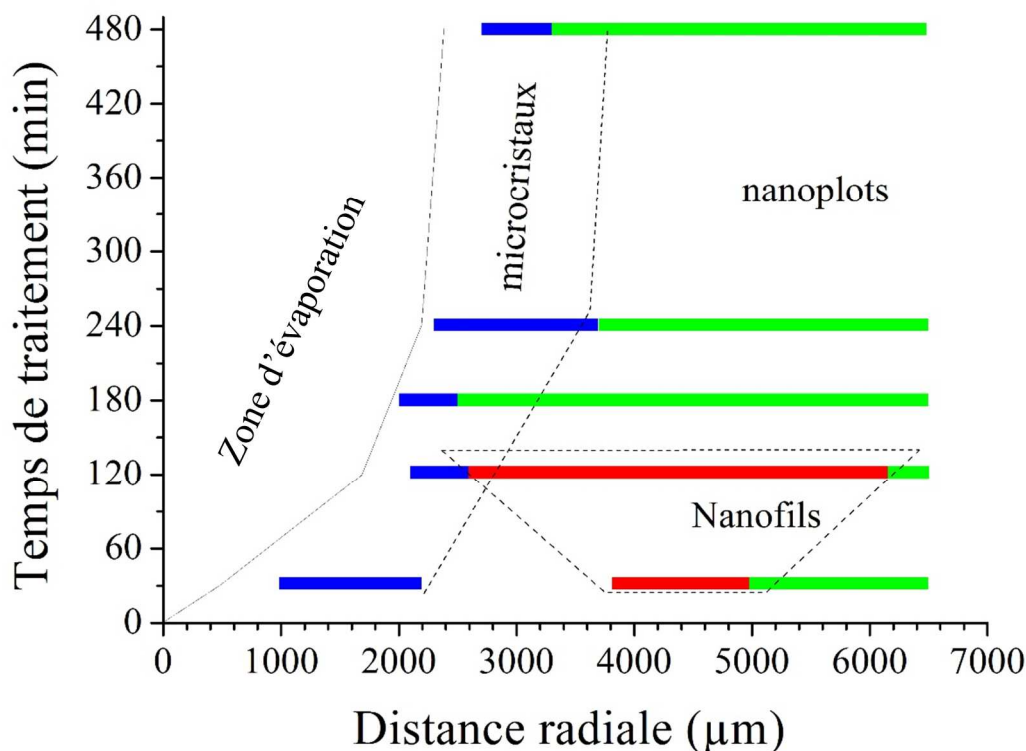


Figure V.11 : Domaines de prédominance des trois morphologies observées en fonction du temps de traitement et de la position radiale. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O₂. Distance buse-substrat : 4,5 mm.

Il est à noter qu'après 4 h, les microcristaux sont localisés sur une ceinture qui apparaît clairement à l'interface entre le centre de traitement soumis à l'évaporation et le reste de l'échantillon (figure V.12). Aucun nanofil n'est observé dans ces conditions. Tout se passe comme si la formation des microcristaux à l'extérieur de la ceinture était compensée par leur évaporation à l'intérieur due à la formation de RuO₄. On observe très clairement la variation de leur taille figure V.12b.

En conclusion, nous pouvons donc dire qu'il existe un temps d'oxydation optimal pour qu'il y ait une forte croissance de nanofils. En deçà et au-delà de ce temps, la formation et la croissance sous forme de microcristaux devient plus favorable.

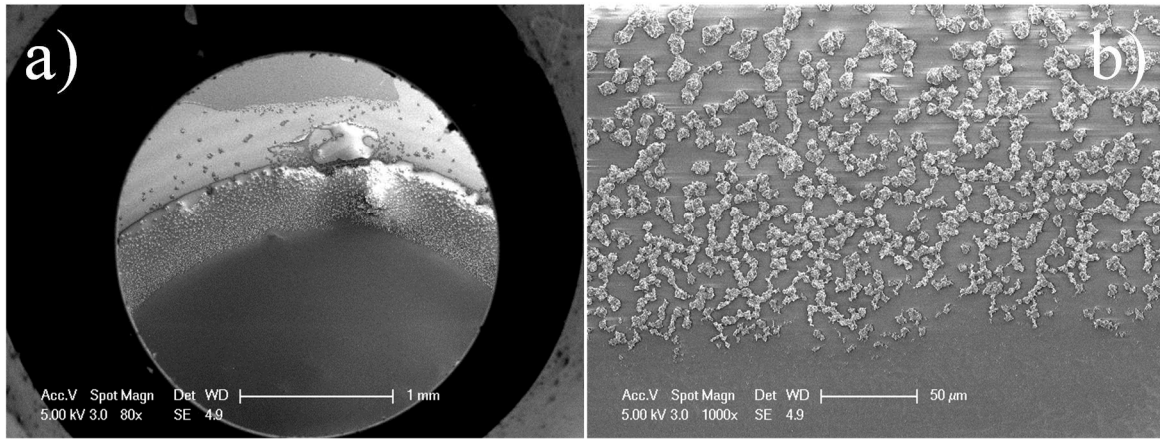


Figure V.12 : (a) mise en évidence d'une ceinture de microcristaux présents à la limite de la zone centrale après des temps de traitements suffisamment longs (4h sur cet exemple). (b) Zoom sur la ceinture de microcristaux mettant en évidence leur variation de taille. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O₂. Distance buse-substrat : 4,5 mm.

La micrographie MEB de la figure V.13 montre des microcristaux poussant au milieu des nanofils. Cette coexistence a lieu essentiellement aux interfaces entre les domaines de développement des nanostructures qui ne se transforment donc pas de l'une à l'autre. La taille de ces zones mixtes est difficile à évaluer en raison du masquage d'une nanostructure par une autre.

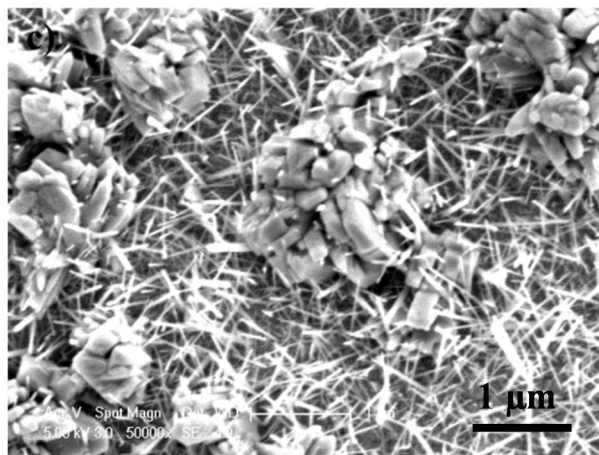


Figure V.13 : Exemples de microcristaux se développant au milieu des structures 1D.

Rappelons que pour 2h, des nanofils que l'on observe à environ 2,4 mm du centre de traitement croissent à une température de l'ordre de 550 K (voir figure V.5b). Par conséquent, l'absence de nanofils entre 4 et 5 mm par exemple pour des temps de traitement $t \geq 3h$ s'expliquerait par leur enfouissement dû à la formation rapide d'une couche d'oxyde favorisée par l'augmentation de la température.

V.3.3. Influence de la teneur en oxygène

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence du taux d'oxygène dans le mélange gazeux. À titre de rappel, ce paramètre modifie à la fois la teneur en oxygène atomique en post-décharge et la température de traitement. G. Arnoult [11] s'est intéressé à la variation de la température de la post-décharge avec la teneur en oxygène. Il a constaté que pour un diamètre de sortie des gaz de 400 μm , un débit total de 400 Nccm et une puissance de 70 W, la température croît de manière logarithmique de 1100 K pour une teneur en oxygène de 8%, à 1900 K pour une teneur en oxygène de 50%. Ainsi, l'augmentation de la teneur en oxygène permet d'accroître la température.

Pour une teneur en oxygène égale à 5%, la morphologie de surface correspond à une structure très fine présentant une forte porosité (figure V.14a). Lorsque la teneur en oxygène augmente à 15 %, on obtient d'une part des microcristaux et d'autre part des nanofils avec des longueurs faibles comparées à celles obtenues avec une teneur de 7,5 % (longueur de l'ordre du micromètre dans ce cas). Les microcristaux s'étendent sur 500 μm à partir de 2,6 mm du centre, à 15% puis diminuent progressivement de taille au-delà de 3,1 mm et jusqu'à 3,6 mm. Les nanofils quant à eux ne sont observés qu'à partir d'environ 5 mm et s'étendent jusqu'au bord de l'échantillon situé à environ 6,5 mm du centre de traitement. Enfin, les nanoplots observés à 7,5% d' O_2 sont les mêmes que ceux présentés figure V.10h.

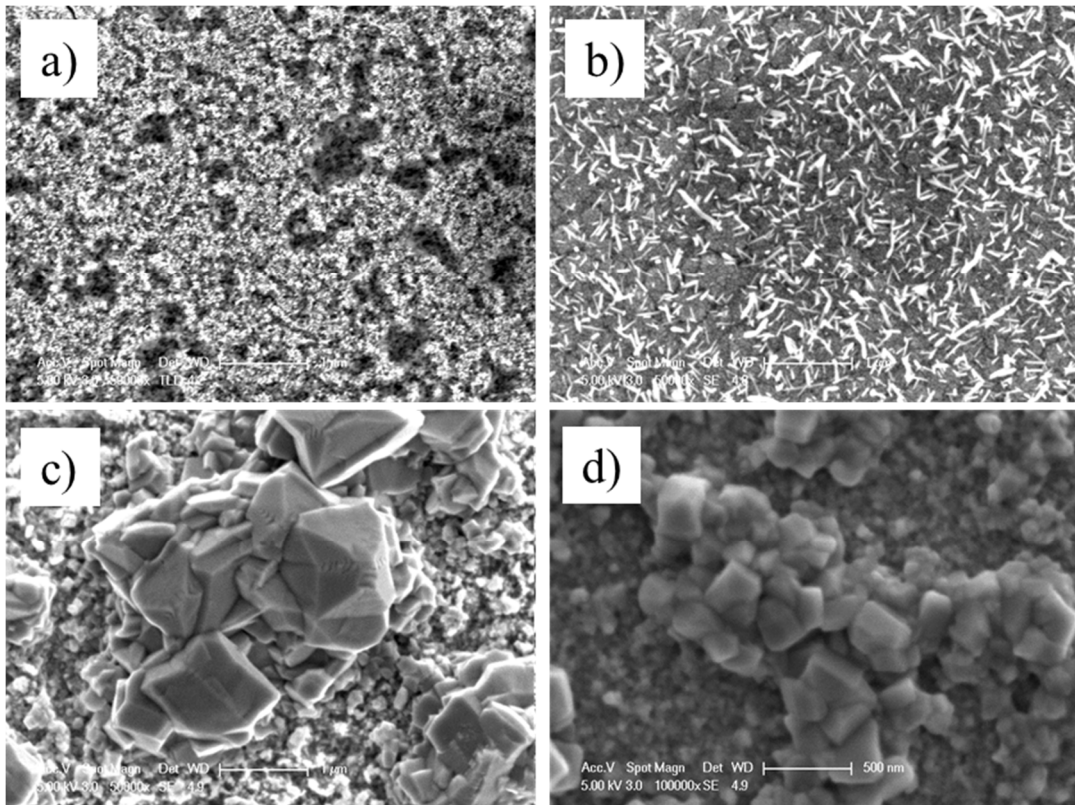


Figure V.14 : Evolution des morphologies de surface en fonction de la teneur en oxygène et de la position radiale sur les échantillons. (a) structures fines présentant une forte porosité obtenues à 1 mm du centre pour 5% d'O₂. (b) Nanofils obtenus à 4,7 mm du centre pour 15% d'O₂. (c) Microcristaux obtenus à 2,3 mm du centre pour 15% d'O₂. d) Microcristaux obtenus à 3,5 mm du centre pour 15% d'O₂. Débit : 413 Nccm. Distance buse-substrat : 4,5 mm. Temps de traitement : 2h.

Les domaines de prédominance des morphologies en fonction du pourcentage d'oxygène et de la position radiale sont représentés figure V.15.

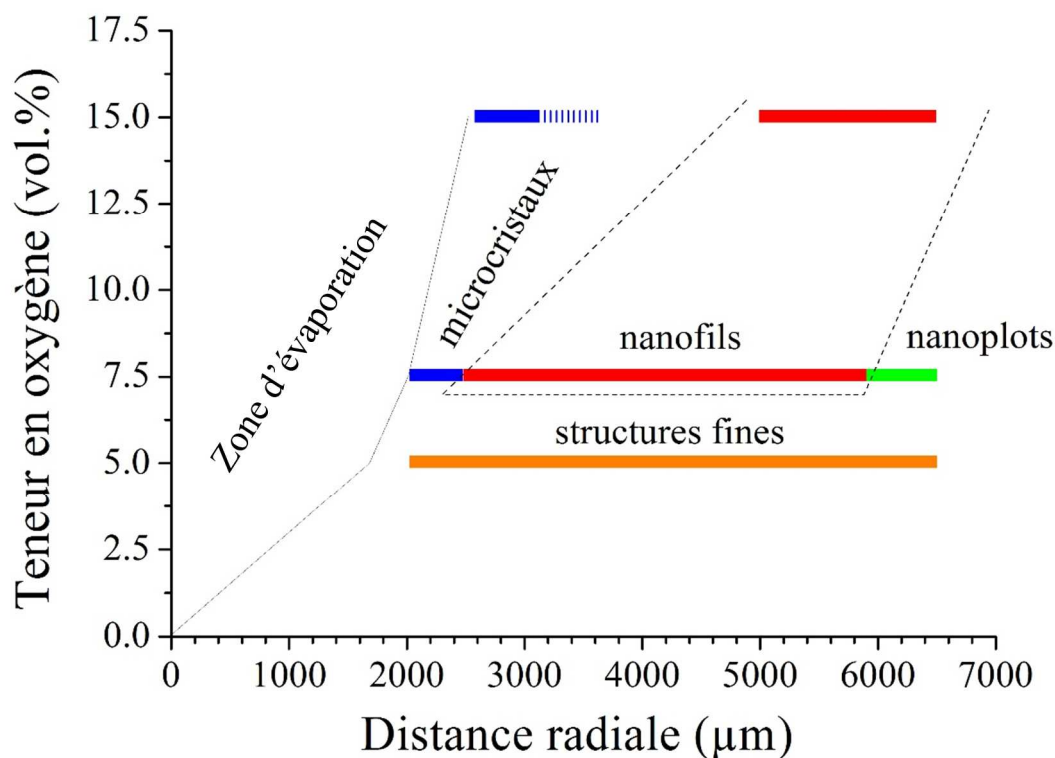


Figure V.15 : Evolution des morphologies observées en fonction de la teneur en oxygène et de la position radiale sur les échantillons. Débit : 413 Nccm. Distance buse-substrat : 4,5 mm. Temps de traitement : 2h.

Une augmentation de la température est observée lorsque la teneur en oxygène augmente. En effet, les diamètres des zones d'évaporation augmentent lorsque la teneur d'oxygène augmente selon l'évolution fournie figure V.15. Ceci signifie donc bien que la température de surface augmente avec la teneur en oxygène dans les conditions étudiées. Au chapitre 3, sur du ruthénium massif, la température diminuait d'environ 40 K lorsque la teneur en oxygène du mélange gazeux augmentait de 2,5 à 10 %, le débit total étant de 825 Nccm, le diamètre de sortie des gaz de 600 μm et la puissance de 100 W. La différence majeure ici qui explique que l'on ait une élévation plutôt qu'une diminution de la température provient de la formation non localisée des nanostructures. Leur densité est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des objets non isolés formés sur du ruthénium massif. De plus, l'épaisseur du réservoir en ruthénium est au moins de trois ordres de grandeur plus élevée. Par conséquent, le développement d'une porosité Kirkendall est non seulement plus fort dans le cas des couches minces, mais affecte un volume beaucoup plus petit. Comme ce mécanisme

est à l'origine de l'élévation de température observée, il est normal que le comportement thermique des deux types de substrats considérés soit très différent.

V.3.4. Influence de la distance buse-échantillon

Dans un troisième temps, nous nous sommes intéressés à l'effet de la distance qui sépare l'échantillon de l'orifice de sortie des gaz pendant l'oxydation. Les morphologies obtenues pour différentes distances (4,5 ; 6 et 7,5 mm) sont reportées figure V.16. De l'observation des micrographies MEB, on constate que des microcristaux s'apparentant davantage à des amas de gros nanofils et des nanofils de densité faible apparaissent autour de 2,1 mm pour un écart buse-échantillon égal à 6 mm. La densité et la taille de ces nanofils augmentent et deviennent plus importantes à environ 2,9 mm du centre de traitement comme dans le cas de la distance buse-échantillon de 4,5 mm. En revanche à 2,1 mm lorsque la distance buse-échantillon est de 7,5 mm, seuls des nanofils sont formés mais avec une distribution de tailles bimodale. À titre de rappel, à la même distance radiale (2,1 mm) et pour une distance buse-échantillon de 4,5 mm, on obtient plutôt des microcristaux présentant généralement une sous-structure. L'écart de morphologies observé pour chaque distance buse-échantillon à environ 2,1 mm du centre de traitement peut être lié aux gradients thermiques et à la concentration en oxygène atomique plus importante lorsque la distance buse-échantillon est réduite. De plus, on assiste à une décroissance du diamètre évaporé qui chute de 2,45 mm pour un écart buse-échantillon de 4,5 mm à 1,95 mm pour un écart de 7,5 mm. Cette chute implique que la température de la post-décharge est moins importante lorsqu'on s'éloigne de la buse. Ce résultat est en accord avec celui de G. Arnoult [11] qui, dans ses travaux de thèse a montré que pour une taille de trou de 600 μm , un débit de 550 Nccm et une puissance de 100 W par exemple, la température de la micro-post-décharge diminue progressivement de la sortie des gaz vers l'extrémité de la micro-post-décharge. Elle passe de 1680 K à environ 1450 K. Cette chute va entraîner celle de la température de surface qui va également baisser. Elle sera donc inférieure à la valeur d'environ 600 K obtenue pour une distance buse-échantillon de 4,5 mm à 2,1 mm du centre de traitement (figure V.2 et figure V.5b). Il est important de se rappeler comme évoqué (§ V.3.1) qu'une température de surface moins élevée favorise le développement des nanofils jusqu'à une température seuil en dessous de laquelle cet effet s'inverse. C'est cette diminution de température qui explique donc la présence des nanofils à 2,1 mm du centre de traitement pour des distances buse-échantillon supérieures à 4,5 mm.

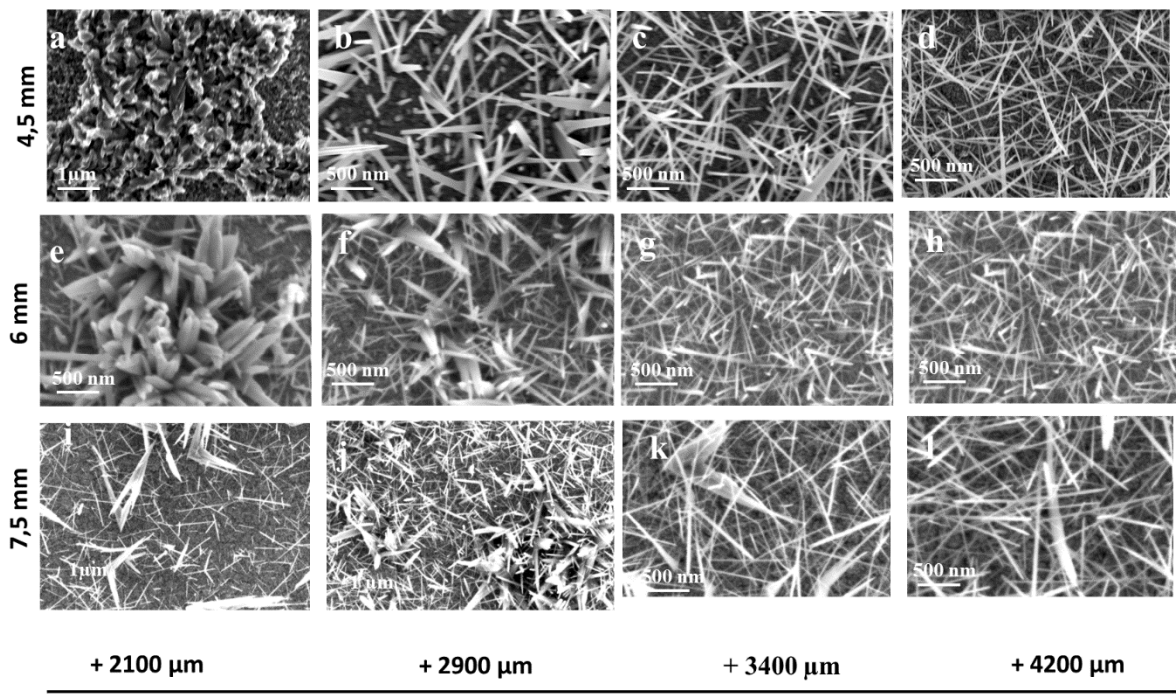


Figure V.16 : Evolution des morphologies de surface en fonction de la distance buse-échantillon et de la position radiale sur les échantillons. Débit : 413 Nccm. Mélange Ar-7,5%O₂. Temps de traitement : 2h.

V.3.5. Influence du débit du mélange gazeux

L'augmentation du débit du mélange gazeux agit également de manière complexe sur la température de la micro-post-décharge. G. Arnoult [11] a montré que pour une taille de trou de 600 μm, avec une concentration en oxygène constante (Ar-20 vol. % O₂) et une puissance injectée de 70 W, l'augmentation du débit total laisse apparaître trois domaines de température (voir figure II.4 du chapitre 2). À débit inférieur ou égal à 500 Nccm, la température du gaz est de l'ordre de 1700 K. Cette température augmentera jusqu'à environ 2000 K pour des débits gazeux compris entre 500 Nccm et 900 Nccm. Lorsque le débit augmente et tend vers 1250 Nccm, la température diminue brusquement jusque 1200 K. Cette diminution de température apparaît en mode turbulent due à un brassage entre la micro-post-décharge et l'atmosphère environnante. En effet, les turbulences vont permettre aux gaz chauds de la post-décharge et aux gaz froids de l'atmosphère de se mélanger, faisant chuter la température.

Dans nos conditions expérimentales, à savoir : une buse de 600 μm de diamètre, une concentration en oxygène constante (Ar-7,5 vol. % O₂), une puissance de 100 W et des débits respectifs de 413 Nccm et 825 Nccm, on peut donc s'attendre à être dans la partie croissante

de la courbe donnant l'évolution de la température de la micro-post-décharge en fonction du débit. Pour des débits de 413 Nccm et 825 Nccm, les diamètres des zones évaporées après oxydation sont respectivement de 2,45 mm et 3,18 mm. Ceci implique donc que la température d'oxydation pour un débit de 825 Nccm est plus importante. Ainsi en faisant varier uniquement le débit du mélange gazeux (825 Nccm) et en conservant tous les autres paramètres constants ($t = 2$ h, $[O_2] = 7,5$ vol.%, $d = 4,5$ mm, $P = 100$ W), l'évolution radiale des morphologies obtenues après traitement par la micro-post-décharge doit correspondre à une augmentation de température. Elle est représentée figure V.17.

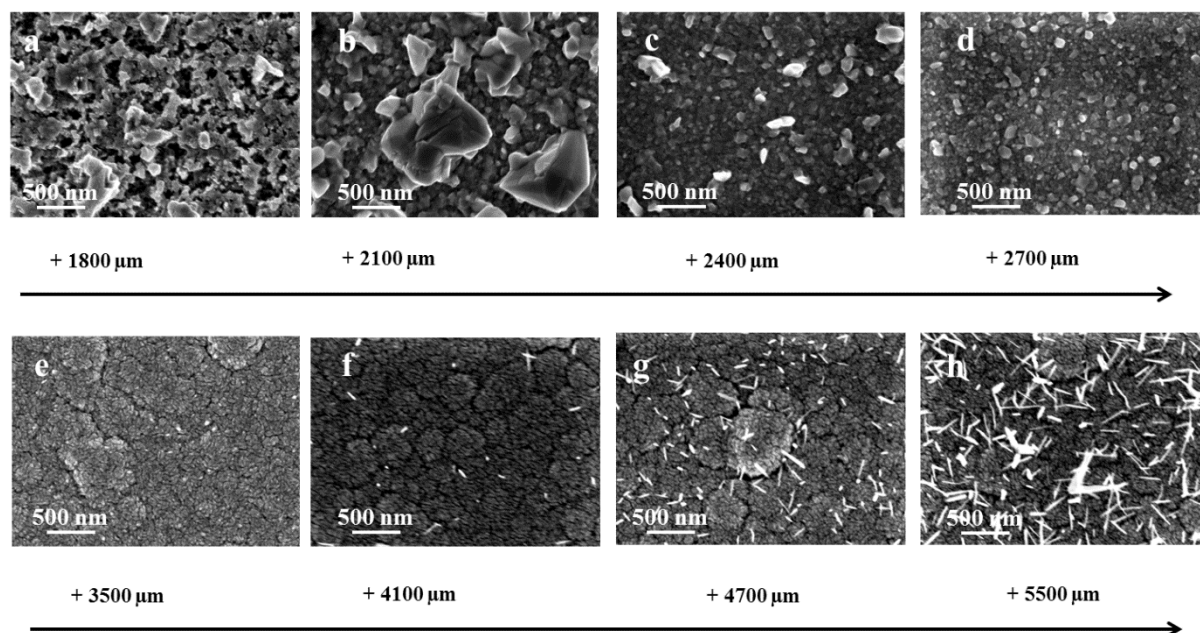


Figure V.17 : Images MEB des nanostructures d'oxyde de ruthénium en fonction de la distance radiale pour un débit de 825 Nccm. $t = 2$ h. Mélange Ar-7,5%O₂. Distance buse-substrat : 4,5 mm.

Sur la figure ci-dessus, nous distinguons entre 1,8 et 2,1 mm une zone contenant des microcristaux (figure V.17a et 17b). Entre 2,4 et 2,7 mm, nous remarquons une diminution en taille de ces structures comme cela a été déjà observé à 15% d'O₂ (figure V.15). À environ 4,1 mm, nous assistons à la formation des premiers nanofils qui s'étendent jusqu'au bord de l'échantillon (figure V.17 (f–h)).

Si nous conservons le débit constant (825 Nccm) et que nous observons l'état de la surface après 30 min de traitement, nous obtenons uniquement des microcristaux (figure V.18). En revanche, pour des temps plus longs (8 h), nous obtenons en plus des microcristaux, des nanofils comparables à ceux obtenus pendant un traitement de 2 h.

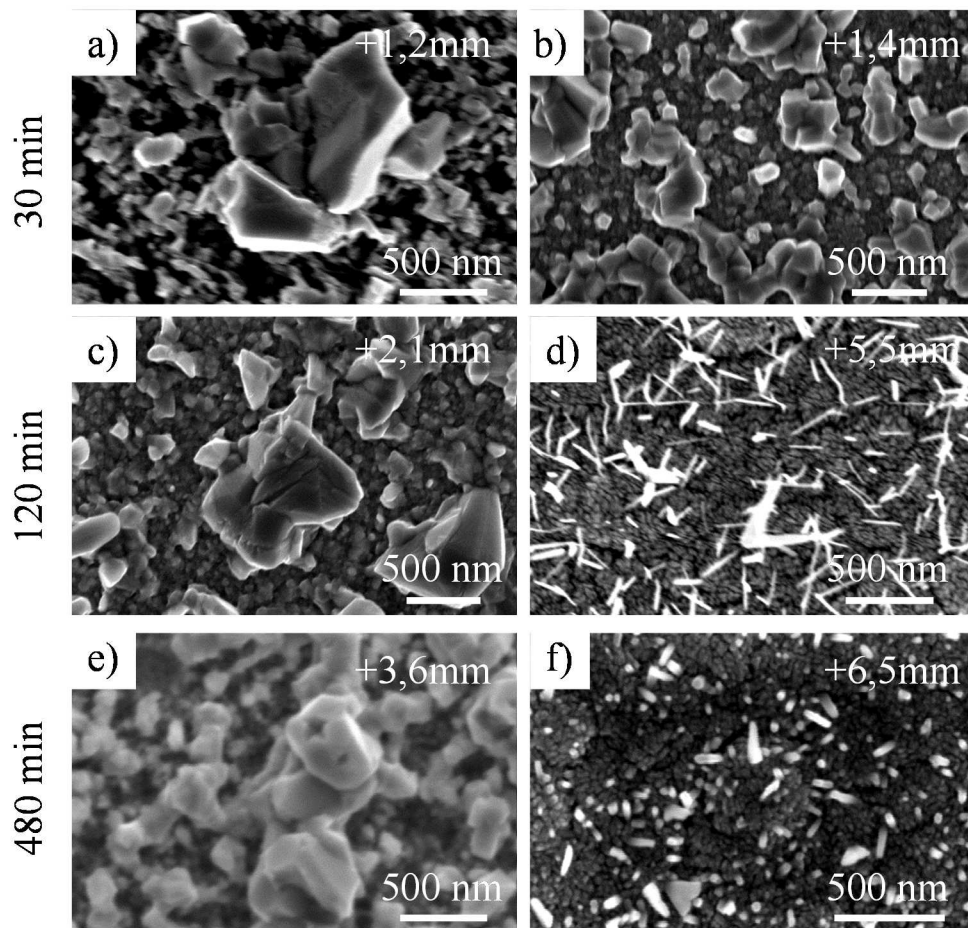


Figure V.18 : Evolution des morphologies de surface en fonction du temps de traitement et de la position radiale sur les échantillons. Débit : 825 Nccm. Mélange Ar-7,5%O₂. Distance buse-substrat : 4,5 mm.

La figure V.19 représente le domaine de prédominance des différentes morphologies en fonction de la distance radiale. Sur cette figure, nous remarquons que le domaine de formation des microcristaux s'ouvre vers l'extérieur, comparativement à ce que l'on observe figure V.11, ce qui est dû à l'élévation de température.

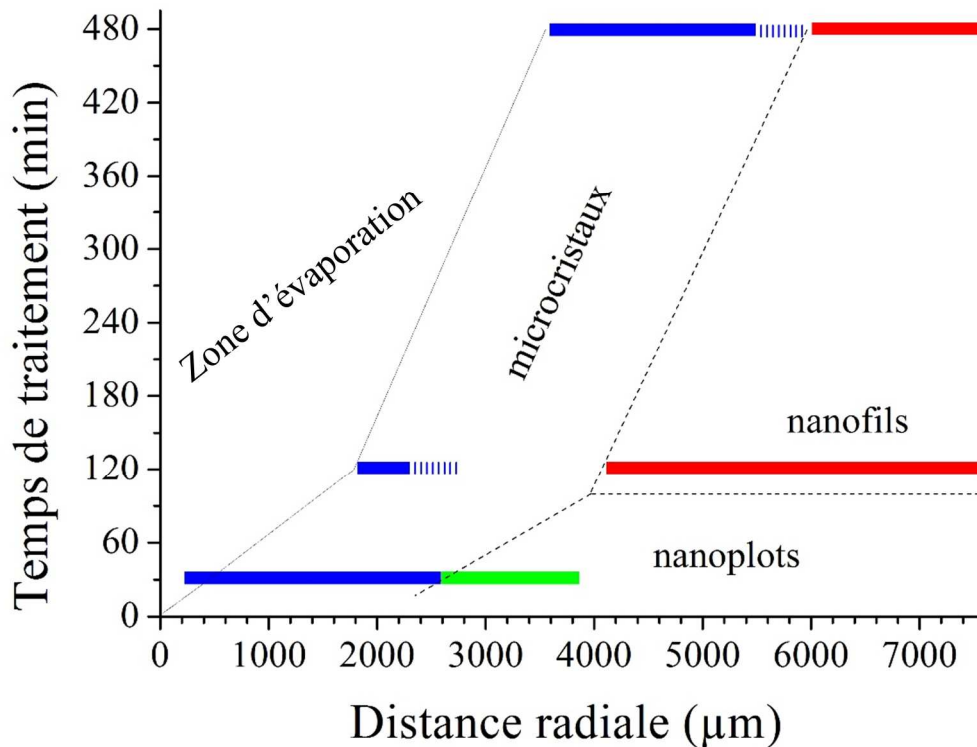


Figure V.19 : Evolution des morphologies de surface en fonction du temps de traitement et de la position radiale sur les échantillons. Débit : 825 Nccm. Mélange Ar-7,5%O₂. Distance buse-substrat : 4,5 mm.

En résumé, dans cette courte partie où nous avons étudié l'influence du débit sur la croissance des nanostructures d'oxyde de ruthénium, nous pouvons retenir que la croissance des nanofils de densité importante à partir des couches minces déposées sur la silice fondue nécessite de faibles débits gazeux (ici 413 Nccm). Ce paramètre étant fortement lié à la température, on peut conclure que plus la température de la post-décharge est élevée, plus les nanofils se forment à l'extérieur. Nous allons voir à présent l'influence du débit total lorsque la silice fondue est remplacée par le silicium.

V.3.6. Influence du substrat

Les couches minces déposées sur le silicium ont été traitées entre 30 min et 8 h avec des teneurs en oxygène variant de 7,5 à 20 % du mélange gazeux. Les débits gazeux ont été fixés à 413 et 825 Nccm. Mais il s'avère qu'à faible débit (ici 413 Nccm), seuls des nanocristaux sont observés même après 8 h de traitement comme le montre la figure V.20.

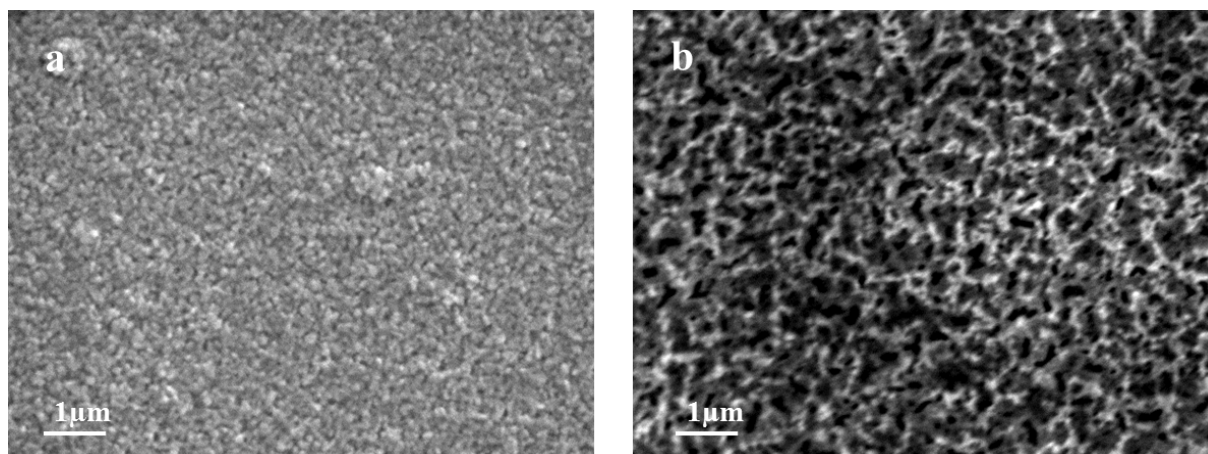


Figure V.20 : morphologie de surface des couches minces de ruthénium déposées sur silicium puis oxydée par la micro-post-décharge à faible débit (413 Nccm). (a) après 2 heures de traitement et (b) après 8 heures de traitement. La teneur en oxygène est égale à 7,5%.

En revanche, lorsque la teneur en oxygène est supérieure ou égale à 15 % et le débit du mélange gazeux égal à 825 Nccm, on assiste à la formation de nanostructures dont les morphologies varient en fonction du temps de traitement. La figure V.21 donne l'évolution, en fonction de la distance radiale (du centre de traitement vers le bord de l'échantillon) et du temps de traitement, des différentes nanostructures formées pour une teneur en oxygène égale à 20 vol.%. Il faut donc « décaler » les conditions expérimentales vers des traitements plus chauds, en comparaison des résultats obtenus sur de la silice fondue. L'absence de nanostructures sur les couches minces de ruthénium déposées sur silicium puis traitées à faible débit par la micro-post-décharge, peut s'expliquer par les différences importantes de conductivité thermique entre Si ($148 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et SiO_2 ($1,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Par ailleurs, la silice fondue a un coefficient de dilatation thermique très faible ($0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ contre $2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le silicium) comparé à celui du ruthénium ($6,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Il est donc possible de générer des contraintes plus importantes dans le film de Ru sur SiO_2 (comparé à Ru sur Si) lors de l'augmentation de température due au traitement, ce qui peut également avoir un rôle clé dans le mécanisme de croissance des nanostructures.

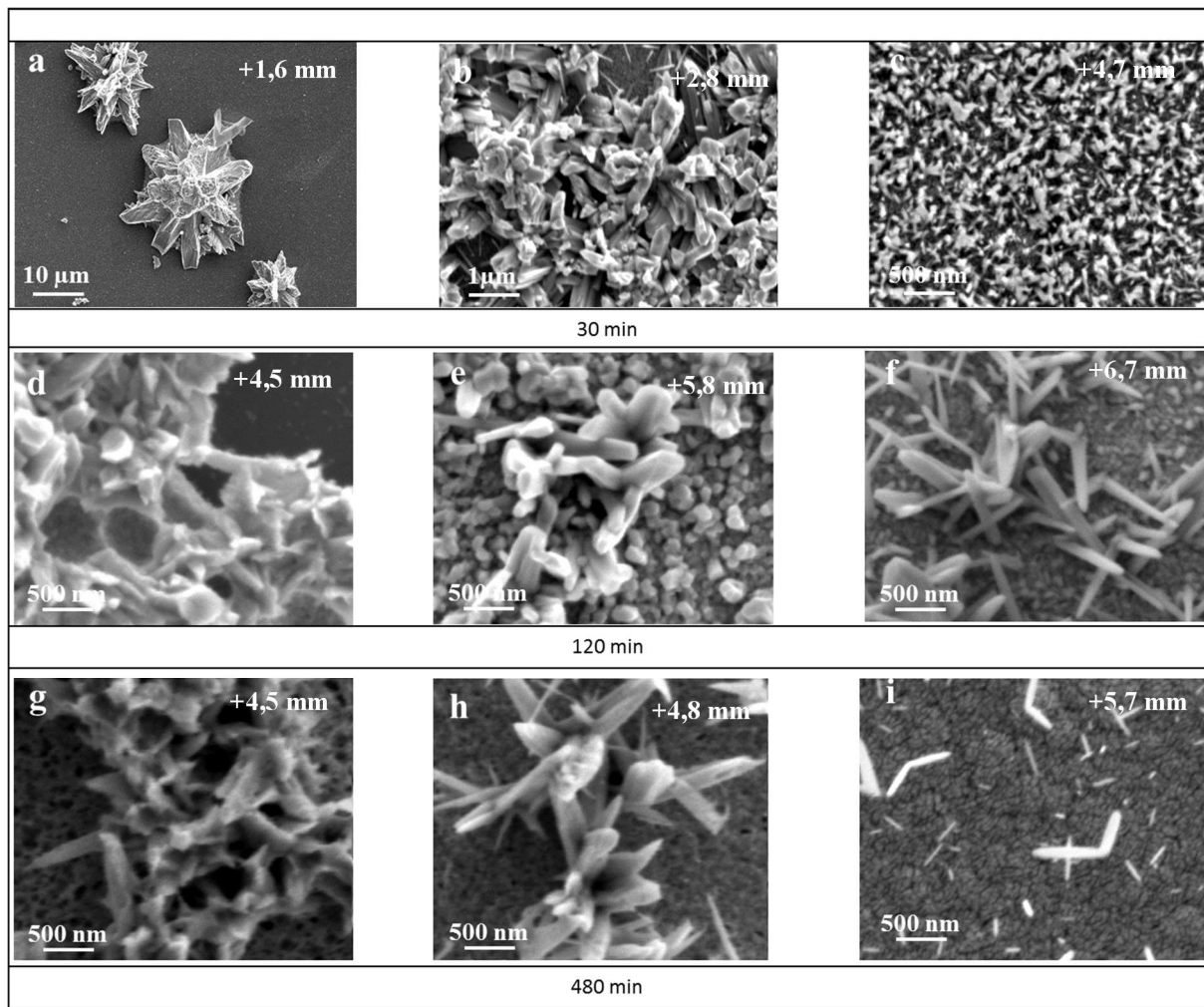


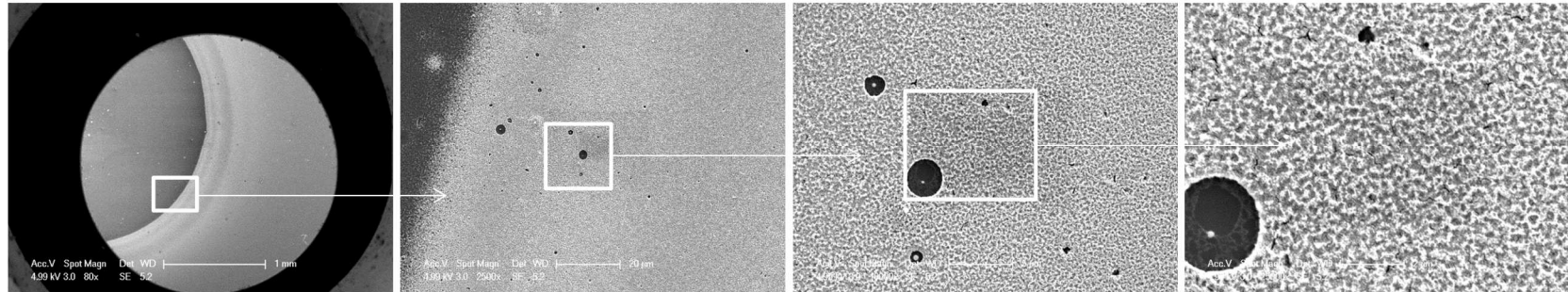
Figure V.21 : Formation de microcristaux et de nanofils sur un substrat de silicium revêtu d' $1 \mu\text{m}$ de ruthénium et oxydé en micro-post-décharge pendant différents temps de traitement. 30 min : (a). Centre + 1,6 mm, (b). Centre + 2,8 mm et (c). Centre + 4,7 mm ; 120 min : (d). Centre + 4,5 mm, (e). Centre + 5,8 mm et (f). Centre + 6,7 mm ; 480 min : (g). Centre + 4,5 mm, (h). Centre + 4,8 mm et (i). Centre + 5,7 mm. Conditions expérimentales : Ar-20% O_2 , $D = 825 \text{ Nccm}$.

D'après ce qui précède, nous remarquons que les paramètres opératoires essentiels à l'élaboration de nanofils présentant une densité optimale sont : le substrat (la silice fondue), le débit du mélange gazeux (413 Nccm), le pourcentage d'oxygène dans le mélange (7,5 %), la distance buse-échantillon (supérieure ou égale à 4,5 mm – nous conserverons $d = 4,5 \text{ mm}$ pour pouvoir comparer les résultats obtenus à ceux des chapitres précédents –) et le temps de traitement (2 h). La suite de nos expérimentations se fera dans ces conditions.

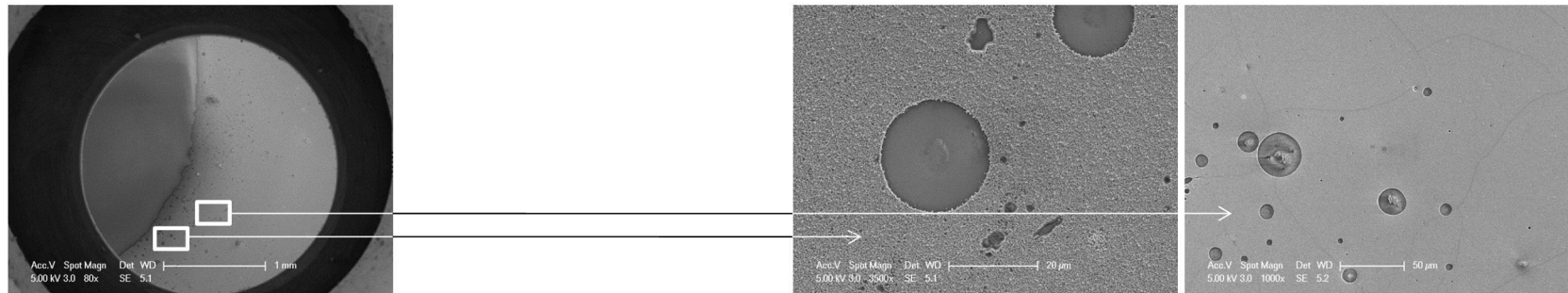
V.3.7. Etude de la transition zone d'évaporation - zone à microstructures

Un point important à traiter avant de passer à la caractérisation des nanostructures obtenues est la question de la transition entre la zone d'évaporation et la zone où apparaissent les premières microstructures. Nous présentons figure V.22 plusieurs zones de transition obtenues dans des conditions différentes. Dans chaque cas, nous observons une rupture brusque entre la zone d'évaporation et la zone extérieure matérialisée par un cercle intérieur assez net. Au-delà, apparaît une zone de transition de quelques centaines de nanomètres qui contient des gradients de microcristaux et des zones parfaitement circulaires au centre desquelles se trouve le plus souvent un microcristal. On observe ici un phénomène similaire à celui conduisant à la formation d'un cercle concentrique autour de l'apparition d'un micro-oursin de nanofils dans le cas du ruthénium massif. Dans les conditions présentes, la température est trop élevée pour permettre la formation de nanofils. Néanmoins, la présence de cercle laisse penser que la thermique autour de ce défaut pourrait être légèrement différente de celle de la surface autour. La diffusion du ruthénium vers l'extérieur et la formation d'une porosité sous-jacente pourrait induire un échauffement localisé à l'origine de l'évaporation, autour de ce point, de la couche d'oxyde et de la formation des cercles observés.

Silicium – D = 825 Nccm – 20%O₂ – 2h – d = 7,5 mm



Silice fondue – D = 825 Nccm – 7,5%O₂ – 8h – d = 4,5 mm



Silice fondue – D = 413 Nccm – 7,5%O₂ – 4h – d = 4,5 mm

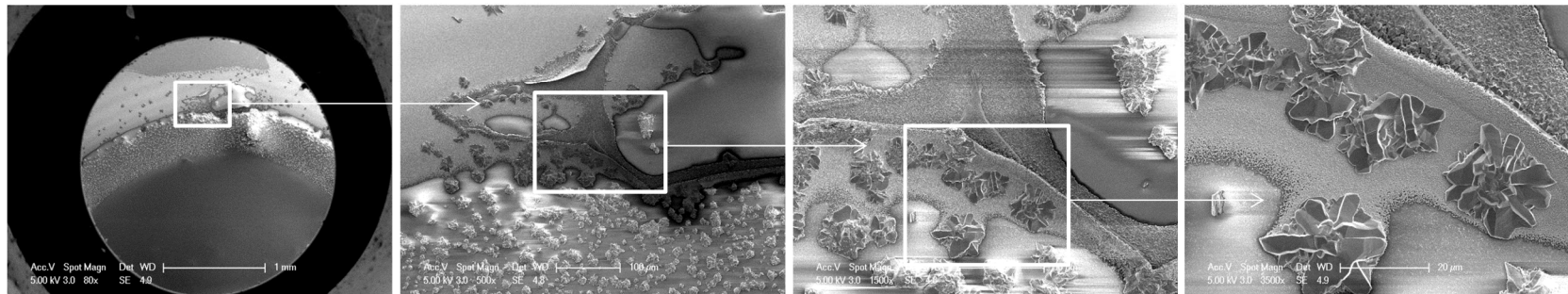


Figure V.22 : Exemples de zone de transition pour différentes conditions et différents substrats.

V.4. Composition et évolution structurale

V.4.1. Diffraction des rayons X

La figure V.23 montre le diagramme de diffraction des rayons X d'un film de ruthénium après oxydation en micro-post-décharge à différentes distances radiales du centre de traitement. Ces courbes ont été obtenues avec le diffractomètre Bruker D8 Discover, avec une incidence rasante de 5° . Pour effectuer des analyses localisées, un collimateur de petit diamètre ($300\ \mu\text{m}$) est utilisé pour limiter le diamètre du faisceau incident. En partant de l'extérieur de l'échantillon, et en allant vers le centre, on constate les faits suivants. À $5,5\ \text{mm}$ du centre, les pics de diffraction (10.1) et (10.0) du ruthénium sont clairement observés. Seul le pic (101) du dioxyde de ruthénium (phase quadratique) est observé. Lorsqu'on est à $4,5\ \text{mm}$ du centre de traitement, on observe que l'intensité du pic de $\text{RuO}_2(101)$ augmente progressivement. On note également la présence d'un pic supplémentaire à $2\theta = 64,29^\circ$ correspondant au $\text{RuO}_2(211)$. L'échantillon est plus oxydé et le rapport entre les volumes d'oxyde et de métal sondés dans la poire d'interaction entre les rayons X et le composite augmente. À $3,5\ \text{mm}$ du centre de traitement, le pic de $\text{RuO}_2(101)$ a pratiquement la même intensité que celle du pic de $\text{Ru}(10.1)$. Un pic supplémentaire est également perceptible à $2\theta = 33^\circ$. Il est attribuable à la réflexion (110) de RuO_2 . À une distance radiale de $2,5\ \text{mm}$, on assiste à une diminution des intensités des pics de ruthénium et à une augmentation de celles de l'oxyde (RuO_2). À ce stade, le volume sondé est majoritairement formé d'une couche d'oxyde de ruthénium. Enfin, à $1,5\ \text{mm}$ (*i.e.* à environ $200\ \mu\text{m}$ de la zone d'évaporation), les intensités des pics de ruthénium ont considérablement baissé tandis que celles des pics de $\text{RuO}_2(101)$ n'ont que légèrement baissé. Cette tendance observée vers le centre peut s'expliquer par la consommation des espèces Ru qui se sont transformées d'une part en RuO_4 gazeux et d'autre part en RuO_2 dans ce cas, le volume sondé ayant diminué.

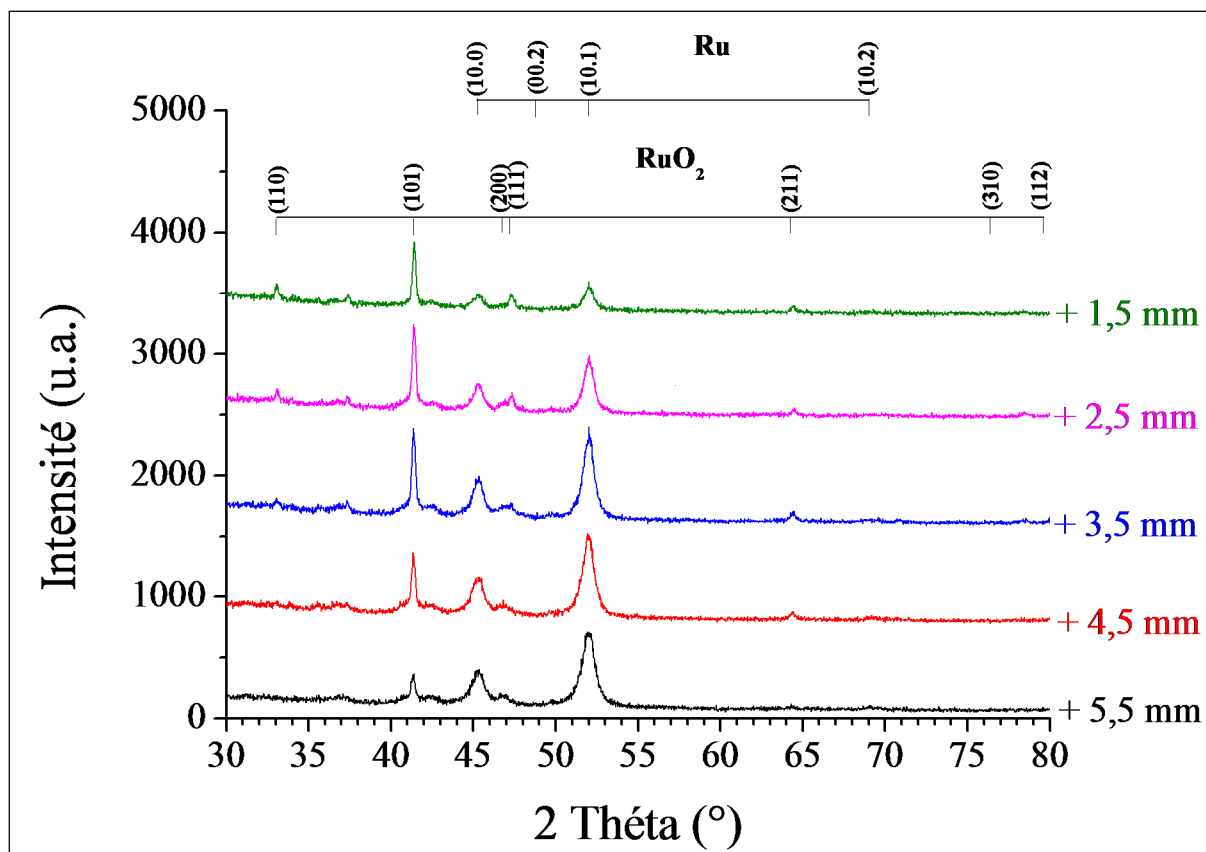


Figure V.23 : Evolution spatiale des diffractogrammes de rayons X sur un film de ruthénium de 1 μm d'épaisseur déposé sur silice fondue après traitement d'oxydation en micro-post-décharge (débit du mélange gazeux : 413 Nccm, $d=4,5$ mm, durée de traitement : 2 heures)

En résumé, nous constatons que l'épaisseur de la couche d'oxyde de ruthénium dépend fortement de la position radiale : autour de la zone centrale, l'intensité des pics d'oxyde est généralement importante mais baisse lorsqu'on s'éloigne vers l'extérieur, en raison à la fois de la diminution de la température et de la consommation des espèces oxydantes réactives.

V.4.2. Analyses SIMS

La composition radiale et en profondeur de la couche d'oxyde formée a été analysée par spectrométrie de masse des ions secondaire (SIMS). Ce type d'analyse n'est en principe pas adapté à la mesure de la composition de films minces nanostructurés car l'effet de la morphologie et la présence variable de la zone d'évaporation qu'elle induit affecte la mesure. Néanmoins, nous allons voir qu'elle permet d'obtenir des informations notamment sur les sous-couches dont la densité est largement supérieure à celles de la nanostructure externe,

même si elle est affectée par l'apparition de porosités Kirkendall mais dans une moindre mesure.

Remarquons tout d'abord, qu'au centre du traitement, l'analyse a été perturbée. En effet, la température d'oxydation est la plus importante à cet endroit (>900 K voir figure V.2 et figure V.5b). Le ruthénium est en partie évaporé et il reste le substrat (de la silice fondue pour cette série de mesure) qui n'est pas conducteur même s'il est recouvert d'une couche très mince d'oxyde de ruthénium. Le signal est alors trop perturbé pour être significatif. Nous avons donc délibérément décidé de ne pas le présenter.

Les analyses effectuées radialement montrent que l'échantillon oxydé est composé de ruthénium et d'oxygène. La figure V.24 présente l'évolution des profils SIMS obtenus radialement du centre de l'échantillon vers le bord. À chaque profil est associée une micrographie MEB correspondant à la surface sur laquelle la mesure a été effectuée. Les oscillations observées entre 1750 μm et 2900 μm mais également à 5900 μm sont dues à la technique de dépôt des films de ruthénium employée, à savoir la pulvérisation réactive (chapitre 2). À titre de rappel, pendant le dépôt, nous alternons basses et hautes pressions, ce qui a pour conséquence de former des séries de couches plus ou moins denses. Le nombre d'oscillations observées correspond bien au nombre de cycles de pression réalisés (figure V.24f).

Lorsqu'on observe les oscillations d'un échantillon oxydé par la micro-post-décharge, on remarque une diminution de l'intensité du signal de Ru et une augmentation de celle de signal de O par rapport à l'échantillon non traité. L'oxygène a tendance à s'accumuler dans les zones de moindre densité. L'amplitude des oscillations diminue lorsqu'on passe de la surface vers l'interface avec la silice fondue en présence de nanostructures tandis que l'intensité totale (*i.e.* la somme des deux signaux – figures. V.24b et V.24c) décroît légèrement. Il semble donc que la densité moyenne de la couche mince s'uniformise en sous-couche tout en diminuant du fait d'une augmentation de la porosité. Tout se passe comme si le ruthénium diffusait des sous-couches internes les plus denses vers l'extérieur et était compensé par une porosité due à une contribution Kirkendall issue de la croissance des nanostructures. Ceci explique notamment que l'on ne voit pas fortement évoluer l'épaisseur totale de la couche sur laquelle se développent les nanostructures lors de l'oxydation, comme cela a été évoqué au paragraphe V.3.1. On observe d'ailleurs, à l'exception du cas présenté figure V.24d que la transition avec la silice fondue se produit sensiblement vers 850-900 nm, ce qui correspond à l'épaisseur initiale de la couche de ruthénium déposé (900 nm).

Le cas présenté figure V.24d est spécifique de ce qu'il advient lorsque la croissance de nanofils est très forte. Vers 4500 μm du centre du traitement, les oscillations sont très fortement perturbées. Cela résulte des limitations dues aux mesures SIMS sur des surfaces nano-structurées. En effet, la surface est recouverte de nanofils longs et denses. Elle présente donc une forte rugosité et une forte surface spécifique qui permet une adsorption d'oxygène de plusieurs ordres de grandeurs supérieure à celle d'une surface plane. Nous remarquons en effet que la concentration en oxygène augmente très fortement par rapport à celle en ruthénium (figure V.24d).

Au bord de l'échantillon (à environ 5900 μm du centre de traitement), l'intensité de l'oxygène diminue et devient comparable à celle de l'échantillon non oxydée. Cette baisse d'intensité enregistrée signifie que, dans cette zone, seule demeure une couche d'oxyde passive. Ces résultats sont en accord avec ceux de la diffraction des rayons X (§ V.4.1) où nous avons constaté que l'intensité des pics de RuO_2 dépend fortement de la position radiale. Elle est généralement importante mais baisse lorsqu'on s'éloigne du centre.

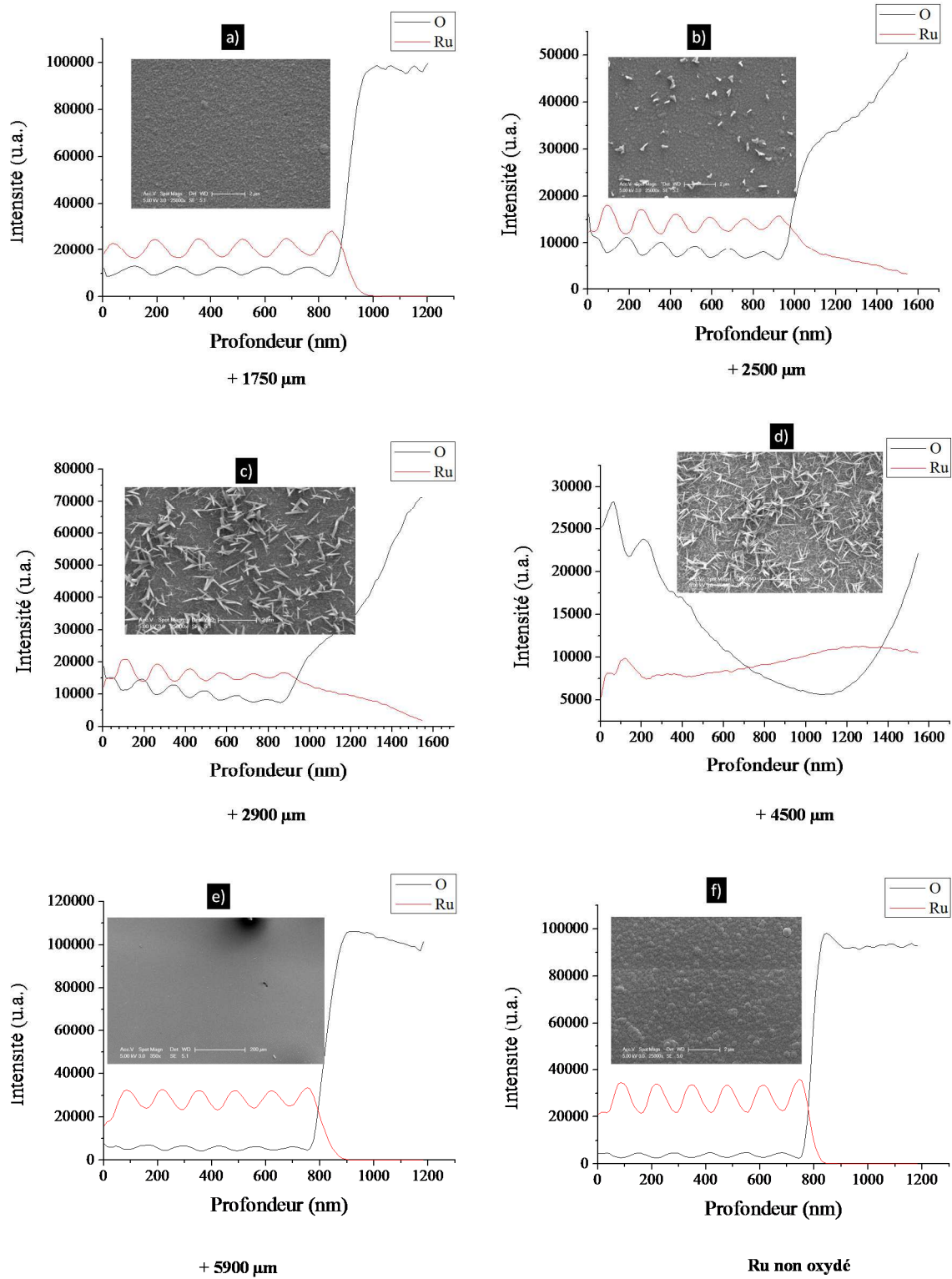


Figure V.24 : Profils SIMS en fonction de la distance radiale. Les micrographies MEB correspondent aux zones sur lesquelles les mesures ont été effectuées. ($t = 2h$, $D = 413 \text{ Nccm}$, $\text{Ar}-7,5 \text{ vol.}\% \text{ O}_2$)

V.5. Structure cristalline des nanofils

Pour cette étude, l'échantillon est préparé par micro-clivage à partir d'un film mince de ruthénium oxydé par micro-post-décharge : la surface est rayée à l'aide d'une pointe diamant puis la matière est transférée sur une grille MET en cuivre. Par ce procédé, des nanofils entiers ont été obtenus, encore liés au film d'oxyde de ruthénium (figure V.25). Les nanofils observés dans cette région sont relativement fins (diamètres compris entre 10 et 40 nm) et ont une longueur moyenne de l'ordre de 500 nm.

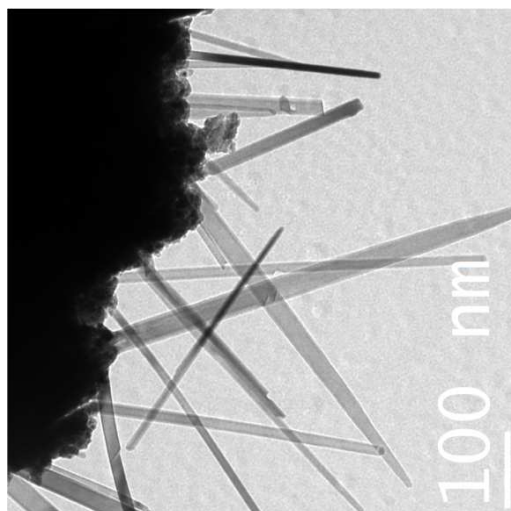


Figure V.25 : Micrographie MET (vue générale) de nanofils de RuO_2 synthétisés par micro-post-décharge ($t = 2\text{h}$, $\text{Ar}-7,5\text{ vol.}\% \text{O}_2$, $D = 413\text{ Ncm}$).

La figure V.26 montre deux exemples de micrographies MET de nanofils ainsi que leurs clichés de microdiffraction électronique correspondants. Les clichés ont été indexés suivant différents axes de zone (respectivement $[-2-13]$ et $[011]$) de RuO_2 quadratique (ICDD 04-003-2008) : La croissance de nanofils monocristallins de RuO_2 se fait donc avec des orientations cristallographiques aléatoires.

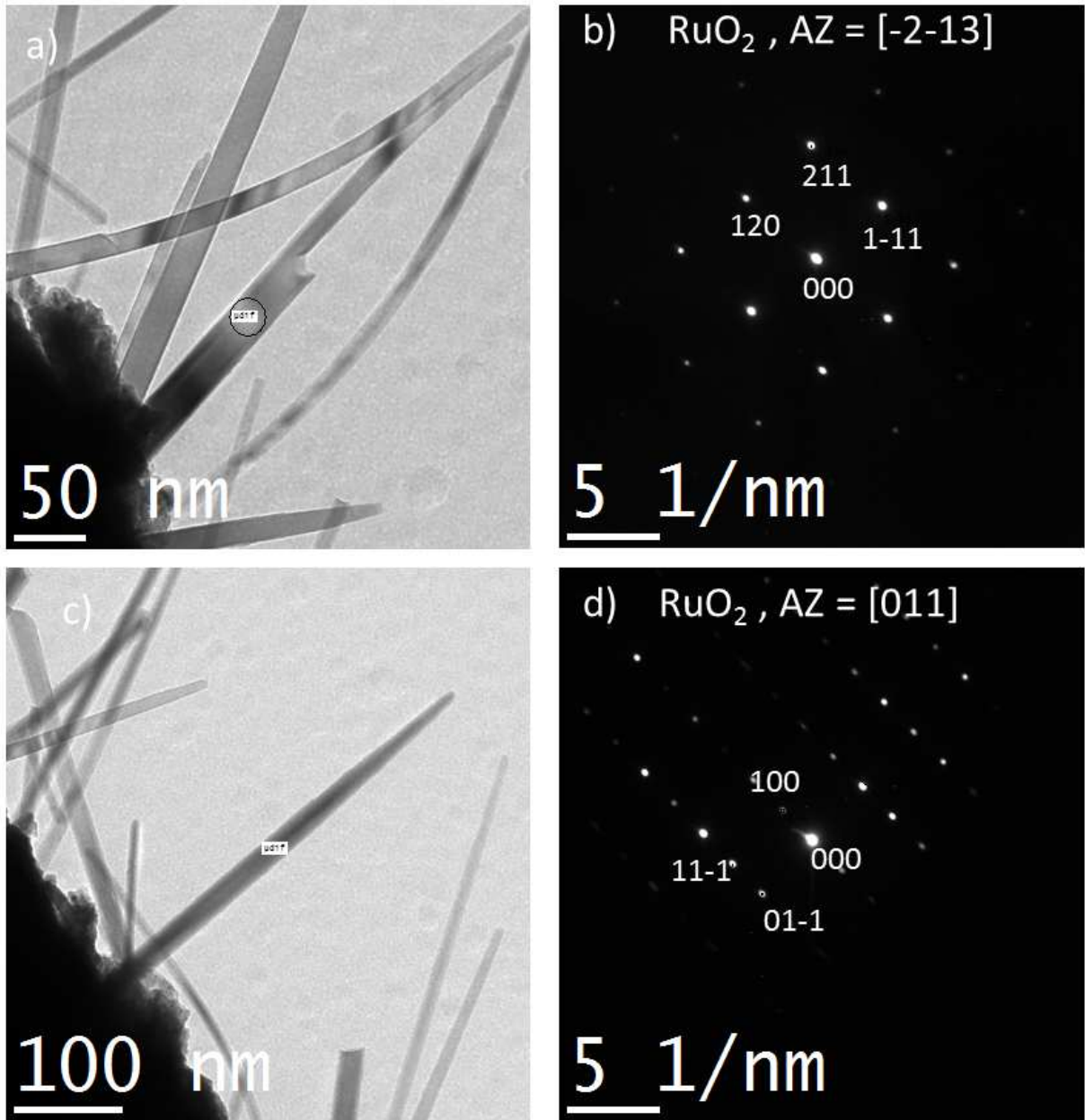


Figure V.26 : (a) et (c) Micrographies MET de 2 nanofils observés individuellement ;(b) et (d) clichés de microdiffraction électronique correspondants. (AZ = axe de zone).

Un nanofil monocristallin est présenté figure V.27a. Il semble cristallisé à la fois sur l'ensemble de son diamètre et sur l'ensemble de sa longueur : on ne distingue pas précisément de phase amorphe sur les bords. L'espace mesuré entre 2 plans consécutifs est d'environ 0,318 nm (figure V.27b) et est cohérent avec le paramètre de maille correspondant au plan (110) de la phase quadratique de RuO₂ qui est théoriquement de 0,317 nm (ICDD 04-003-2008).

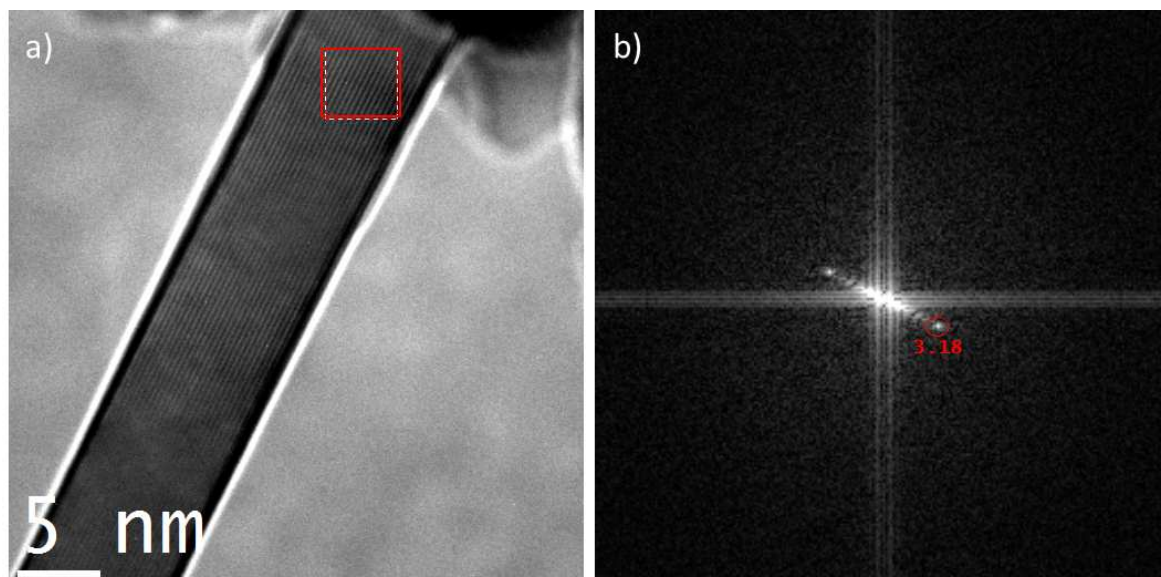


Figure V.27 : (a) Micrographie MET en haute résolution d'un nanofil monocristallin, (b) transformée de Fourier donnant l'espacement entre 2 plans consécutifs.

V.6. Mécanismes de formation des nanostructures

La différence de volumes molaires entre le ruthénium et son oxyde – v_{Ru} ($8,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) < V_{RuO_2} ($19 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) – peut induire l'apparition de contraintes de compression lors de l'oxydation. Au chapitre 2, nous avons montré que pendant la phase de dépôt, les contraintes dans la couche mince de ruthénium dues au procédé PVD pouvaient être sinon supprimées du moins atténuées en alternant régimes de pulvérisation à basse et haute pression. Dans notre cas, la contribution principale au développement des contraintes est donc clairement liée au choix du substrat. Elle s'explique par les différences importantes de coefficients de dilatation thermique entre d'une part la silice fondue ($0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ou le silicium ($2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et d'autre part le ruthénium ($6,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ou son oxyde RuO_2 ($5,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). En effet, lors du chauffage de l'ensemble de RuO_2/Ru /substrat, la différence de coefficient de dilatation thermique engendre une dilatation différentielle des trois couches. Le film RuO_2/Ru se trouve dans un état de compression ($\sigma(Ru \text{ et } RuO_2) < \sigma(Si \text{ ou } SiO_2)$) du fait de la différence entre les coefficients de dilatation thermique entre film et substrat. On observe ainsi que le coefficient de dilatation thermique du RuO_2 est deux fois supérieur à celui du silicium et dix fois supérieur à celui de la silice fondue. Les contraintes thermiques résultant de l'utilisation d'un substrat en silice fondue seront donc 5 fois supérieures à celles obtenues avec un substrat en silicium. Cela se traduit directement sur la formation des nanofils notamment. L'utilisation d'un substrat en silice fondue permet de travailler à plus

basse température et d'obtenir sur une distance plus grande des nanofils à la fois plus fins et plus longs que sur silicium (figure V.16 et V.18).

Au chapitre 3, nous avons remarqué que la formation des anneaux localisés constitués de nanofils de RuO_2 à partir du ruthénium massif est gouvernée par des contraintes locales. La présence d'un défaut (par exemple, une dislocation vis) est nécessaire pour initier le transport des atomes de ruthénium du cœur du métal vers la surface où ils vont réagir avec les atomes d'oxygène directement disponibles et former des nanofils.

Dans le cas des couches minces, le rôle des contraintes est essentiel pour passer d'un mécanisme localisé de croissance des nanostructures à un mécanisme généralisé. L'augmentation forte des contraintes de compression dans l'oxyde va conduire à une fragmentation forte des grains (figure V. 28), ce qui va permettre de générer des défauts en grande quantité, permettant le transport du ruthénium et la croissance de longs nanofils avec de fortes densités. Ainsi, la croissance de nanofils de RuO_2 sur films minces s'apparenterait à ce que l'on peut avoir dans le cas du cuivre par exemple. Le caractère passif de la couche de RuO_2 n'aurait pas le rôle majeur qu'il occupe lors de la formation de nanostructures sur ruthénium massif. Cet effet de barrière à la diffusion serait annihilé par la très forte fragmentation résultant des contraintes.

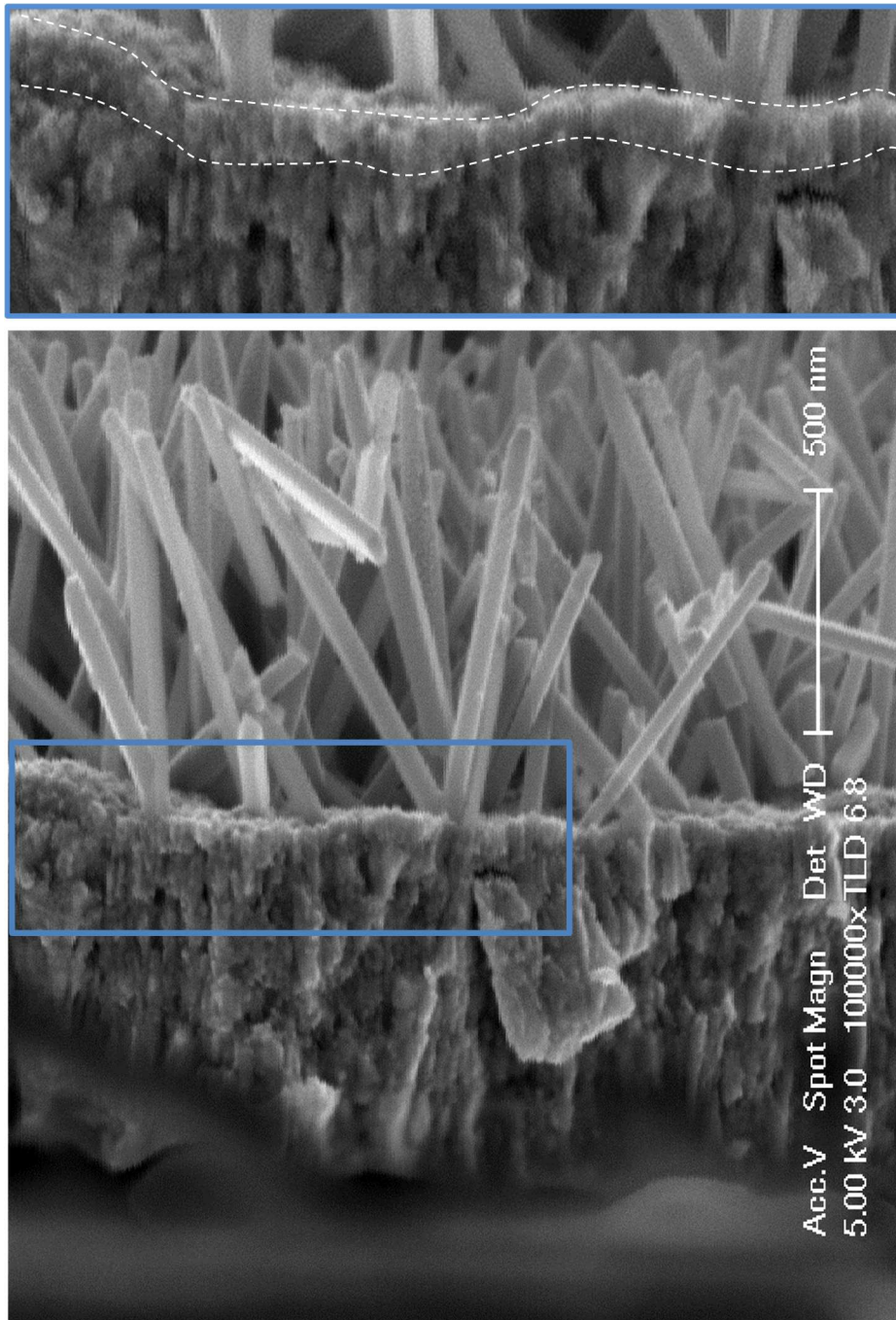


Figure V.28 : Micrographie MEB de nanofils observés en sens travers ($D = 413$ Nccm, $d=4,5$ mm, $7,5\%O_2$, temps de traitement : 2 heures). On observe assez distinctement la couche de plus faible taille de grains dont un zoom est fourni sur la partie supérieure de l'image.

Les nanofils obtenus sur silice fondue se développent typiquement entre 2,1 mm et 6 mm environ du centre de traitement dans les conditions optimales. La question qui se pose maintenant est de savoir pourquoi dans la zone centrale, on n'observe pas de nanofils mais des microcristaux ?

Dans la région centrale, la température est élevée. La cinétique d'oxydation importante dans cette zone a pour conséquence une diminution de l'anisotropie de croissance des nanostructures. Autrement dit, si la température s'élève suffisamment, la formation des nanofils est défavorisée au profit de structures plus isotropes. D'après les calculs thermiques que nous avons réalisés, nous pouvons estimer que cette température critique au-delà de laquelle les nanofils cessent de se former est de l'ordre de 550-600 K (~300 °C).

Sur silicium, compte tenu de la forte conductivité thermique du matériau par rapport à la silice fondue, il est nécessaire d'augmenter la température maximale de surface pour obtenir des nanofils. Cela a pour conséquence d'éloigner du centre du traitement la zone où la température passe en dessous de la température critique. Cela s'accompagne de fait d'une diminution de la teneur en oxygène réactif. Par conséquent, la formation des nanofils sur silicium intervient à plus grande distance du centre et avec des cinétiques inférieures du fait de la plus forte consommation en oxygène actif en amont.

Reste à considérer la formation des microcristaux. Comme cela apparaît clairement sur la figure V.11 par exemple, en se plaçant à une distance donnée (par exemple 1 mm), l'augmentation de la température fait disparaître les microcristaux. Ceux-ci se forment donc dans une gamme de température comprise entre 550 et 900 K. Au-delà de 900 K, leur oxydation sous forme de RuO₄ conduit à leur disparition. Ce mécanisme est conforté par l'existence d'un gradient de taille de ces microcristaux tel qu'on peut l'observer figure V.12. L'observation en sens travers de ces objets est particulièrement informative (figure V.29). En effet, il apparaît assez clairement que les microcristaux peuvent atteindre des tailles de 3 micromètres après seulement 30 minutes (figure V.29a), alors que la couche de ruthénium sous-jacente fait encore près de 700 nm. D'autre part, on observe que la densité du microcristal semble très supérieure à celle de la couche sous-jacente (figure V.29b). Une telle évolution lors d'un processus de diffusion externe est inconcevable dans la mesure où nous avons justement expliqué qu'il fallait des courts-circuits de diffusion importants pour assurer la formation des nanofils. Par conséquent, il est très probable que les microcristaux soient formés par un mécanisme de CVD à partir de RuO₄ généré dans la zone centrale. La croissance de ces objets se ferait alors par un mécanisme de Volmer-Weber.

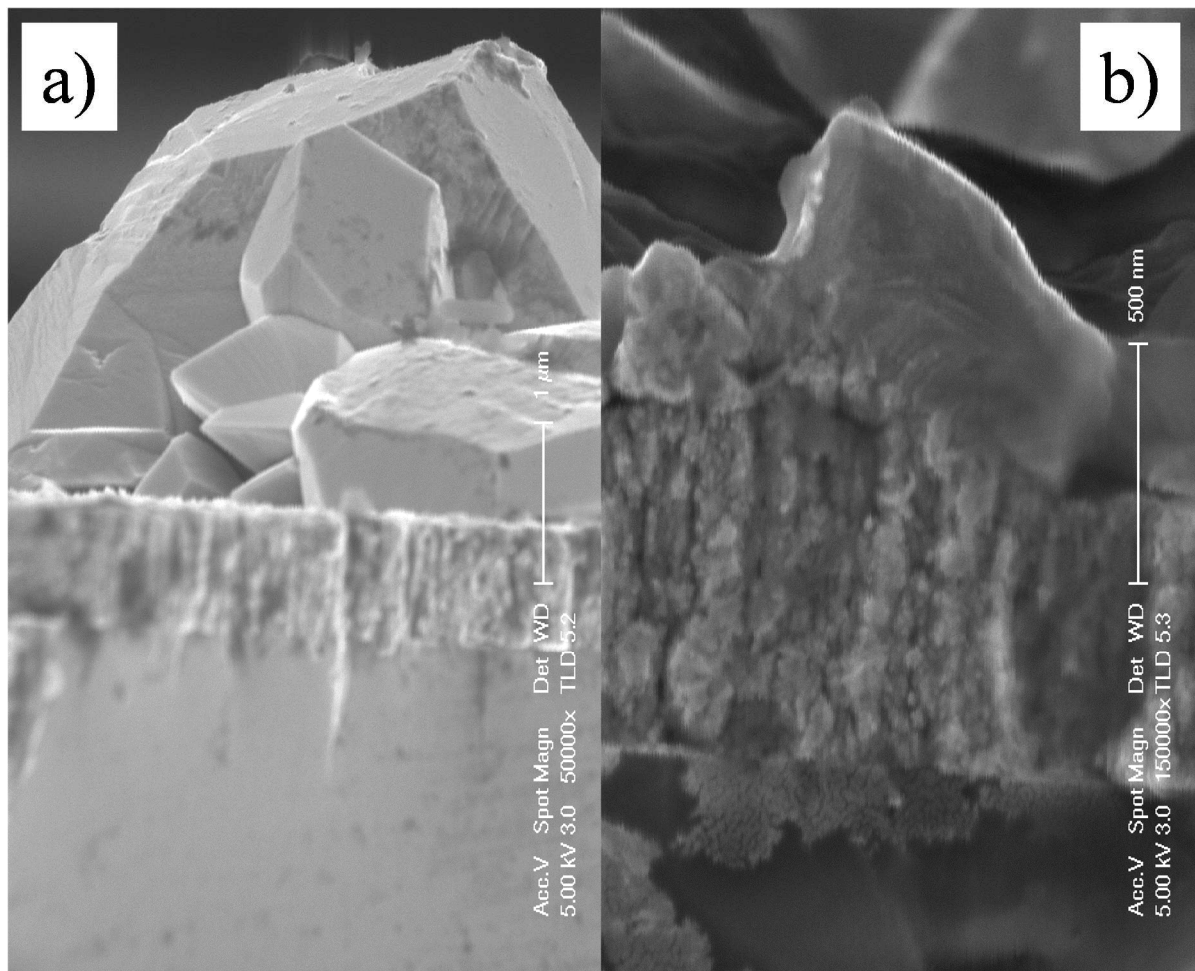


Figure V.29 : Micrographies MEB de microcristaux observés en sens travers ($D = 413 \text{ Nccm}$, $d=4,5 \text{ mm}$, $7,5\%O_2$, temps de traitement : 30 min). a) Cas d'un microcristal de $3 \mu\text{m}$ de hauteur. b) cas d'un microcristal à demi clivé dont on peut apprécier la densité par rapport à celle de la couche sous-jacente.

V.7. Conclusion

Des microcristaux et des nanofils d'oxyde de ruthénium ont été synthétisés par oxydation locale de revêtements de ruthénium par micro-post-décharge à pression atmosphérique. Ces revêtements ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats en silicium ou en silice fondue (SiO_2). Le développement de nanofils en densité importante nécessite des températures inférieures à 550-600 K. Sur silicium, du fait de la plus forte conductivité thermique de ce matériau, il est nécessaire de travailler à plus haute température, ce qui décale la zone d'apparition des nanofils vers l'extérieur. D'autres paramètres tels que le temps de traitement, la teneur en oxygène et l'écart buse-échantillon ont été étudiés.

Le mécanisme de formation des nanofils est différent de celui des nanofils obtenus à partir du ruthénium massif. Ce mécanisme est gouverné par la fragmentation des grains d'oxyde de ruthénium en extrême surface par des contraintes provenant de la différence des coefficients de dilatation thermique de Ru et RuO_2 d'une part et de la silice fondue et du silicium d'autre part. Cela permet la génération de défauts qui assurent le transport de ruthénium vers la surface. Par ailleurs, nous avons montré que la formation des microcristaux était très certainement due à un mécanisme CVD avec une croissance de type Volmer-Weber.

Références

- [1] H. Y. H. Chan, C. G. Takoudis, M. J. Weaver, « High-pressure oxidation of ruthenium as probed by surface-enhanced Raman and X-ray photoelectron spectroscopies » *Journal of Catalysis*, vol. 172, 1997, p. 336.
- [2] A. Böttcher, H. Conrad, H. Niehus, « Characterization of oxygen phases created during oxidation of Ru(0001) », *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, 2000, p. 4779.
- [3] H. Over, « Ruthenium dioxide, a fascinating material for atomic scale surface chemistry ». *Applied Physics A*, vol. 75, 2002, p. 37.
- [4] D. Kuete Saa, R. P. Cardoso, F. Kosior, A. Altaweel, T. Gries, S. Laminsi, T. Belmonte, « Growth of ruthenium dioxide nanostructures by micro-afterglow oxidation at atmospheric pressure » *Surface. Coating and Technology*, vol. 255, 2014, p. 3.
- [5] E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings, « The high temperature thermophysical properties of ruthenium and palladium », *Thermochimica Acta*, vol. 139, 1989, p. 99.
- [6] C. Y. Ho, R. W. Powell, P. E. Liley, « Thermal conductivity of the elements: a comprehensive review », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 1, 1972, p. 279.
- [7] G. Arnoult, T. Belmonte, F. Kosior, M. Dossot, G. Henrion, « On the origin of self-organization of SiO₂ nanodots deposited by CVD enhanced by atmospheric pressure remote microplasma », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, 2011, p. 174022.
- [8] X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, « CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air », *Nano Letters*, vol. 2, 2002, p. 1333.
- [9] A. Kumar, A. K. Srivastava, P. Tiwari, R. V. Nandedkar, « The effect of growth parameters on the aspect ratio and the number density of CuO nanorods », *Journal of Physics and Condensed Matter*, vol.16, 2004, p. 8531.
- [10] A. Altaweel, G. Filipič, T. Gries, T. Belmonte, « Controlled growth of copper oxide nanostructures by atmospheric pressure micro-afterglow », *Journal of Crystal Growth*, vol. 407, 2014, p. 17.
- [11] G. Arnoult, « Microplasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique : caractérisation et application à la nanostructuration de surface », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2011.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était d'élaborer des nanostructures d'oxyde de ruthénium par plasma micro-ondes en post-décharge à la pression atmosphérique qui pourront être utilisées pour des applications liées au stockage d'énergie ou à la catalyse.

Dans une première partie, il s'est agi de traiter par micro-post-décharge des substrats de ruthénium massif dans le but d'élaborer à leur surface des nanostructures d'oxyde de ruthénium. Il s'avère qu'il est possible de faire croître sur la surface des substrats de ruthénium des nanostructures en lamelles séparées de quelques 20 à 50 nm. D'autre part, des micro-oursins localisés formés d'anneaux concentriques composés de nanofils peuvent également être observés. Ces objets localisés ont une densité beaucoup plus faible que les lamelles qui couvrent largement la surface de l'échantillon. La croissance des structures en lamelles est due au désaccord des paramètres de mailles existant entre Ru (0001) : $4,69 \times 2,71 \text{ \AA}^2$ et $\text{RuO}_2(110)$: $6,38 \times 3,11 \text{ \AA}^2$. Les micro-oursins sont quant à eux dus à la présence d'un défaut émergent (par exemple, une dislocation vis) à la surface, défaut qui est nécessaire pour initier la diffusion des atomes de ruthénium provenant du cœur de l'échantillon. Le développement en cercles concentriques est ensuite assuré par le développement et la relaxation de contraintes locales qui permettent de faire pousser des nanofils de proche en proche.

La seconde partie de ce travail a porté sur la synthèse par micro-post-décharge de nanofils d'oxyde de ruthénium en présence de sels alcalins. Le but était d'introduire volontairement des « défauts » de manière contrôlée en déposant à la surface du ruthénium des cristaux micrométriques de sels alcalins pour servir de sites préférentiels de croissance aux nanofils. Le dépôt des cristaux à la surface des échantillons a été effectué par spin-coating grâce à une solution de sel préalablement préparée. En prélude à cette étape, un traitement de préparation de la surface a été employé. Il consiste d'abord à fonctionnaliser les échantillons de ruthénium par une post-décharge Ar-N₂ sous vide afin de baisser l'angle de contact et d'éviter la formation de gouttes qui concentrent le sel alcalin en un même endroit de la surface. Cette technique permet une meilleure répartition des grains de sels sur la surface. Enfin des échantillons ont été placés sous vide primaire à 1 mbar pour assurer une évaporation

plus rapide et une limitation de la taille des cristaux formés. Après oxydation par la micro-post-décharge, on constate que la présence des cristaux a permis d'augmenter la densité des structures concentriques en anneaux (elle passe alors de $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ pour un échantillon sans sel alcalin à $17 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$). Ces anneaux servent de sites préférentiels de croissance de nanofils. Les diverses techniques de caractérisation employées montrent que quelle que soit la nature du sel alcalin utilisé, les nanofils obtenus présentent la structure quadratique (type rutile) du dioxyde de ruthénium. Aucune nouvelle phase n'a été identifiée. Le réseau cristallin n'a pas été modifié. Ces deux remarques nous ont permis d'envisager un mécanisme de croissance au point triple où l'on trouve un grain de sel, la couche d'oxyde et une espèce gazeuse oxydante. Pour vérifier cette idée, une série d'expériences complémentaires a été effectuée.

Premièrement de la vapeur d'eau a été introduite volontairement dans la décharge pour augmenter la densité des radicaux OH° afin de vérifier l'influence de cette espèce sur la cinétique de gravure des grains de sels. Nous avons déduit de ces expériences qu'en l'absence de la vapeur d'eau volontairement ajoutée, les espèces actives de la post-décharge qui contrôlent la croissance des nanofils d'oxyde de ruthénium au niveau du point triple sont O et/ou O_2^* car la gravure des grains de NaCl est négligeable dans ce cas.

Deuxièmement NaCl et KCl ont été remplacés d'abord par de l'or (matériau inerte) et ensuite par NaI et KI (l'iode étant moins réactif que le chlore). Dans le premier cas, nous avons constaté que l'inertie chimique de l'or ne permet pas d'avoir de nanofils au bord des motifs déposés comme dans le cas de NaCl ou KCl. Nous avons vu que le mécanisme de croissance des nanofils fait donc intervenir des défauts de surfaces comme cela a été décrit au chapitre III. Dans le second cas, nous avons remarqué que des nanofils avec des facteurs d'aspects moins importants que ceux obtenus en présence de NaCl ou KCl se développent au niveau des points triples. À partir de ces points triples liés à la rupture de la couche de sel alcalin autour des cristaux (rupture induite par l'écart entre les coefficients de dilatation de Ru et de NaCl ou KCl), on assiste donc à la diffusion des ions ruthénium du cœur du métal vers la surface par un mécanisme comparable à celui du ruthénium en l'absence de sels alcalins.

Au bord de l'échantillon, où la température est sensiblement plus basse qu'au centre, les nanofils sont de plus petits diamètres et leur formation ne permet plus de générer une contrainte suffisante pour former les défauts nécessaires au développement de nouveaux nanofils. Ceci inhibe le mécanisme de formation des anneaux à cet endroit.

Nous avons montré que le recouvrement des petits cristaux de NaCl est dû à la superposition des faisceaux de nanofils qui se développent au niveau des points triples. Le recouvrement des gros cristaux de KCl, quant à lui, se fait progressivement par des nanofils qui croissent depuis la base (c'est-à-dire à partir des arêtes des cristaux) par un mécanisme de transport plus rapide des atomes de ruthénium lorsqu'il s'agit de KCl.

Nous avons également remarqué que dans certaines conditions spécifiques, la propagation des nanofils suit des fissures qui se sont formées entre les grains de sels. Ces fissures induites par des contraintes mécaniques permettent de rompre également la continuité entre le grain et le film mince de sel alcalin déposé sur la surface environnante. Elles peuvent également engendrer une rupture dans le film passif d'oxyde de ruthénium, rendant ainsi possible le passage du ruthénium métallique vers l'extérieur.

La troisième partie de cette thèse a consisté à aborder une nouvelle problématique : celle de l'étude de l'oxydation locale des films minces de ruthénium par micro-post-décharge à la pression atmosphérique. En effet, dans le but d'une part de limiter la quantité de ruthénium nécessaire (et donc le coût associé) et d'autre part d'intégrer les nanostructures sur des puces ou sur des dispositifs micro-électroniques, il s'avère important de travailler avec des couches minces. Après oxydation de revêtements de ruthénium réalisés par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats en silicium ou en silice fondue (SiO_2), nous avons constaté que selon les conditions expérimentales, des microcristaux et des nanofils peuvent se former. Le développement de nanofils en densité importante nécessite des températures inférieures à 550-600 K sur silice fondue et des températures légèrement supérieures lorsque le substrat est le silicium du fait de sa conductivité thermique plus élevée, les conditions expérimentales doivent donc être « décalées » vers des traitements à plus haute température. Contrairement au mécanisme de formation de nanofils sur ruthénium massif qui est favorisé par la présence de défauts, la croissance de nanofils sur couche mince est gouvernée par la fragmentation des grains d'oxyde de ruthénium en extrême surface par des contraintes provenant de la différence des coefficients de dilatation thermique de Ru et RuO_2 d'une part et de la silice fondue et du silicium d'autre part. En revanche, la formation des microcristaux est due à un mécanisme CVD avec une croissance de type Volmer-Weber.

Plusieurs perspectives sont envisageables à partir de ce travail :

- Les nanostructures d'oxyde de ruthénium étant d'excellents matériaux supercapacitifs, nous envisageons d'effectuer des caractérisations électrochimiques par différentes

méthodes comme le cyclage galvanostatique ou la voltampérométrie cyclique. Les résultats de ces caractérisations permettront de déterminer la capacité, la résistance série (ESR), la fenêtre de stabilité et ainsi que la cyclabilité des nanostructures obtenues afin de les comparer à leurs homologues obtenus par d'autres moyens de synthèses.

- Nous comptons élaborer grâce à notre procédé des nanostructures des autres éléments du groupe des métaux de platine (GMP) tels que l'osmium et l'iridium qui possèdent des propriétés physico-chimiques plus ou moins comparables à celles du ruthénium. Actuellement des travaux sont en cours pour élaborer à partir de l'élément Fe (situé juste au-dessus de l'élément Ru dans le tableau de classification périodique) des nanostructures d'oxyde de fer par micro-post-décharge à la pression atmosphérique.
- On peut enfin penser à réaliser des composites fer/ruthénium de manière à minimiser encore la quantité de ruthénium nécessaire. On peut en effet espérer remplacer une partie du ruthénium par du fer pour ne conserver le métal le plus précieux qu'à l'extrême surface des nanostructures. Actuellement, la taille minimale des nanofils de ruthénium est de l'ordre de 20 à 30 nm, ce qui est encore très grand pour espérer observer des effets de confinement quantique qui ne devraient intervenir que pour des tailles de fils de l'ordre de 3 nm environ. Cette taille minimale de 20 à 30 nm actuelle résulte du mécanisme de fragmentation des grains d'oxyde par les contraintes. Une solution consisterait donc à augmenter encore ces contraintes, ce qui se heurte au problème de la délamination des films. Il faut donc réfléchir à une nouvelle stratégie pour diminuer les tailles caractéristiques des nanofils d'un ordre de grandeur environ. C'est ce à quoi nous allons dorénavant nous employer.

-ooOoo-

Synthèse de nanostructures d'oxyde de ruthénium par plasma micro-ondes en post-décharge à la pression atmosphérique

Résumé

Diverses nanostructures de dioxyde de ruthénium ont été synthétisées par oxydation locale du ruthénium massif et de films minces de ruthénium au moyen de plasmas micro-ondes Ar-O₂ en post-décharge à la pression atmosphérique. Ces revêtements ont été déposés préalablement par pulvérisation magnétron. Une étude approfondie a été réalisée pour déterminer l'évolution radiale de la température de surface qui évolue typiquement entre 530 K et 900 K. L'utilisation d'un plasma permet un abaissement de la température d'oxydation par rapport à des conditions thermiques dans la mesure où l'oxygène moléculaire est excité ou dissocié, ce qui fournit des espèces plus réactives comme l'oxygène singulet ou l'oxygène atomique. Suivant le substrat utilisé et les conditions opératoires, des structures en lamelles distantes de 20-50 nm, des micro-oursins localisés, des nanofils longs et denses et des microcristaux peuvent être formés. Les nanostructures obtenues ont été caractérisées par différentes techniques (microscopies électroniques, diffraction des rayons X ou spectrométrie de masse des ions secondaires). Les analyses MET ne révèlent pas d'orientation privilégiée des nanofils qui sont généralement monocristallins. Des mécanismes de croissance des nanostructures très différents ont été observés et identifiés. S'il apparaît qu'il est impossible sur substrat massif de ruthénium d'obtenir des nanostructures uniformément réparties, il en va autrement avec des substrats recouverts d'une couche mince de ruthénium qui permettent de former de véritables tapis de nanofils. La possibilité de localiser la croissance des nanofils par ajout de sels alcalins a été étudiée. Si l'utilisation de grains de NaCl ou de KCl permet d'accroître la densité des nanofils localement, elle ne permet pas toutefois d'assurer systématiquement la formation de nanofils.

Mots clés : Dioxyde de ruthénium, Micro-post-décharge micro-ondes, nanofils.

Synthesis of ruthenium oxide nanostructures by atmospheric pressure microwaves afterglow

Summary

Various ruthenium dioxide nanostructures were locally grown by the oxidation with an atmospheric pressure Ar-O₂ microwave micro-afterglow of bulk ruthenium samples or thin films previously deposited by magnetron sputtering on silicon and silica. A special attention was paid to the distribution of the surface temperature of the sample which evolves typically between 530 K and 900 K. The use of plasma discharges allows a lowering of the temperature compared with the thermal oxidation conditions, given that molecular oxygen is excited or dissociated, which provides more reactive species such as singlet oxygen or atomic oxygen. According to the substrate used and the operating conditions, different nanostructures can be formed: lamellae separated by 20–50 nm, localized nano-sea urchins, high density of long nanowires and microcrystals. Nanostructures obtained were characterized by various techniques (electron microscopy, X-ray diffraction or secondary ion mass spectrometry). The grown RuO₂ nanowires were determined to be generally single-crystalline with random crystallographic orientations. Very different growth mechanisms were observed and identified. Although it seems impossible to obtain uniformly distributed nanostructures on bulk ruthenium substrates, it is possible from substrates coated by a thin layer of ruthenium, which allows the formation of nanowire carpet. The possibility to localize the growth of nanowires by adding alkali salts has been studied. However, if the use of NaCl or KCl crystals locally enhances the nanowire density, they do not ensure systematically the growth of nanowires.

Keywords: Ruthenium dioxide, Microwave micro-afterglow, nanowires.