

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier



RECUEIL DES RÉSUMÉS
Colloques 14

Sommaire

- [14 - Matériaux carbonés \(synthèse, caractérisation, propriétés et applications\)](#) (n=49)
- [Index des auteurs](#)

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

CM-14-99

Caractérisation des défauts de surface d'un graphène obtenu par exfoliation de graphite oxydé.

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-99

C. Cavallari ¹, S. Rols ¹, M. Jiménez-Ruiz ¹, D. Pontiroli ², M. Riccò ², M. Gaboardi ², M. Aramini ².

¹Institut Laue Langevin - Grenoble (France), ²dipartimento di Fisica e Scienza della Terra - Parma (Italie).

L'étude des processus d'interaction entre l'hydrogène (atomique et moléculaire) et des mono-couches de carbone (graphène) revêt un intérêt important dans plusieurs domaines de la communauté scientifique. En particulier, la présence d'hydrogène moléculaire dans l'espace interstellaire requiert une chimie spécifique qui fait intervenir des catalyseurs plans formés d'atomes de carbone [1]. D'autres études du graphène hydrogéné portent sur des thématiques plus appliquées, allant de l'électronique du spin [2] au stockage de l'énergie [3].

Les récentes méthodes de production du graphène en grande quantité, ont rendu possibles les investigations expérimentales de ce système par des techniques qui sont généralement réservées aux échantillons massifs.

Dans cette contribution, nous présentons des résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons sur la dynamique d'atomes d'hydrogène à la surface d'oxyde de graphite exfolié, un graphène riche en défaut produit par voie chimique. Nous montrerons que l'environnement local des l'hydrogènes peut-être sonder grâce à son influence sur la dynamique de celui-ci. L'analyse des données expérimentales

est supportée par des modélisations de type DFT, qui nous ont permis d'attribuer la réponse spectrale liée aux défauts structuraux spécifiques du graphène, et permettant ainsi une caractérisation statistique de la surface des plans carbonés. Enfin, nous discuterons l'évolution des spectres en fonction de la température en perspective avec des résultats obtenus par RMN du proton [4].

[1] Horneaker L. et al., PRL (2006)

[2] Pesin D. et al., Nat. Mat. (2012)

[3] Lee H. et al., Nano Lett. (2010)

[4] Pontiroli D. et al. J. Phys. Chem. C (2014)

AF-14-364

Production of activated carbons for methane storage

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-364

M. Belhachemi.

Université de Béchar - Béchar (Algérie).

~~Adsorbed natural gas (ANG) has recently become competitive to compressed natural gas (CNG) for storage and transportation purposes with high energy density and at much lower pressure than CNG.

The main objective of this work is to study the relation between the textural parameters and the methane adsorption capacity of activated carbons.

For this propose, three activated carbons were prepared from date pits by physical activation. The prepared materials showed high specific surface area and micropore volume. The CH₄ storage capacity was determined from the adsorption isotherms of CH₄ at 298°C and at pressures of 0–45 bar. The results show that there is a good correlation between the methane uptake (at 298K and 3.5 MPa) and the micropore volume obtained from the adsorption of N₂. So, the N₂ adsorption parameters can be used to estimate activated carbon capacity for natural gas storage.

CM-14-405

Etude de la croissance de nanotubes de Carbone par PECVD en fonction du temps selon différents paramètres expérimentaux.

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-405

T. Labbaye ¹, M. Gaillard ¹, K. Eva ¹, L. Thomas ¹, S. Nadjib ¹, B.L.O.F. Chantal ¹, A. Mohamed-Ramzi ², C. Aurélien ², G. Guillaume ², R. Nicole ², S. Patrick ².

¹GREMI CNRS-Université d'Orléans - Orleans (France), ²CEMHTI CNRS - Orleans (France).

Cette étude s'adresse à la croissance des nanotubes de carbone par CVD assistée par plasma (PECVD) avec un focus particulier sur l'influence de la nature du substrat et du catalyseur sur la morphologie des nanostructures obtenues.

Pour cette croissance, une très fine couche (environ 9nm) de catalyseur (Fe, Ni) est déposée sur un substrat (Si, Si₃N₄/Si, TiN/Si, Al, AlCu) par ablation laser dans un enceinte mise sous un vide secondaire et à température ambiante. Le porte substrat est ensuite porté à des températures variant de 500 °C à 700 °C puis un recuit à température constante sous flux d'hydrogène (pour réduire l'oxyde éventuel) est effectué pour démouiller la couche métallique et obtenir des nanoparticules. Il apparaît à ce stade que la taille des nanoparticules n'est pas dans la même gamme selon le binôme catalyseur/substrat.

L'intérêt est de pouvoir obtenir des tapis de nanotubes denses d'une hauteur de l'ordre de 20µm aux températures les plus basses possible. Plusieurs applications potentielles sont envisagées et celles-ci nécessitent des procédés basse température.

A la suite de cette étape, dans le même réacteur, un plasma radiofréquence en mélange éthylène-hydrogène ou éthylène-ammoniac est créé entraînant la

croissance des nanotubes. Différents ratios entre les débits de gaz éthylène/hydrogène ont été utilisés jusqu'à obtenir un point de fonctionnement « idéal » entre croissance des nanotubes et gravure du carbone excédentaire. Les tapis obtenus sont observés au MEB en coupe transverse, les nanotubes sont imagés au TEM, leur composition chimique est donnée par des analyses NEXAFS et XPS.

Selon les conditions expérimentales, la cinétique de croissance, la densité, la nanostructure (multi-feuillets droits ou forme bambou), et leur qualité (en termes de C sp²) sont déterminées. Les résultats sont associés à ceux obtenus par spectroscopie Raman in situ permettant d'obtenir les rapports de pics D/G en fonction du temps de croissance. Pour corroborer ces résultats, les analyses ex-situ ont été faites à des temps de traitement plasma allant de quelques secondes à la dizaine de minute.

De l'ensemble des résultats obtenus, les modes de croissance selon les binômes catalyseur/substrat se dégagent et permettent de mieux comprendre les mécanismes de croissance des nanotubes de carbone.

AF-14-422

Propriétés de perméabilité de polyènes dans un nanotube de carbone

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-422

K. Boukari ¹, F. Picaud ¹, G. Tijani ¹, S. Balme ², J.M. Janot ³, F. Henn ³.

¹Laboratoire de Nanomédecine, Imagerie et Thérapeutique, Université Franche-Comté, Centre Hospitalier Universitaire de Besançon - Besançon (France), ²Institut Européen des Membranes, UMR5635 CNRS-UM2-ENSCM - Montpellier (France), ³Institut Européen des Membranes, UMR5635 CNRS-UM2-ENSCM - Montpellier (France).

La réalisation de nanopores synthétiques suscite un intérêt considérable pour le développement des canaux ioniques biomimétiques. Parmi les stratégies développées, l'insertion directe de canaux biologiques dans des nanopores solides ou de polyènes est probablement le plus prometteur. Dans les membranes biologiques, plusieurs études ont déjà été effectuées dans le but de comprendre les propriétés des canaux ioniques dans leur milieu naturel. La sélectivité et la perméabilité de ces canaux sont liées à la structure tridimensionnelle des protéines et par conséquent, ils sont très sensibles au changement de leurs structures secondaire et tertiaire. Parmi ces canaux ioniques, nous pouvons citer les polyènes tels que l'Amphotéricine B ou la nystatine, bien connu pour leurs propriétés antifongiques. Ces derniers présentent un grand intérêt du fait de leur capacité de s'auto-organiser au sein des membranes biologiques afin de créer spontanément des nanocanaux qui sont responsables de la diffusion des ions monovalents au profit des ions divalents, créant ainsi un déséquilibre ionique au sein de la cellule et à terme sa mort. Cette distribution irrégulière des ions dans la cellule est à l'origine de leur fonction antifongique et antibiotique.

Le transfert de ces propriétés dans les nanopores artificiels tels que les nanotubes de carbone présente un intérêt scientifique et technologique important. En effet, les procédés industriels pour créer des membranes filtrantes ultra performantes, nécessitent des propriétés mécaniques que les membranes lipidiques n'ont pas. Pour construire des nanodispositifs capables de différencier précisément les ions et les molécules, il faut donc être capable de transférer les propriétés du monde

biologique dans des nanopores solides et résistants afin de démontrer un impact fort dans les applications nano technologiques.

Ce biomimétisme est délicat à réaliser. Nous étudions ici sur la base de simulations de dynamique moléculaire la possibilité de confiner des molécules de nystatine dans un nanotube de carbone. Les propriétés du nanotube de carbone fonctionnalisé par les polyènes permettent de démontrer des propriétés de perméabilité aux ions remarquables qui ont été déjà montrées expérimentalement dans des expériences de nanofiltration. Ce travail ouvre de belles perspectives pour les applications novatrices basées sur les propriétés du monde biologique.

CM-14-434

Influence de l'incorporation de Titane sur les propriétés mécaniques et structurales des revêtements DLC (diamond-like carbon) déposés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma basse fréquence

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-434

I. Bouabibsa, S. Lamri, F. Sanchette.

Université de Technologie de Troyes - Chaumont (France).

Les revêtements DLC (Diamond Like Carbon) de Carbone amorphe hydrogéné sont connus pour leur excellente résistance à l'usure abrasive et leur très faible coefficient de frottement avec de nombreux matériaux. Ces revêtements ont un fort potentiel d'attractivité pour les applications mécaniques où frottements et usure entraînent des pertes de rendement et une limitation de la durée de vie des pièces. En outre, ces dépôts sont chimiquement inertes aux environnements les plus agressifs et procurent une protection anticorrosion remarquable.

Le dopage de couches minces de DLC par des éléments métalliques a connu depuis quelques années un intérêt croissant. Les dopants les plus courants sont : le tantale, le nickel, le cuivre, le tungstène, le cobalt et le titane. Pour cette étude, le précurseur de titane l'isopropylate de titane TTIP $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ a été utilisé pour doper les revêtements DLC déposés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma basse fréquence (bf-PECVD). L'influence des paramètres de dépôt et l'effet de l'incorporation de Ti sur les propriétés structurales, tribologiques et mécaniques des films de DLC ont été étudiés.

La composition chimique des films DLC a été étudiée par une méthode d'analyse par détection des atomes de recul (ERDA). Les revêtements ont systématiquement été analysés par spectroscopie Raman. Le module d'Young et la dureté des revêtements ont été déterminés par la technique de nanoindentation et le coefficient de frottement a été mesuré en utilisant un tribomètre CSM haute température.

CM-14-457

Synthèse de graphène texturé par ablation laser pulsée. Application à la détection de pesticides par SERS

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-457

T. Tite¹, C. Donnet¹, A.S. Loir¹, S. Reynaud¹, J.Y. Michalon¹, F. Vocanson¹, V. Barnier², F. Garrelie¹.

¹Université Jean Monnet, Laboratoire Hubert Curien UMR 5516 - Saint-Etienne (France), ²Ecole des Mines de St-Etienne, Laboratoire Georges Friedel UMR 5307 - Saint-Etienne (France).

La synthèse de structures à base de graphène, éventuellement modifié (texturation, fonctionnalisation) connaît des développements importants. En particulier, du graphène décoré par des nanoparticules métalliques constitue un matériau hybride utilisé en catalyse ou comme biocapteur. Il amplifie aussi la diffusion RAMAN de molécules organiques adsorbées, permettant l'analyse SERS (surface-enhanced Raman scattering).

Nous avons publié [1] la synthèse de feuillets de graphène par ablation laser pulsée, obtenus par traitement thermique de couches de Diamond-Like Carbon (a-C), en présence d'un catalyseur Ni. Une couche de Ni a été déposée par évaporation thermique soit après (Système I), soit avant la couche a-C (Système II). Des feuillets de graphène ont été identifiés par SEM et par spectroscopie RAMAN à 442 nm (mode 2D à 2750 cm^{-1}). La figure 1 montre une image SEM du système a-C a-C(5nm)/Ni/Si, avec des zones texturées d'aspect varié, ainsi que la signature RAMAN. La texturation des feuillets de graphène est expliquée par la diffusion du Ni dans le substrat Si durant le traitement thermique, formant des silicules de nickel identifiées par spectroscopies RAMAN et AUGER. Ces surfaces texturées ont été décorées par des nanoparticules d'or obtenues par réduction chimique de sels d'or, en vue de constituer une plate-forme SERS. La rhodamine 6G utilisée comme molécule sonde à 10^{-6} M a été détectée. Deux molécules intervenant dans la composition de pesticides, la deltaméthrine et le méthyl Parathion (MP), ont été détectées à des concentrations de 10^{-5} M et 10^{-4} M avec une haute sensibilité. Ces

résultats démontrent l'intérêt du graphène texturé et fonctionnalisé par des nanoparticules d'or pour la détection chimique à faible concentration de molécules organiques toxiques.

1. T. Tite et al., Appl. Phys. Lett., 1045(2014), 041912.

AF-14-470

CARBONES ULTRA-DURS

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-470

C. Meunier ¹, S. Mikhailov ², S. Vives ³, G. Berthout ⁴, Y. Sheleh ⁵, T. Gharbi ⁶.

¹Université de Franche-Comté - Montbéliard (France), ²NCI-Swissnanocoat - Yverdons Les Bains (Suisse), ³Université de Franche-Comté - Belfort (France), ⁴CSM instruments SA - Peseux (Suisse), ⁵NCI-Swissnanocoat - Smorghon (Biélorus), ⁶Université de Franche-Comté - Besançon (France).

Ce travail présente des résultats obtenus sur la synthèse par arc filtré de films de carbone amorphe non hydrogéné ultra-dur c'est-à-dire avec des duretés allant jusqu'à 85 GPa (8700 Vickers). Trois films de carbone déposés sur silicium (100) sont présentés pour trois conditions de dépôt dans lesquelles deux variables sont balayées : la fréquence d'arc (1Hz, 8Hz) et la rotation planétaire du carrousel porte-échantillon, pour une énergie de 100eV/ion. Ces mesures sont complétées par la détermination expérimentale du profil de densité de ces films. Les mesures de dureté sur des matériaux si durs sont sources de nombreuses difficultés car leurs duretés avoisinent celle du diamant utilisé comme indenteur et les limites des calculs basés sur les modèles de Hertz, Nix, Battacharya ou d'Oliver et Pharr (utilisé ici [1]) sont atteintes. Dans notre cas, les mesures de dureté sont réalisées avec un ultra nano indenteur (CSM Instruments-Anton Parr) et la densité est obtenue par réflexion spéculaire des rayons X à partir du profil de la densité électronique. La densité est modélisée par l'approximation de l'onde distordue de Born selon le modèle proposé par Sanyals [2] grâce au code de MAUD [3]. Les caractérisations structurales (réalisées par rétrodiffusion Rutherford de l'hélium, détection de recul élastique du silicium (RBS-ERDA) spectrométrie Raman (I_D/I_G 0.7-0.9), photoémission X (XPS), absorption UV-Visible (80% sp^3 , 20% sp^2)) montrent des carbones très tétraédriques sans domaines graphitiques, purs (%at.O<2%, %at.H<2%) répondant au domaine des ta-C et homogènes en épaisseur. Ici les films ont des épaisseurs de 150 nm à 200 nm. Les profils de dureté montrent que la dureté est diminuée à 35 GPa lorsque le dépôt est statique s'expliquant facilement par une croissance plus rapide (10nm/min), plus inhomogène et des mécanismes de relaxation d'énergie à l'impact de l'arc donnant lieu à un échauffement local et une rupture de liaisons sp^3 conduisant à une modification de la répartition des environnements sp^2 . Augmenter

la fréquence d'impact de l'arc augmente la dureté de 75 GPa à 1 Hz à 85 GPa pour 8 Hz sans accroître la vitesse de croissance (de 2.6nm/min à 2.8 nm/min).

- [1] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 4,(1992),1564.
[2] M.K. Sanyal, S.K. Sinha, A. Gibaud, K.G. Huang, B.L. Carvalho, M. Rafailovich, J. Sokolov, X. Zhao, W. Zhao, *Europhys. Lett.* 21 (1993) 691.
[3] Lutterotti, L., *CPD-IUCr Newsletter*, 32, (2005), 53.

CM-14-493

Fonctionnalisation de surface de nanodiamants par des dérivés d'acides phosphoniques

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-493

J. Alauzun, C. Presti, P.H. Mutin.

Université Montpellier 2 - Montpellier (France).

Les nanodiamants (ND), aux propriétés exceptionnelles (mécaniques, tribologiques, optiques...), sont l'objet d'un intérêt croissant. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications telles que le polissage, la lubrification, la vectorisation de médicaments, le bio-marquage ou encore dans la préparation de nanocomposites.[1]

Récemment, nous avons pu améliorer significativement la stabilité thermique de nanodiamants par une simple fonctionnalisation de leur surface par des groupements phosphates. La phosphorylation (suivie par RMN-³¹P solide) était effectuée par réaction de POCl₃ avec les ND commerciaux. Suivant les conditions expérimentales, nous avons greffé jusqu'à 1,7 mmol de phosphore par gramme de ND. Nous avons également pu démontrer que la stabilité thermique des ND sous air était augmentée d'environ 190°C et la vitesse d'oxydation était divisée par un facteur 160. [2]

Dans cet exposé, nous présenterons une nouvelle méthode de modification de surface de nanodiamants par des dérivés d'acides phosphoniques ainsi que les caractérisations physico-chimiques des matériaux obtenus. Nous montrerons que cette méthode permet d'introduire, en une seule étape, un fort taux de molécules organiques à la surface de nanodiamants (jusqu'à 1,3 mmol par gramme de ND) tout en maintenant une bonne stabilité à l'oxydation thermique et une relative stabilité à l'hydrolyse.

Afin de prouver les différentes possibilités offertes par cette voie de fonctionnalisation, nous montrerons également la possibilité de post-modifier la surface.

[1] A. Krueger, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2445; V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, *Nat. Nano.*, **2012**, 7, 11.

[2] C. Presti, J. G. Alauzun, D. Laurencin, P. H. Mutin, *Chem. Mater.*, **2013**, 2051.

CM-14-496

Nanotubes de carbone alignés synthétisés par CCVD : optimisation de rendement de synthèse et extension sur grandes surfaces pour matériaux multifonctionnels

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-496

E. Charon ¹, J. Descarpentries ¹, T. Gabard ¹, G. Bourdeau ¹, D. Porterat ¹, M. Pinault ¹, C. Reynaud ¹, P. Boulanger ², M. Mayne-L'hermite ¹.

¹CEA - Gif Sur Yvette (France), ²NAWATEchnologies - Gardanne (France).

Les tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement (VACNT) sont des candidats potentiels pour une large gamme d'applications dans les nanotechnologies. Le principal obstacle à une production industrielle est le contrôle de leurs caractéristiques (longueur, diamètre, structure...) à travers un procédé à faible coût applicable aux grandes surfaces. Dans ce contexte, le dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD) apparaît comme un processus polyvalent qui offre une croissance rapide et continue des NTC multi-parois alignés en injectant simultanément précurseurs carbonés (hydrocarbures liquides) et catalyseur (ferrocène). Nous avons démontré à l'échelle de four de laboratoire qu'en ajustant les conditions de synthèse, les caractéristiques de NTC peuvent être contrôlées dans une large gamme, et que les tapis peuvent être formés directement sur différents substrats (silicium, quartz, métaux, fibres de carbone [1-3]).

Afin d'optimiser la croissance de ces NTC alignés en termes de rendement, de vitesse de croissance, de pureté et de qualité structurale, nous avons étudié l'influence de certains paramètres de synthèse sur les caractéristiques de la croissance et des NTC. Ainsi, la diminution de la concentration en ferrocène a été testée et un protocole spécifique de simple ou de double injection a été mis en œuvre. En changeant la composition de la phase gazeuse dans une large gamme, le rendement catalytique et la vitesse de croissance ont été significativement

augmentés et optimisés, permettant la formation de NTC de grande pureté ($\geq 99.5\%$) et peu défectueux (Raman ID/IG ~ 0.3).

En concevant un nouveau four [4], nous avons étendu le procédé sur de grandes surfaces avec une bonne homogénéité et une polyvalence similaire. Ce pilote est considéré comme une nouvelle étape vers une production en ligne de VACNT plus sûre à grande échelle et à faible coût par CCVD assisté aérosol. Les propriétés de ces nanomatériaux et composites 1D sont en cours d'évaluation, et une grande variété d'applications, telles que les matériaux pour l'aérospatial [2] ou les nanocomposites pour le stockage électrochimique [5], sont envisagées.

References:

1. M. Delmas, et al., *Nanotechnology* 23, 105604 (2012)
2. S. Patel et al., *Journal of Physics: Conference Series* 429 012053 (2013)
3. C. Castro et al., *Carbon* 61, 585-594 (2013)
4. P. Boulanger et al., *Journal of Physics: Conference Series* 429, 012050 (2013)
5. S. Lagoutte et al. *Electrochimica Acta*, accepted

CM-14-659

Synthèse et caractérisation de nitrure de carbone graphitique (C₃N₄-g)

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-659

P. Gibot ¹, P. Fioux ², F. Schnell ¹, D. Spitzer ¹.

¹Nanomatériaux pour Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E) UMR 3208 CNRS-ISL-UdS - Saint-Louis (France), ²Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) UMR 7361 CNRS - Mulhouse (France).

Depuis quelques années, le nitrure de carbone à structure graphitique (C₃N₄-g) connaît un véritable engouement de la part de la communauté scientifique en raison de ses nombreuses propriétés valorisables dans un nombre important et varié de domaines d'applications. Le matériau C₃N₄-g présente en effet d'excellentes stabilités chimiques et thermiques, de très bonnes propriétés catalytique, tribologique, électronique et optique. A titre d'exemples, il peut être utilisé comme matériau de stockage de gaz, matériau photoactif dans la conversion lumière-électricité, matériau photocatalytique dans la dégradation de polluants organiques ou encore catalyseur dans les réactions de Friedel-Crafts. Récemment, l'application la plus prometteuse concerne la production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau sous irradiation de lumière visible.

Lors du congrès Matériaux 2014, des travaux de synthèse de C₃N₄-g à partir de dérivés de la guanidine et autres molécules riches en azote seront présentés et discutés. L'intérêt de ces nouvelles molécules est qu'elles sont beaucoup moins toxiques et présentent des solubilités dans divers solvants bien supérieures aux molécules largement utilisées de nos jours (cyanamide, mélamine, dicyandiamide,.). La synthèse consiste à pyrolyser les molécules choisies jusqu'à des températures de 300 – 600°C (3h) sous flux de gaz inerte. Les techniques de caractérisations usuelles (DRX, IR, XPS, adsorption d'azote, MEB...) ont été mises en œuvre afin de caractériser précisément le matériau formé. Afin de développer la surface active du C₃N₄-g, des « templates » durs de différentes natures ont été utilisés.

CM-14-670

Dépôt de fer sur nanotubes de carbone multi-parois par CVD en lit fluidisé pour applications aéronautiques

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-670

P. Lassegue ¹, L. Noé ², M. Monthieux ², B. Causat ¹.

¹Université de Toulouse, Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET/INP Toulouse/ UMR CNRS 5503, 4 allée Émile Monso, BP 44362, 31432 Toulouse Cedex 4 - Toulouse (France), ²CEMES, UPR CNRS 8011, 29 rue Jeanne Marvig, BP94347, 31055 Toulouse Cedex 4 - Toulouse (France).

A la suite de l'allègement de la structure de ses appareils, le secteur aéronautique recherche désormais à réduire la masse des équipements électroniques embarqués. Les matériaux composites de type polymères, associés à des nanotubes de carbone (CNT), matériau aux propriétés mécanique, thermique et électrique exceptionnelles [1], peuvent constituer une solution technologique prometteuse.

L'objectif de cette étude est de déposer sur la surface externe de CNT Multi-Parois (MWCNT), de métaux tels que le fer et le cuivre, en utilisant le procédé de Dépôt Chimique à partir d'une phase Vapeur en lit fluidisé par sublimation d'un précurseur organométallique. Ce procédé permet de former des dépôts uniformes sur poudres [2] et peut être transposable à l'échelle industrielle. Ces CNT revêtus de métaux serviront ensuite de charges pour les polymères.

Les MWCNT (Graphistrength®) correspondent à des tubes enchevêtrés sous forme de pelotes de taille moyenne comprise entre 500 et 600 µm, dont l'aptitude à fluidiser a été au préalable vérifiée.

Les premières expériences se sont focalisées sur le dépôt de fer. Le précurseur employé est le ferrocène $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$ (poudre pure à 98%, STREM CHEMICALS Inc.). L'influence des paramètres opératoires clés a été étudiée, en particulier la température, la durée des dépôts et la présence ou non d'hydrogène dans le gaz de fluidisation, visant à améliorer la pureté des dépôts.

Parmi les premiers résultats obtenus, les pelotes de CNT ont été analysées par MEB-EDX après un dépôt à 650°C visant à déposer 10% en masse de fer. D'après les spectres EDX, le fer semble se déposer du bord jusqu'au cœur des pelotes de MWCNT, ce qui est l'objectif visé pour améliorer les conductivités thermique et électrique des nanotubes de carbone.

Ces premiers résultats prouvent la faisabilité de déposer un matériau à base de fer sur MWCNT par CVD en lit fluidisé à partir de ferrocène, voie de dépôt sur MWCNT qui est à notre connaissance originale. Des analyses sont en cours pour déterminer l'influence des conditions opératoires sur la composition chimique, la morphologie (nanoparticules ou films continus) et la structure cristalline des dépôts.

Références :

[1] KRUEGER, A., Carbon Materials and Nanotechnology, Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, 1 vol., ch. 3, p. 186-217.

[2] N. COPPEY, L. NOE, M. MONTHIOUX, B. CAUSSAT, Chemical Engineering Research and Design (ChERD), Vol. 91, 2491–2496 (2013).

CM-14-673

Sur l'intercalation de feuillets d'or dans le graphite

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-673

M. Fauchard, S. Cahen, J.F. Marêché, P. Lagrange, C. Hérold.

Institut Jean Lamour - Vandoeuvre-lès-Nancy (France).

Ce sont, parmi les espèces donneurs d'électrons, les métaux alcalins lourds qui ont été pour la première fois insérés sous forme de feuillets mono-couches entre les plans de graphène qui structurent le graphite. Depuis cette date ancienne, d'autres métaux purs suffisamment électropositifs comme Li, Ca, Sr, Ba, Eu, Yb ont conduit également à des composés binaires lamellaires de même type.

Les métaux moins électropositifs restent insuffisamment réducteurs pour permettre un phénomène analogue. Toutefois, il est possible pour ce faire de les associer à un alcalin lourd, qui va dès lors jouer à la fois les rôles d'écarteur des plans de graphène et de vecteur d'intercalation. Il s'agit d'une méthode qui consiste à faire agir sur le graphite l'alliage fondu correspondant. C'est ainsi que divers métaux et semi-métaux tels que Hg, Tl, Bi, Sb, As ont été insérés en présence d'un alcalin lourd, mais en conduisant cette fois à des phases ternaires. Les feuillets intercalés y apparaissent ainsi comme des poly-couches au centre desquelles se situent un ou plusieurs plans du métal peu électropositif, qu'encadrent deux plans de métal alcalin.

Parmi l'ensemble de ces phases binaires et ternaires, certaines présentent des propriétés remarquables sur le plan électronique, comme par exemple la supraconductivité de KHgC_4 ou de CaC_6 .

Tout récemment, nous avons réussi à intercaler dans le graphite par la méthode de l'alliage fondu un métal de transition tout-à-fait particulier, car très nettement électro-négatif : il s'agit de l'or. En choisissant convenablement les conditions réactionnelles, il a en effet été possible d'isoler une phase ternaire de formule $\text{K}_{1,3}\text{Au}_{1,5}\text{C}_4$. L'espèce insérée y est constituée d'un triple feuillet d'or, qu'encadrent deux plans de potassium. Les cinq couches superposées entre les plans de graphène génèrent bien sûr une forte dilatation du graphite au cours de l'intercalation (environ 290 %).

Par ailleurs, un second composé ternaire a été observé, mais non encore isolé. L'insérat y est moins épais et contient une moindre quantité de métal. Sa formule s'écrit $K_{1,6}Au_{0,7}C_4$, il ne comporte qu'une seule couche d'or centrale au lieu de trois, de sorte que la dilatation consécutive à la réaction n'atteint plus que 185 %.

Enfin, un troisième composé ternaire, dont l'insérat est particulièrement peu épais, a également été observé. Il reste aujourd'hui encore assez mal connu, mais il pourrait être de nature nettement différente de celle des précédents.

AF-14-702

Traitement ultrasonore de graphite et de carbone vitreux pour l'exfoliation et la production de nanoparticules

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-702

L. Duclaux ¹, J.M. Lévêque ², L. Reinert ¹, L. Alvarez ³, S. Los ⁴, J.N. Rouzaud ⁵.

¹Univ. Savoie LCME - Chambéry (France), ²Univ. Savoie LCME - Seri Iskandar (Malaisie), ³Laboratoire Charles Coulomb UMR 5221 UM2-CNRS - Montpellier (France), ⁴IFMPAN, Poznan - Poznan (Pologne), ⁵Laboratoire de Géologie de l'Ecole normale supérieure (Ens) - Paris (France).

Le graphite et le carbone vitreux peuvent présenter un intérêt industriel lorsqu'ils sont sous forme de nanoparticules. Le graphite peut être exfolié théoriquement jusqu'à son stade ultime : le graphène. Nous avons étudié l'effet du broyage ultrasonore à 20 kHz de poudre de matériaux carbonés en suspension: graphite de Ceylan purifié (GN4, diamètre~130 µm), graphite broyé TIMREX KS4 (diamètre~ 5 µm, TIMCAL, Suisse) et carbone vitreux (particules micrométriques). Une sonde ultrasonore (20 kHz, 500 W, diamètre 19 mm ou 13 mm, Sonics and Materials) a été utilisée dans deux types de réacteur : "rosette" ou cylindrique (refroidis à 5-8 °C).

L'irradiation ultrasonore du carbone vitreux a été étudiée dans de l'eau, et dans une solution aqueuse de bromure de 1-octyl-3 méthyl imidazolium (OMImBr, 0,5% massique) pour des durées variables (<10h). La sonication du graphite a été effectuée entre 1h et 22h dans différents solvants : eau, peroxyde d'hydrogène (35 %), du cyclohexane, et une solution d'OMImBr (0,5% mass.). La sonication (20 kHz) du graphite de Ceylan a aussi été effectuée directement dans une solution sulfonitrique (30% mass.).

Les distributions de taille de particules des matériaux ont été étudiées par granulométrie laser. Les échantillons de graphites soniqués ont été caractérisés par diffraction des rayons X, MET, et spectroscopie Raman. L'analyse des bandes 2D en Raman suggère la présence d'un mélange de graphite, de carbone turbostratique et

de nanographite [1]. La sonication en présence de surfactant favorise la formation de nanographite.

La réduction de taille de particule par irradiation ultrasonore de poudres de carbone vitreux micronique (10 μm) augmente avec le temps et de la puissance d'irradiation. Des séparations par sédimentation ou par centrifugation des suspensions de carbone vitreux soniquées ont permis d'obtenir des nanoparticules de carbone (diamètre dans la gamme $< 100 \text{ nm}$). Les nanoparticules de carbone ont été caractérisées par MEB, MET, diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. La sonication du carbone vitreux induit une amorphisation de la structure expliquée par le phénomène de cavitation et les chocs interparticulaires. Pour des longues durées de traitement ultrasonore, nous avons observé une délamination des plans aromatiques et une reconstruction sous forme de nanoparticules. Le traitement ultrasonore du carbone vitreux a généré une fonctionnalité de surface.

[1] Szymon Łos et al. Carbon 55, 53-61 (2012).

AF-14-760

Influence de paramètres expérimentaux sur la genèse de feuillets de graphène en conditions solvothermales

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-760

S. Fontana, L. Speyer, S. Cahen, C. Héroid.

Université de Lorraine - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France).

En raison de ses propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, le graphène est devenu l'un des matériaux carbonés les plus étudiés au cours des dernières années. De nombreuses méthodes ont été développées pour préparer des feuillets de graphène isolés : parmi celles-ci figurent l'exfoliation mécanique de graphite, l'exfoliation de composés d'intercalation du graphite, le dépôt chimique en phase vapeur ou encore la décomposition thermique de carbure de silicium [1]. Afin de produire de grandes quantités d'échantillons de graphène et sur la base de travaux antérieurs [2], l'élaboration de ce matériau est explorée à travers une approche solvothermale, également utilisée par certains groupes pour préparer d'autres nanomatériaux carbonés[3]. Dans les présents travaux, du sodium et de l'éthanol sont placés dans un réacteur de type bombe Parr sous atmosphère inerte. Le mélange est porté en conditions supercritiques (220°C, 200 bar) pendant 72h, conduisant à la formation d'un intermédiaire réactionnel solide et sensible à l'air, probablement sous forme d'un clathrate d'éthanolate de sodium. Ce composé est ensuite pyrolysé sous azote, et le matériau carboné résultant est lavé dans de l'éthanol et de l'acide chlorhydrique. Nous présentons une étude sur l'influence de différents paramètres relatifs à la pyrolyse, tels que la température (750°C – 950°C) et la durée (2h – 24h), et à l'étape de lavage (lavage à l'éthanol, passage du produit dans un bain à ultrasons) sur le matériau final. Diverses techniques d'analyse à différentes échelles (diffraction des rayons X, MET, EELS, volumétrie d'adsorption à l'azote, ATG sous air) permettent de caractériser les échantillons synthétisés, et révèlent l'obtention d'un mélange de few-layer graphene (2 à 15 plans) et de carbone amorphe. En particulier, les surfaces spécifiques de ces matériaux peuvent atteindre 2600 m².g⁻¹ et comptent ainsi parmi les plus élevées reportées pour les matériaux de type graphène.

- [1] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo et al., Nature 490 (2012)192
- [2] M. Choucair, P. Thordarson, J. A. Stride, Nature nanotechnology 4 (2009) 30
- [3] M. Zheng, Y. Liu, S. Zhao et al., Inorganic Chemistry 49 (2010) 8674

AF-14-764

Propriétés texturales d'échantillons de nanotubes de carbone monoparois purifiés et désassemblés

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-764

S. Fontana, F. Valsaque, E. Remy, J.F. Marêché, A. Desforges, C. Hérold, B. Vigolo.

Université de Lorraine - Vandoeuvre-Lès-Nancy.

Les nanotubes de carbone (CNTs) et, en particulier, les nanotubes de carbone monoparois (SWNTs) sont reconnus pour avoir un énorme potentiel dans de nombreux domaines d'applications comme l'énergie ou l'électronique. Néanmoins la production à grande échelle d'échantillons de CNTs de haute pureté sans défaut est toujours difficile. La présence de particules métalliques et l'assemblage de ces nanotubes en faisceaux constituent des obstacles à leur utilisation. Lors de cette étude, nous avons mis en œuvre différents traitements chimiques visant à purifier et à désassembler des échantillons de CNTs. L'effet de ces traitements sur les poudres de SWNTs a été étudié par volumétrie d'adsorption. Afin d'appréhender parfaitement leur texture poreuse, plusieurs gaz possédant des propriétés physiques différentes ont été utilisés (azote et krypton à 77,3 K et dioxyde de carbone à 298 K). Afin d'exploiter les résultats expérimentaux, nous avons utilisé dans le cas de l'azote et du dioxyde de carbone des modèles classiques comme les modèles BET, BJH, HK ou NLDFT. Les isothermes d'adsorption de krypton à 77,3 K étant plus complexes, un modèle spécifique a été développé. Nous avons calculé les énergies d'interaction entre le krypton et les nanotubes à l'aide d'un modèle continu et nous avons estimé les proportions de krypton dans chaque site d'adsorption par une modélisation géométrique des faisceaux.

Cette étude nous a permis d'estimer l'accessibilité des différents types de sites : elle montre, en particulier, que le taux d'ouverture avant et après le traitement de purification n'est pas modifié alors que la proportion de rainures (fraction de surface entre deux nanotubes à la périphérie des faisceaux) accessibles est nettement améliorée. Cette modélisation permet également d'en déduire la taille moyenne des

faisceaux et montre que ceux-ci sont typiquement deux fois plus petits après le traitement de désassemblage.

AF-14-768

Mesure quantitative et résolue en espace de l'orientation locale et de l'anisotropie optique de carbones à partir de microscopies en lumière polarisée

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-768

A. Gillard, V. Gérard L., W. Patrick, C. Guillaume, C. François.

LCTS - Pessac (France).

La microscopie optique en lumière polarisée a été une des premières techniques utilisées pour la caractérisation des carbones anisotropes, qui sont biréfringents. Une technique très populaire est la détermination des angles d'extinction entre polariseur et analyseur croisés, qui a été assez récemment rendue quantitative [1].

Nous proposons une méthode d'analyse qui permet d'obtenir une mesure de l'anisotropie optique (par exemple, l'angle d'extinction « classique », i.e. lorsque les plans basaux du carbone sont à 45° de l'axe du polariseur) résolue en espace, c'est-à-dire obtenue en chaque point de la zone micrographiée. Cette méthode repose sur la détermination préliminaire de l'orientation locale des plans basaux, également résolue en espace. Ces déterminations sont possibles à partir d'un ensemble de clichés de la même zone, obtenus d'abord sans analyseur pour plusieurs orientations du polariseur, puis avec un polariseur fixe et pour plusieurs orientations de l'analyseur. Les images sont repositionnées les unes sur les autres par une procédure automatisée ; ensuite, l'orientation locale des plans graphitiques est obtenue en chaque pixel par ajustement du modèle décrivant l'intensité du faisceau polarisé puis réfléchi. Pour finir, l'angle d'extinction « classique » est déterminé également en chaque pixel par ajustement du modèle décrivant l'intensité du faisceau polarisé, réfléchi et analysé.

Il est donc possible de créer des « cartes d'orientation » et des cartes de degré d'anisotropie en superposition à une simple micrographie de matériau carboné. La

figure 1 illustre les possibilités de la procédure sur un composite C/C contenant une matrice en deux couches (Laminaire Lisse-MT et Laminaire Rugueux-HT).

[1] A. Pfrang, T Schimmel, Surface and Interface Analysis 2004;36(2):184-188.

CM-14-840

Adsorption et transport dans des modèles réalistes de schistes gazeux

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-840

C. Bousige ¹, R. Pellenq ¹, F.J. Ulm ², B. Coasne ¹.

¹MIT-CNRS - Cambridge (États-unis), ²MIT - Cambridge (États-unis).

Les gaz et huiles de schistes appartiennent à la classe des réservoirs d'hydrocarbures non conventionnels et représentent une ressource potentielle très importante. Les schistes riches en matière organique sont des composites naturels puisqu'ils sont une mixture de différents minéraux inorganiques ainsi que de matière carbonée poreuse et désordonnée, appelée kérogène. Afin de comprendre et prédire les propriétés d'adsorption, de transport, de résistance mécanique de tels carbones poreux, il convient d'élaborer des modèles atomiques réalistes permettant d'établir un lien fiable entre la structure et ses différentes propriétés. De tels modèles atomiques peuvent être obtenus par le biais de simulations Hybrid Reverse Monte Carlo (HRMC) [1,2]. Dans ces simulations, un modèle atomique numérique est produit en utilisant à la fois un champ de force réactif, permettant de décrire la chimie du matériau, et en utilisant une contrainte expérimentale sur la fonction de distribution de paires.

Dans cette présentation, des structures de kérogènes de maturités variées seront présentées. Après caractérisation standard de ces structures en termes de chimie et de distribution de tailles de pores, les modèles atomiques de kérogènes seront testés par rapport à un panel de mesures accessibles à la fois par la simulation et l'expérience, comme les isothermes d'adsorption d'azote ou d'autre gaz, densités d'états vibrationnelles et propriétés mécaniques. Ces modèles seront ensuite inclus dans des systèmes de grande taille cumulant diverses porosités afin de simuler les propriétés de transport d'hydrocarbures.

[1] R. McGreevy and L. Pusztai, Mol. Sim. 1, 359 (1988)

[2] S. Jain et al., Langmuir 22, 9942 (2006)

CM-14-881

Membranes de nanotubes de carbone monofeuillets fonctionnalisés pour l'extraction liquide-solide

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-881

J. Nicolle, H. Kaper, A. Grandjean, J. Cambedouzou.

ICSM - Bagnols Sur Cèze (France).

Les nanotubes de carbone monofeuillets (SWNTs) représentent un candidat prometteur comme matrice solide pour l'extraction sur support solide d'effluents contenant des ions polluants [1]. Ils combinent en effet une importante surface spécifique avec d'excellentes propriétés mécaniques, une grande résistance chimique, et des propriétés électriques intéressantes. De plus, ils peuvent être mis sous la forme de « papiers » qui constituent des membranes solides faciles à manipuler (Figure 1a).

Dans cette communication, nous décrivons une procédure simple pour fonctionnaliser les SWNTs par réaction de Diels Alder avec des molécules organiques possédant au moins une double ou une triple liaison carbone-carbone [2]. Nous considérons l'exemple du greffage de la molécule de diméthylacétyle dicarboxylate (DMAD) [3]. Grâce à une caractérisation minutieuse des SWNTs greffés, nous avons été capables de quantifier le taux de fonctionnalisation et d'estimer l'homogénéité du greffage. Le taux de fonctionnalisation s'est avéré modéré, avec une moyenne d'un greffon DMAD par nm de longueur de nanotube. Nous montrons qu'un tel greffage préserve les propriétés électroniques des SWNTs.

Nous présentons finalement les résultats des expériences de sorption des ions Cs⁺. Après un traitement préliminaire visant à échanger les groupements méthyles des DMAD par des atomes de sodium, nous avons mesuré l'isotherme de sorption des ions Cs⁺ (Figure 1b). Une capacité de sorption maximale de 250 mg de Cs⁺ par gramme de nanotubes a été déterminée sur nos échantillons, ce qui ouvre des perspectives stimulantes dans le domaine de la capture d'ions en milieu liquide.

[1] F. Belloni et al., *Envir. Sci. Technol.* 43, 1205 (2009).

[2] J. Cambedouzou et al., *Brevet français* FR 1351360.

[3] J. Nicolle et al., *Mater. Chem. Phys.* (2014, in press).

CM-14-960

Identification et caractérisation multi-analytique de nanocomposites carbonés naturels dérivés d'aérosols atmosphériques

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-960

M.A. Courty ¹, R. Benoit ², S. Bonnamy ³, P. Colombar ⁴, H. Glenat ¹, J.M. Martinez ⁵.

¹CNRS-UPR 8521 PROMES - Perpignan (France), ²CRMD Univ. Orléans - Orleans (France), ³CRMD Univ. Orléans - Orleans (France), ⁴LADIR UMR 7075 - Orleans (France), ⁵UPVD-UPR 8521 PROMES - Perpignan (France).

Les retombées au sol de carbone particulaire atmosphérique sont considérées comme essentiellement constituées de black carbon d'origine primaire. Peu d'études se sont intéressées aux matériaux carbonés solides créés en altitude. Cette lacune pourrait expliquer l'origine non élucidée de matériaux carbonés nanostructurés tracés dans des archives géologiques et archéologiques. Le travail présenté ici expose la démarche élaborée pour identifier des retombées récentes de nanomatériaux carbonés semblables à ceux des enregistrements anciens, remonter aux sources d'aérosols, aux mécanismes et aux conditions de synthèse. L'étude s'appuie sur un suivi de dépôts récents d'aérosols corrélatives de rentrées atmosphériques haute vitesse (météore, météorite), d'épisodes de précipitation brutale (neige, pluie, grêle) associés à des rentrées atmosphériques de masses d'air atlantique ou sahariennes, et l'analyse de filtres à particules d'avion. Toutes ces situations présentent une famille de matériaux carbonés solides constituée de filaments, fibres, films, et sphérules de couleurs variées, de taille millimétrique et infra-mm, identiques aux polymorphes carbonés des enregistrements anciens. La similitude des composés carbonés entre situations actuelles et anciennes est confirmée par les données multi-analytiques. L'analyse isotopique permet de reconnaître deux sources de carbone, pur ou mélangées: combustible fossile et biomasse actuelle. Le couplage SEM/ TEM /AFM met en évidence l'architecture nanostructurée de tous les polymorphes carbonés et la présence de nanoparticules non carbonées (métaux, oxydes

métalliques, argiles) dispersées au sein de la matrice carbonée. Le couplage DRX, Tof-SIMS et spectrométrie permet de différencier des phases cristallisées (graphite, graphène) de type papier froissé - typiques des noirs d'acétylène – et de carbones aliphatiques amorphes, souvent hiérarchisés en nanocomposites multicouches adhérant à des films d'aérosols minéraux, marins ou terrestres. Les analyses en ATD et les mesures de nano indentation montrent l'importance de la charge en nanométaux sur les propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites. Ces données suggèrent que les nanocomposites carbonés singuliers marqueraient une intensification des transformations complexes du carbone atmosphérique (écoulement diphasique, gaz/gaz, gaz/particules, catalyse, nucléation, condensation, coagulation, chute en pluie) lors des rentrées atmosphériques à haute vitesse

CM-14-1003

Optimisation de l'encapsulation de nanoparticules magnétiques dans des nanotubes de carbone et application biomédicale

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1003

D. Begin¹, X.J. Liu¹, C. Pham Huu¹, W. Baaziz¹, B. Pichon², G. Melinte², O. Ersen², C. Wilhelm³, F. Gazeau³, S. Bégin-Colin⁴.

¹CNRS - UdS - Srasbourg (France), ²UdS - CNRS - Srasbourg (France), ³Paris Diderot - CNRS - Paris (France), ⁴UdS - CNRS - Strasbourg (France).

L'association de nanoparticules d'oxydes métalliques et de nanostructures carbonées (nanotubes, nanofibres, graphènes multi-couches), fait à l'heure actuelle l'objet de nombreuses recherches du fait du potentiel énorme de tels composites (batteries, magnétisme, nanoélectronique, vectorisation de médicaments...). Nous reportons une synthèse originale en une ou deux étapes de tels nanomatériaux pour le remplissage (à fort taux) de nanotubes de carbone avec des particules magnétiques d'oxydes de fer et de cobalt présentant une taille et une forme uniformes. Le remplissage des nanotubes se fait de manière sélective lorsque ceux-ci ont subi un traitement thermique adapté afin d'éliminer l'oxygène présent à leur surface. La synthèse des nanoparticules est réalisée in situ dans les nanotubes de carbone qui jouent en fait le rôle de "nanoréacteurs". Avec le précurseur à base de fer, des nanoparticules de Fe₃-xO₄ sphériques et monodisperses en taille sont obtenues et nous notons que le diamètre des NPs à l'intérieur des NTCS est de 13 nm alors que les NPs synthétisées à l'extérieur ont un diamètre de 8 nm. Dans le cas du cobalt, la stabilité du précurseur de cobalt est très élevée et le rendement en NPS est très faible sans CNTS. Quand la synthèse est réalisée dans les NTCS, des polyèdres très bien définis de taille proche de 50 nm sont obtenus avec un fort rendement massique. De plus le confinement des particules de cobalt dans les NTCS les protège de l'oxydation.

Enfin une synthèse in situ en deux étapes (synthèse en présence du précurseur de fer puis synthèse répétée avec le précurseur de cobalt) a permis d'incorporer des

NPs magnétiques avec un rendement massique élevé. La seconde étape impliquant le précurseur de cobalt permet de stabiliser et de bloquer les nanoparticules magnétiques dans le canal interne des nanotubes. Nous avons d'ailleurs démontré que de tels CNTs magnétiques ont des applications potentielles dans le domaine biomédical : ils sont internalisés par des cellules, sont manipulables par un champ magnétique externe et ont du potentiel en imagerie par IRM et en hyperthermie.

Baaziz et al... Chem. Mat., 24 (2012) 1549-1551

Baaziz et al... J. Mat. Chem. A 1 (44) (2013) 13853-13861

CM-14-1005

Inkjet printing of orientated arrays of single-wall carbon nanotubes

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1005

F. Torres-Canas ¹, C. Zamora-Ledezma ², C. Blanc ¹, P. Silva ², E. Anglaret ¹.

¹L2C-UM2 - Montpellier (France), ²IVIC - Caracas (Venezuela, république bolivarienne du).

Nanotube-based patterns and films have exciting potential applications in electronics and opto-electronics. One of the key issues to optimize the electrical and optical properties of nanotube arrays is the control of their orientation. So far, orientation of nanotubes in thin films was achieved i) directly during CVD growth [1], ii) using liquid dispersions: by dielectrophoresis [2], in an hydrodynamic flow [3,4], in the field of an host liquid crystal [5], by formation of a liquid crystal in concentrated suspensions [6], or iii) by stretching composites [7]. However, versatile and industry-compatible methods are still needed, and inkjet printing appears to be a good candidate. Recently, Denneulin et al. reported an heterogeneous orientation of SWNT in inkjet printed lines, with a preferential orientation parallel to the lines at the edges and perpendicular in the sub-surface [8]. On the other hand, Beyer et al. reported an homogeneous alignment parallel to the lines for inkjet printed SWNT, and assigned it to the formation of a nematic phase for special printing rates [9].

Here, we present a coupled Raman/SEM study of the alignment of SWNT during inkjet printing of aqueous suspensions as a function of temperature, nanotube concentration and printing conditions. We report a very good alignment of the nanotubes, especially at the edges of the printed patterns, and we discuss the contributions of hydrodynamics and thermodynamics to the orientation.

References

[1] K. Hata et al, Science (2004), 306, 132002 ; [2] S. Shekhar et al. ACS Nano (2011), 5, 1739 ; [3] C. Zamora-Ledezma et al, Nano Lett., (2008), 8 (12), 4103 ; [4] Q. Li et al, J. Phys. Chem. B (2006), 110, 13926 ; [5] N. Ould-Moussa et al, Liq.

Cryst. (2013), 40, 12 ; [6] C. Zamora-Ledezma et al, Phys. Rev. E. (2011), 84, 062701 ; [7] C. Zamora-Ledezma et al, Phys. Rev. B. (2009), 80, 113407 ; [8] A. Denneulin et al, Carbon (2011), 49, 2603 ; [9] S.T. Beyer et al. Langmuir (2012), 28, 8753.

AF-14-1094

Nanostructures de Carbone Dopées pour l'Emission de Champ

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-1094

R. Wang ¹, R. Arenal ², A. Masseboeuf ¹, M. Monthieux ¹.

¹CEMES - Toulouse (France), ²INA - Zaragoza (Espagne).

Les remarquables propriétés physiques et chimiques des nanotubes de carbone (C-NT) ont fait que ces nanostructures (NS) ont attiré un très grand intérêt ces vingt dernières années (1-4). A titre d'exemple, nous soulignons les qualités exceptionnelles de ces nano-objets dans l'émission de champ (5). Notons également que d'autres NS de C, telles que les nano-cônes (6), se sont aussi révélées comme de très bons émetteurs de champ (7). Par ailleurs, les propriétés électroniques de tous ces nanomatériaux de C peuvent être modulées via l'incorporation des atomes dopants dans leurs structures (2, 8). Dans ces travaux, nous avons donc étudié le dopage (par de N et/ou du B) de différentes sortes des NS de C, sur lesquelles nous étudierons par la suite leurs propriétés d'émission de champ.

Nous avons combiné des études par TEM ((HRTEM) et STEM-EELS) dans des microscopes corrigés d'aberrations (travaillant à 80 kV pour éviter l'endommagement des NT) avec des mesures de XPS. L'ensemble de ces analyses nous a permis d'étudier la structure de ces nano-objets ainsi que d'identifier et de connaître précisément leur composition élémentaire (même au niveau sous-nanométrique), Figure 1. Tous ces résultats seront discutés en profondeur dans cette contribution.

Ces études sont financées par les projets LASCAR (ANR-13-BS04-0007) et ESTEEM2 (I3-UE, 312483), ainsi que par le LEA-TALEM (CNRS-U. Zaragoza).

Références

1. Iijima, S. Nature (1991).
2. Odom, T. W., et al. J. Phys. Chem. B (2000).

3. Ayala, P., Arenal, R, et al. Rev. Mod. Phys. (2010).
4. Fu, X. N. et al. Solid Films (2013).
5. Liu, C., et al. J. Nanoeng. & Nanosys. (2013).
6. Jacobsen, R. L. & Monthieux, M. Nature (1997).
7. Houdellier, F., et al. Carbon (2012).
8. Lim, S. H. et al. Phys. Rev. B (2006).

CM-14-1099

Configuration Atomique des Nanotubes Monoparoi de Carbone Dopés à l'Azote: Etudes Expérimentaux et Théoriques

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1099

R. Arenal ¹, K. March ², C. Ewels ³, X. Rocquefelte ³, M. Kociak ², A. Loiseau ⁴, O. Stephan ².

¹Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA), Instituto de Nanociencia de Aragon (INA), Universidad de Zaragoza - Zaragoza (Espagne), ²Laboratoire de Physique des Solides (LPS), CNRS UMR 8502, Université Paris Sud XI - Orsay (France), ³Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS UMR6502, Université de Nantes - Nantes (France), ⁴Laboratoire d'Etude des Microstructures (LEM), UMR 104 CNRS-ONERA - Chatillon (France).

La configuration atomique d'un dopant dans une nanostructure (NS) a un rôle très important dans les propriétés de celle-ci. C'est le cas, par exemple, des nanotubes de carbone dopés à l'azote (CN_x-NT), où leurs propriétés (optiques, électroniques) dépendent de l'arrangement atomique des atomes dopants dans ces NS [1-4]. Il est donc indispensable d'avoir accès à cette information à une échelle locale, voire atomique. Ce genre d'études nécessite des mesures de précision, combinant une haute résolution spatiale et une haute sensibilité spectroscopique. Pour atteindre ces objectifs, nous avons développé des études EELS résolus atomiquement, Fig. 1. Cela nous a permis de détecter des atomes individuels d'azote dans des nanotubes de carbone mono-paroi. Par ailleurs, ces résultats ont été interprétés par des calculs ab-initio, Fig. 1(c-d). Ces études ont permis d'élucider une question cruciale concernant la configuration atomique de l'azote de ces NT-CN_x monoparoi ce qui aura une grande importance pour les potentielles applications technologiques de ces nanostructures [5]. L'ensemble de ces résultats sera discuté en profondeur dans cette contribution.

Ces études ont été financées par les projets ESTEEM2 (I3-UE, 312483) et CNRS (FR3507).

[1] R. Arenal, X. Blase, A. Loiseau, *Adv. Phys.* (2010).

[2] P. Ayala, R. Arenal, et al., *Rev. Mod. Phys.* (2010).

[3] P. Ayala, R. Arenal, et al., *Carbon* (2010).

[4] C.P. Ewels, M. Glerup, *J. Nanosci. Nanotech.* (2005).

[5] R. Arenal, et al., submitted.

Fig. 1. (a) Image HAADF d'un NT-CN_x, un spectre-image EELS (SI) a été acquis dans la région en rouge. (b) Sélection de 3 spectres individuels extraits du SI ((i)-(iii)), le quatrième spectre est la somme des (i) & (ii). (c) Structures fines près du seuil N-K montrant un pic à ~401 eV. Nos calculs ab-initio (DFT), nous ont montré qu'il correspond à une configuration de N en substitution, (d).

CM-14-1232

Effet de la stoechiométrie et de réactivité des supports sur la morphologie des CNTs croissant sur ceux-ci par CVD assisté par catalyseur

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1232

B. Bouchet-Fabre ¹, M. Pinault ¹, M. Mayne-L'hermite ¹, F. Alvarez ², C. Reynaud ¹, T. Minéa ³.

¹CEA-NIMBE - Saclay (France), ²Unicamp-LIITS - Campinas(sp) (Brésil),

³UPsud-LPGP - Orsay (France).

Nous présentons la forte influence de la stoechiométrie des substrats sur la croissance de nanotubes de carbone CNT par dépôt chimique en phase vapeur CVD à 850° C, assisté de ferrocène comme source de catalyseur.

Des couches minces sous-stoechiométriques de tantale nitruré (TaN_{1-x} , Ta_3N_{5-x}) et de titane nitruré (TiN_{1-x}) ont été déposées par pulvérisation magnétron sur silicium et utilisées pour étudier l'influence du substrat sur la croissance de nanotubes de carbone alignés. Les substrats bruts et les interfaces CNTs/substrat ont été caractérisés par diffusion des RX aux grands angles en incidence rasante GIWAXS, microscopie à balayage et XPS. La morphologie des nanotubes de carbone explorés par microscopie électronique (balayage, transition) dépend fortement des substrats-couches minces : on observe en particulier une discontinuité de leur diamètre et vitesse de croissance au passage à la stoechiométrie des couches minces. On observe aussi une croissance plus ou moins rectiligne des CNTs suivant la nature de la couche mince support. Ces effets seront analysés en fonction de la réactivité de la surface, des échanges atomiques et des phases catalytiques formées durant le processus.

AF-14-1296

Synthèse de nanotubes de carbone (NTCs) dans une matrice d'alumine nanoporeuse(PAA). Etudes de l'impact de la taille de nanopores, du volume et de la morphologie du catalyseur de Ni sur la distribution des NTCs

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-1296

L. Sacco, I. Florea, M. Châtelet, C.S. Cojocar.

Ecole Polytechnique - Palaiseau (France).

Recentement les matrices d'alumine poreuse(AAP) ont commencée d'être utilisée comme support pour la croissance des nanotubes des carbone (NTCs) qui trouvent des applications dans le domaine de l'électronique [1]. Leur particularité dérive du fait qu'en ajustant convenablement les paramètres d'anodisation on peut synthétiser des membranes nanoporeuses avec des caractéristiques bien définies en termes de taille, diamètre et longueur de nanopores. Une fois la matrice synthétisée le dépôt du catalyseur de Nickel à la base des pores se fait en utilisant un procédé d'électrodéposition en mode pulsé qui permet de mieux contrôler le volume des nanoparticules déposés. La croissance de NTC à l'intérieur des nanopores est réalisée en utilisant la méthode de synthèse CVD assistée par filaments-chauds. Le présent travail est consacré à l'étude de l'influence de la taille de pores, le volume du catalyseur et de sa morphologie sur la distribution de NTC synthétisés dans la matrice poreuse. Les différents études réalisées nous ont permis d'observer que le volume et la morphologie de la nanoparticule catalytique a la base des pores sont des paramètres critique pour la croissance de NTCs. La figure montre des images de microscope électronique à balayage enregistrées sur des échantillons où la synthèse de NTC a été effectuée. Pour les matrices support la taille moyenne de pores est de 35nm et respectivement de 50 nm. Concernant le croissance des NTCs on peut deviner à travers les images MEB qu' il y a une différence au niveau de la densité des tubes dans le deux situations ce que nous corrélons a la taille des pores

qui détermine la mise en forme de la nanoparticule catalytique. Pour comprendre ce phénomène nous avons effectué des études complémentaires par MEB et MET sur des échantillons en lames minces préparées par FIB après dépôt des nanoparticules et la croissance des nanotubes.

CM-14-1305

Remplissage de nanotubes de carbone hydrophobes par l'eau

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1305

E. Paineau ¹, P.A. Albouy ¹, S. Rouzière ¹, S. Rols ², P. Launois ¹.

¹Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, Université Paris-Sud, Bât. 510 - 91405 Orsay (France), ²Institut Laue-Langevin, BP 156 - 38042 Grenoble (France).

Le remplissage spontané par l'eau des nanotubes de carbone (NTC), hydrophobes, est un phénomène contre-intuitif et qui n'est pas entièrement résolu. Cependant, certaines études laissent espérer que les membranes à base de NTC pourraient appartenir à la prochaine génération de membranes pour la filtration de l'eau de mer par osmose inverse. Après un rapide résumé des propriétés originales de l'eau confinée dans les nanotubes de carbone, nous nous focaliserons sur la structure de l'eau au cours du remplissage des NTC [1]. Nous présentons ici une étude complète in situ du remplissage de NTC monoparois, réalisée à température ambiante par diffusion des rayons X. Une méthode systématique a été développée pour déterminer les profils de densité radiale de l'eau à partir des variations de l'intensité diffusée. Le remplissage par l'eau est homogène en dessous de 4% en masse tandis qu'au-delà, l'eau se structure en trois couches distinctes. Ces résultats seront discutés par rapport aux études théoriques et de simulations existantes, qui soulignent l'importance des modifications du réseau de liaisons hydrogène de l'eau nanoconfinée et des interactions entre l'eau et la paroi du nanotube.

[1] E. Paineau, P.-A. Albouy, S. Rouzière, A. Orecchini, S. Rols and P. Launois, Nano Lett. 2013, 13, 1751

CM-14-1310

Nanotexture des pyrocarbones: caractérisation et modélisation

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1310

G. Vignoles ¹, J.M. Leyssale ², J.P. Da Costa ³, P. Weisbecker ², M. Monthieux ⁴, C. Germain ³, P. Puech ⁴, H.E. Fischer ⁵, S. Jouannigot ², P. Mallet-Ladeira ⁴, N. Ratel-Ramond ⁴, S. Joulié ⁴, B. Farbos ⁶, R. Urs ⁷, M. Lalanne ¹, A. Gamboa ¹, G. Chollon ².

¹Université Bordeaux - LCTS - Pessac (France), ²CNRS - LCTS - Pessac (France), ³Bx Sci Agro - IMS - Talence (France), ⁴CNRS - CEMES - Toulouse (France), ⁵ILL - Grenoble (France), ⁶Université Bordeaux - LCTS/IMS - Pessac (France), ⁷Université Bordeaux - IMS - Talence (France).

Les carbones pyrolytiques ou pyrocarbones sont des constituants essentiels en tant que matrice ou interphases de matériaux composites destinés à des applications sous hautes températures dans les domaines aérospatial et de l'énergie. Leurs performances dépendent fortement de leur nanotexture, qui est très variée et doit être contrôlée lors de la fabrication par dépôt ou infiltration chimique en phase vapeur (CVD/CVI). Nous récapitulerons ici des travaux récents sur les pyrocarbones.

Trois variétés texturales ont été préparées, avec des tailles de domaines cohérents variant entre 2 et 5 nm : le Laminaire Lisse, avec un degré moyen de texturation, les Laminaires Rugueux et Régénéré, avec un degré élevé de texturation. Ils ont été soumis à des traitements thermiques à des températures croissantes.

Une caractérisation par diffraction de neutrons a permis la production de Fonctions de Distribution de Paires (PDF), qui permettent de bien distinguer ces pyrocarbones les uns des autres, et de facteurs de structure, qui donnent des informations sur les tailles de « cristallites », informations confirmées par spectroscopie Raman.

Sur la base d'images de MET à haute résolution en mode franges de réseau (HRTEM-LF), des indicateurs quantitatifs basés sur la corrélation spatiale des orientations de texture permettent également de distinguer les différents pyrocarbones.

La structure et les propriétés de pyrocarbones hautement texturés ont été simulées par la méthode de reconstruction atomistique guidée image (IGAR), qui combine une analyse et une synthèse d'images et des simulations de dynamique moléculaire. Des indicateurs structuraux comme des images HRTEM-LF simulées, des facteurs de structure et des PDF sont comparés aux données expérimentales : l'accord est excellent pour les formes les plus texturées, les autres variétés requérant des outils plus performants et des dimensions de modèle supérieures.

Des propriétés mécaniques et thermiques sont calculées sur ces modèles, ce qui donne accès à une corrélation structure/propriétés. On note en particulier l'influence de la distribution de défauts comme les joints de domaines graphéniques, les dislocations-vis et les défauts ponctuels. La comparaison avec des tests de nano-indentation donne un bon accord.

Nous discuterons pour finir de l'applicabilité potentielle de ces méthodes de modélisation à d'autres types de carbones.

Les auteurs remercient l'ANR pour son financement du projet « PyroMaN » (ANR-BLAN-2010-0929).

CM-14-1358

Apports de la spectroscopie Raman et de l'imagerie Raman rapide à l'étude des allotropes .

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1358

B. Beccard ¹, M. Wall ².

¹Thermo Scientific - Villebon (France), ²Thermo Scientific - Madison (États-unis).

La spectroscopie Raman , quoique déjà ancienne , est une technique permettant l'étude des différents allotropes du carbone . Les techniques de cartographies associées à la spectroscopie Raman ont permis des études sur le graphène et différents types de films DLC .

La demande pour des analyses avec des résolutions spatiales de plus en plus grandes et pour l'analyse de surfaces de plus en plus grandes sur des substrats divers a conduit à des développements instrumentaux permettant une plus grande sensibilité et une plus grande vitesse d'analyse .

L'analyse par spectroscopie Raman reste cependant tributaire de la variabilité des spectres en fonction de la longueur d'onde de l'excitatrice et de la puissance laser appliquée à l'échantillon .

Un autre "inconvenient" de la spectroscopie Raman est la forte densité énergétique appliquée à l'échantillon qui peut conduire à des transformations de celui ci.

Des exemples d'application et des conséquences sur les spectres de ces différents paramètres seront étudiés dans le cas des nanotubes de carbone , du graphène et de films DLC , ainsi que sur des nanocristaux de diamants.

KN-14-1378

Modélisation atomistique de carbones graphéniques nanocristallins 2D et 3D: structure et propriétés élastiques

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#KN-14-1378

B. Farbos ¹, J.P. Da Costa ², P. Weisbecker ¹, C. Germain ², H.E. Fischer ³, G.L. Vignoles ¹, J.M. Leyssale ¹.

¹LCTS - UMR 5801 CNRS-Univ. Bordeaux-Herakles-CEA - Pessac (France), ²IMS UMR 5218 CNRS-Univ. Bordeaux-IPB - Talence (France), ³Institut Laue-Langevin - Grenoble (France).

Les propriétés exceptionnelles - mécaniques, thermiques, électroniques - du graphite et du graphène sont bien connues. Cependant, de nombreux matériaux ou nanomatériaux carbonés, dérivant de ces structures idéales, sont constitués de plans de carbone hexagonal (graphène) de seulement quelques nanomètres, connectés entre eux par des défauts (joints de grains) et pouvant être empilés les uns sur les autres de manière désordonnée (empilement turbostratique). C'est souvent le cas des feuillets de graphène synthétisés par dépôt chimique à partir de la phase vapeur (CVD) ou des carbones pyrolytiques - constituant les matrices ou interphases de matériaux composites pour applications à haute température - également déposés par CVD. On peut également citer le gars de matériaux, initialement cristallins, soumis à un flux prolongé d'électrons, de neutrons ou d'ions. Les propriétés de tels matériaux, pour lesquels le ratio entre cristallites et défauts est proche de 1, sont mal connues.

Nous avons récemment proposé une démarche originale: la méthode IGAR, pour "Image Guided Atomistic Reconstruction" [1,2] permettant de générer des représentations réalistes de ce type de matériaux en combinant analyse (2D) et synthèse (3D) d'images de microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) et simulations de dynamique moléculaire. Dans cet exposé nous présenterons cette méthode ainsi que des résultats obtenus ces dernières années concernant la nano-texture/structure de différents pyrocarbones (PyC). Nous montrerons que cette méthode permet de générer des modèles capables de

reproduire à la fois les images HRTEM des matériaux (nanotexture) ainsi que les données de diffraction (nanostructure) dans les espaces réel et réciproque, de manière suffisamment quantitative pour différencier des PyCs dont les tailles de cristallites, obtenues par diffraction, ne diffèrent que de quelques nm.

Nous discuterons ensuite de la relation entre la nano-structure/texture de ces matériaux et leurs modules élastiques en traction, calculés à partir des modèles par dynamique moléculaire. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus pour des modèles de graphène poly-cristallin, générés de manière similaire.

Les auteurs remercient l'ANR pour son financement du projet « PyroMaN » (ANR-BLAN-2010-0929).

[1] Leyssale et al. *App. Phys. Lett.* 95, 231912 (2009).

[2] Leyssale et al. *Carbon* 50, 4388 (2012).

AF-14-1420

Cinétique de perte d'hydrogène de a-C:H chauffés : étude par spectroscopie Raman multi longueur d'onde.

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-1420

C. Pardanaud ¹, C. Martin ¹, G. Giacometti ¹, P. Roubin ¹, R. Arenal ², R. Fernandez-Pacheco ², P. Puech ³, M. Biggs ⁴.

¹Université Aix-Marseille/CNRS - Marseille (France), ²Universidad de Zaragoza - Zaragoza (Espagne), ³Université de Toulouse/CNRS - Toulouse (France), ⁴Adelaide University - Adelaide (Australie).

La spectroscopie Raman est une technique de choix pour la caractérisation du carbone. La puissance de cette technique ne s'arrête pas à de l'identification puisque par l'analyse des bandes associées aux modes de vibration du matériau étudié, il est également possible d'obtenir d'autres informations : composition chimique, taux de carbone sp^2/sp^3 , présence de défauts, ... L'influence d'un chauffage par un traitement thermique permet également de mieux connaître les matériaux étudiés. La structure électronique des carbones hybridés sp^2 fait également de la spectroscopie Raman une spectroscopie résonante : utiliser plusieurs longueurs d'onde permet d'obtenir plus d'informations sur ceux-ci (les courtes longueurs d'ondes étant résonantes avec les domaines aromatiques de petite taille).

Nous avons par le passé utilisé des traitements thermiques sur des carbones amorphes hydrogénés (a-C:H) et couplé la spectroscopie Raman à d'autres techniques (analyse par faisceau d'ions, spectroscopie de masse) permettant d'étudier leur stabilité thermique et la perte d'hydrogène [1]. Nous avons ainsi pu relier certains paramètres spectroscopique au taux d'hydrogène du a-C:H étudié. Nous avons à la suite de cela mis en évidence le dégazage à long terme de l'hydrogène dans un a-C:H de type « hard » en mesurant sous atmosphère inerte l'évolution en temps réel des spectres Raman du matériau (échelles de temps : jusqu'à 4 jours) [2]. Cette étude est généralisable à une plus vaste gamme de a-C:H ou a-C:D [3]. Nous avons également effectué une étude multi longueur d'onde d'un grand nombre de carbones présentant un large spectre d'état de désordre, qui nous

a permis de conclure qu'en fonction de la longueur d'onde étudiée les spectres étaient plus ou moins sensibles à l'état de désordre local [4].

Le travail que nous présentons exploite ce dernier point. Il s'agit d'une analyse Raman multi longueur d'onde couplée à une analyse Raman thermique sur des temps longs de a-C:H afin de mieux caractériser la perte d'hydrogène en fonction de la taille des domaines aromatiques à proximité desquels ces hydrogènes sont liés. Une analyse de perte d'énergie d'électrons (EELS) est également utilisée afin de contrôler le taux de carbone sp^3 .

[1] C. Pardanaud et al., *Diamond Relat. Mater.* 34, 100 (2013).

[2] C. Pardanaud et al., *Diamond Relat. Mater.* 37, 92 (2013).

[3] C. Pardanaud et al., en prép. (2014)

[4] C. Pardanaud, et al., *Vib. Spec.* 70, 187 (2014).

CM-14-1422

Nanostructuration du graphène multifeuillets par voie catalytique : étude par 3D TEM et spectroscopie EELS

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1422

G. Melinte ¹, S. Moldovan ¹, O. Ersen ¹, S. Begin-Colin ¹, I. Florea ², R. Arenal ³, W. Baaziz ⁴, I. Janowska ⁴, D. Begin ⁴, C. Pham-Huu ⁴.

¹Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), CNRS - Université de Strasbourg - Strasbourg (France), ²Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM), École Polytechnique - CNRS - Palaiseau (France), ³Instituto de Nanociencia de Aragon (INA), Universidad de Zaragoza - Zaragoza (Espagne), ⁴Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé (ICPEES), CNRS - Université de Strasbourg - Strasbourg (France).

La nanostructuration du graphène multifeuillets (FLG) par voie catalytique est un processus très étudié de nos jours, en raison des applications potentielles des nanostructures ainsi obtenues. Il peut être induit par l'action catalytique des nanoparticules (NPs) à base de fer déposées sur les FLGs soumises à un traitement thermique sous hydrogène. Le résultat est la création des tranchées dans les feuillets avec une certaine profondeur, largeur et orientation. Pour comprendre ce processus et résoudre les caractéristiques du système final, nous avons utilisé la tomographie électronique combinée à la microscopie à haute résolution et à la spectroscopie EELS [1]. Elles ont permis de déterminer l'orientation des tranchées dans des directions de type « zigzag » et « armchair » et de montrer que l'activité catalytique des NPs est liée à leurs positions initiales par rapport à la topographie du support constituée de bords, marches et terrasses. L'influence des marches sur les caractéristiques du système final a été aussi étudiée : si la hauteur de la marche est inférieure à la taille de la particule, celle-ci continue de découper en restant en contact avec le plan graphitique initial (Figure), tandis que si la hauteur est supérieure à la taille des particules, des tunnels sont créés à l'intérieur de la feuille

par l'avancement des NPs. En revanche, si une particule rencontre un bord durant la découpe, son activité par la suite dépend de l'angle d'incidence, ce qui peut s'expliquer par un déséquilibre entre les forces d'interaction entre la particule et les parois latérales de la tranchée.

[1] G. Melinte et al, Nat Commun, in press.

Figure: Etude par tomographie électronique de l'influence d'une marche sur le processus catalytique : a) image TEM; b) coupe longitudinale par la reconstruction; c), d) coupes transverses aux positions indiquées sur l'image TEM.

CM-14-1466

Raman spectroscopy as a tool to study the doping of graphene

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1466

M. Paillet ¹, R. Parret ¹, M. Rubio-Roy ², A. Tiberj ¹, J.R. Huntzinger ¹, P. Landois ¹, M. Mikolasek ¹, S. Contreras ¹, J.L. Sauvajol ¹, E. Dujardin ², A.A. Zahab ¹.

¹L2C Université Montpellier 2 - CNRS - Montpellier (France), ²CEMES Université de Toulouse - CNRS - Toulouse (France).

In this communication, we will illustrate how Raman spectroscopy can be used to study the doping of graphene. We will first report data recorded by in situ Raman experiments on single-layer (SLG) graphene during exposure to rubidium vapor. By this way, we have been able to follow continuously the changes of the G and 2D bands features over a broad doping range (up to about 10^{14} electrons/cm²). Previous theoretical predictions have shown that the evolution of the G-mode in SLG results from the competition between adiabatic and non-adiabatic effects. We emphasize that a possible substrate pinning effect, which inhibits the charge-induced lattice expansion of graphene layer, can strongly influence the G band position [1].

In the second part, we will show that the charge carrier density of graphene exfoliated on a SiO₂/Si substrate can be finely and reversibly tuned between electron and hole doping with visible photons. This photo-induced doping happens under moderate laser power conditions but is significantly affected by the substrate cleaning method. In particular, it requires hydrophilic substrates and vanishes for suspended graphene. These findings also suggest that Raman spectroscopy is not always as non-invasive as generally assumed [2].

Finally, we will discuss how these results can be useful to extract information about graphene doping and strain from Raman measurements.

References

[1] R. Parret, M. Paillet, J.-R. Huntzinger, D. Nakabayashi, T. Michel, A. Tiberj, J.-L. Sauvajol, A.-A. Zahab, *ACS Nano*, 7 (2013) 165.

[2] A. Tiberj, M. Rubio-Roy, M. Paillet, J.-R. Huntzinger, P. Landois, M. Mikolasek, S. Contreras, J.-L. Sauvajol, E. Dujardin, A.-A. Zahab, *Scientific Reports*, 3 (2013) 2355.

CM-14-1511

Graphène nanoporeux stable à l'air

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1511

O. Yuschuk ¹, J. Landers ¹, J. Coraux ¹, M. De-Santis ¹, N. Bendiab ¹, L. Magaud ¹, S. Lamare ², F. Chérioux ².

¹Université Grenoble Alpes, Institut NEEL - Grenoble (France), ²Université de Franche-Comté, Institut FEMTO-ST - Besançon (France).

Des propriétés peu accessibles dans le graphène idéal ont été prédites en présence de nanopores, notamment une bande interdite au niveau de Fermi [1], particulièrement intéressante dans l'objectif d'une électronique logique, et des bandes électroniques plates, propices au développement du magnétisme [2]. Les méthodes rapportées dans la littérature, « top-down », qui consistent à lithographier une couche pleine de graphène, n'offrent qu'une résolution spatiale limitée, et génèrent des défauts sur les bords susceptibles de localiser des états électroniques. Nous avons développé une approche « bottom-up » offrant une résolution spatiale ultime dans la définition de la taille des pores. Cette approche repose sur une réaction de polymérisation dite convergente (une crotonisation), confinée à deux dimensions sur la surface de substrats métalliques (e.g. Au, Ag, Cu), qui conduit à la formation d'un réseau seulement constitué de cycles benzéniques interconnectés. Notre étude s'appuie sur des mesures par microscopie à effet tunnel, sous ultra-haut vide, in situ. Ces résultats expérimentaux sont confrontés à des simulations ab initio qui permettent d'établir la structure des réseaux poreux et d'intermédiaires réactionnels. Les réseaux poreux obtenus sont stables à l'air, comme le montre une analyse par microscopie après exposition à l'air, ainsi que des mesures par spectroscopie Raman à l'air.

References

- [1] T.G. Pedersen et al. Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136804.
- [2] J. Landers, et al. submitted

CM-14-1525

Nanotubes de carbone semi-conducteurs obtenus sans séparation : un matériau bas coût pour l'électronique plastique

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1525

M. Jouni, N. Hugot, J.P. Simonato, C. Celle, P. Chenevier.

CEA - Grenoble (France).

Les nanotubes de carbone (NTC) monoparois sont synthétisés sous la forme d'un mélange de NTC métalliques et de NTC semi-conducteurs, les deux types montrant des qualités remarquables pour l'électronique. Malheureusement, les NTC métalliques produisent des court-circuit dans les applications en semi-conducteur, et les méthodes de séparation de deux types sont très coûteuses, ce qui rend le matériau séparé inaccessible pour les technologies de l'électronique plastique.

Nous proposons une méthode d'extinction chimique sélective [1] des NTC métalliques qui élimine la source de court-circuit sans séparation, et conserve la très grande qualité des NTC semi-conducteurs. Cette réaction sélective, utilisant un nouveau réactif : le diazoéther, est également efficace sur les NTC de petits et grands diamètres (sources de NTC CoMocat, arc, torche à plasma). Le produit, obtenu en solution aqueuse, peut être directement utilisé dans les procédés d'impression et de spray. Les transistors fabriqués par spray de NTC sur plastique PEN montrent un gain d'un facteur 100 dans le rapport Ion/Ioff lorsque les NTC ont été traités par le diazoéther.

[1] Darchy L, Hanifi N, Violla F, Voisin C, Bayle P-A, Genovese L, Celle C, Simonato J-P, Filoramo A, Derycke V, Chenevier P. A highly selective non-radical diazo coupling provides low cost semi-conducting carbon nanotubes. Carbon. 2014;66(0):246-58

CM-14-1533

Simulation de systèmes hybrides nanotubes - molécules photo-actives

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1533

A. Belhboub ¹, P. Hermet ², A. Rahmani ³, J.L. Bantignies ¹.

¹Université Montpellier 2, Laboratoire Charles Coulomb UMR 5221, F-34095 - Montpellier (France), ²Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ³Laboratoire de Physique des matériaux et Modélisation des Systèmes, Université Moulay Ismaïl, Faculté des sciences (Unité associée au CNRST-URAC08), - Meknès (Maroc).

L'étude des systèmes hybrides MPA@CNT de type *peapods* mettant en jeu des molécules photoactives (MPA) confinées dans des nanotubes de carbone monofeuillets (CNT) trouve sa motivation dans la possibilité de moduler, voir contrôler, les propriétés physiques des nanotubes.

De nombreuses études expérimentales, utilisant en particulier les spectroscopies vibrationnelles, s'intéressent aux propriétés physiques de ces systèmes hybrides. Le point clé de cette problématique est la nature de l'interaction entre la matrice du nano confinement et les MPAs. Son étude s'avère complexe et nécessite une confrontation entre les données expérimentales et des modélisations.

Dans ce travail, nous étudions les systèmes hybrides MPA@CNT au travers de modélisations réalisées dans différents cadres allant de l'utilisation de la dynamique moléculaire à celle de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le point limitant pour un calcul pur en DFT est le temps de calcul. Ce dernier qui varie en N^3 (N étant le nombre d'atomes) devient très important dès que N dépasse une centaine d'atomes pour des calculs de minimisation d'énergie et encore plus pour des calculs de phonons. Dans ce contexte, l'étude des systèmes hybrides avec des MPAs organiques est délicate. En effet, les MPAs sont des molécules complexes comprenant en général des chaînes latérales pour la solubilité du système. A titre d'exemple, le système hybride le plus petit étudié est constitué d'une molécule d'oligomère de thiophène fonctionnalisé avec des CH₃ aux extrémités à

l'intérieur d'un tube (11,0) et contient 344 atomes. Pour que les temps de calculs ne soient pas prohibitifs, nous avons testé différentes méthodes de simulation des spectres vibrationnels des MPA@CNT depuis la dynamique moléculaire (DM), des calculs semi-empiriques (*Tight Binding*), et des calculs hybrides MD/DFT. Nous discuterons en détails les résultats comparant les modélisations à des données expérimentales pour deux types de MPAs : molécules 1D de type oligomère du thiophène, et molécules 2D de type phthalocyanine encapsulées dans les nanotubes.

CM-14-1538

Transformation in situ à l'ambiante de peapods individuels en nanotubes de carbone double parois: vers une modification in situ et à la demande de nanocomposants de type FET

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1538

M. Berd¹, V. Prudkovskiy², E. Pavlenko³, K. Katin⁴, M. Maslov⁴, P. Puech³, W. Escoffier², M. Goiran², B. Raquet², M. Monthieux³.

¹Université de Tizi-Ouzou - Tizi-Ouzou (Algérie), ²LNCMI - CNRS - INSA, Université de Toulouse - Toulouse (France), ³CEMES - CNRS, Université de Toulouse - Toulouse (France), ⁴National Nuclear Research University - Moscou (Russie, fédération de).

La conversion de 'peapods' en NTC bi-paroi (DWCNTs) est possible à 1300 °C, ou en irradiant avec un laser infra-rouge ou UV non résonnant. Afin de pouvoir convertir un peapod connecté, nous avons développé une stratégie consistant à exciter en très forte résonance les C₆₀ sans pour autant exciter le tube hôte. Nous avons déterminé l'énergie d'excitation (338nm) et irradié les peapods avec cette longueur d'onde. Dans ces conditions, les C₆₀ absorbent très fortement l'énergie, se dissocient et forment un nanotube interne (Fig1) sans affecter le tube externe. La transformation est possible à l'air, prouvant que le tube externe joue le simple rôle de réacteur. Fig2 montre les spectres Raman (515nm) avant et après irradiation. La transformation dépend de la dose, suggérant une photolyse multi-photons différente d'un effet thermique. La procédure a été reproduite sur des peapods individuellement contactés selon un dispositif 'Field Emission Transistor'. L'évolution des propriétés de transport sous champ magnétique au cours de la transformation en DWCNT s'accompagne d'une modification du couplage électronique initial entre les C₆₀ et le tube hôte. Cette étude ouvre la voie à la réalisation de composants nano-électroniques aux propriétés localement modulables.

CM-14-1547

Progrès récents dans l'estimation des tailles de domaines graphéniques par spectrométrie Raman

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1547

P. Mallet-Ladeira ¹, P. Puech ¹, P. Weisbecker ², N. Ratel-Ramond ¹, M. Monthieux ¹.

¹CEMES-CNRS, Université de Toulouse - Toulouse (France), ²LCTS-CNRS, Université de Bordeaux 1 - Bordeaux (France).

Que les carbonés graphéniques soient sous forme de films ultraminces ou au contraire de matériaux massifs denses, beaucoup de leurs propriétés (mécaniques, thermiques, électriques) dépendent principalement de l'extension latérale L_a des "domaines" – c'est-à-dire les volumes de matière que la diffraction des rayons X identifie comme étant les cristallites (domaines cohérents pour la longueur d'onde considérée) - et dans une moindre mesure seulement de leur épaisseur L_c , et cela sans influence de la structure cristallographique et de son évolution (de turbostratique à graphitique, pour les carbonés graphitables). L'estimation la plus précise possible de la taille des domaines est donc une préoccupation récurrente, en particulier pour les petits domaines où les erreurs relatives de mesure peuvent être grandes. Dans les années '70, une relation a été établie par Tuinstra et Koenig reliant linéairement le rapport des intensités des bandes D sur G à l'inverse des L_a , relation qui a très largement été utilisée depuis. A partir d'échantillons de pyrocarbonés et de coques de brais de houille, et sur la base d'un travail préalable qui a permis de compléter la compréhension de la nature de la bande D, nous démontrons ici les limites de la relation de Tuinstra-Koenig, et proposons en alternative supérieure la relation liant la largeur de la bande G à L_a (Figure 1).

CM-14-1551

Etude expérimentale du transfert de charge dans le cadre du confinement 1D des molécules photo-actives dans les nanotubes de carbone monofeuillets

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1551

A.C. Lopes Selvati ¹, R. Le Parc ¹, L. Alvarez ¹, T. Michel ¹, A. Raymond ¹, P. Pascal ², S. Rols ³, J.L. Bantignies ⁴.

¹Laboratoire Charles Coulomb UMR 5221 - Montpellier (France), ²Centre d'Elaboration de Matériaux d'Etudes Structurales - Toulouse (France), ³Institut Max von Laue-Paul Langevin - Grenoble (France), ⁴Institut Max von Laue-Paul Langevin - Montpellier (France).

Les nanotubes de carbone monofeuillets (NTCM) sont des nanocontainers modèles pour le confinement de molécules organiques photoactives (MPA) couramment utilisées pour l'électronique moléculaire. On parlera de systèmes hybrides NTCM@MPA. Nous nous intéressons ici au confinement de molécules à base d'oligothiophènes en fonction de la taille de la matrice de nanoconfinement. Nous étudions en détails la relation entre transfert de charge et diamètre du nanotube dans une gamme de diamètre 0.7 à 2nm. Le transfert de charge envisagé ici peut être permanent ou photo-induit.

Notre approche expérimentale utilise de façon extensive la spectroscopie Raman qui est résonnante à la fois pour les nanotubes et les molécules envisagées. En faisant varier la longueur d'onde d'excitation pour les différents diamètres de nanotubes sélectionnés, nous étudions le caractère photo-induit du transfert de charge.

Nous montrons que la réponse des modes de la bande G des nanotubes est conditionnée par la compétition entre la renormalisation de l'énergie de phonons et le

dopage de type n pour les tubes. Nous montrerons qu'un dopage photo-induit est clairement identifié dans nos systèmes hybrides NTCM@MPA.

CM-14-1582

Ecotoxicité des nanomatériaux carbonés vis-à-vis du Xénopeen conditions normalisées

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1582

C. Sarrieu ¹, M. Mouchet ², S. Cadarsi ², J.C. Arnault ³, H. Girard ³, C. Menard-Moyon ⁴, I. Janowska ⁵, A. Bianco ⁴, E. Flahaut ¹, E. Pinelli ², L. Gauthier ².

¹CIRIMAT - Toulouse (France), ²ECOLAB - Toulouse (France), ³CEA-DLS - Gif-Sur-Yvette (France), ⁴IBMC - Strasbourg (France), ⁵ICPEES - Strasbourg (France).

En raison de leurs propriétés hors du commun, les nanocarbone (NC), tels que les nanotubes de carbone (NTC) ou le graphène, sont envisagés pour un nombre croissant d'applications. Très stables cependant, ces particules ont une probabilité élevée de contaminer le compartiment aquatique au cours de leur long cycle de vie. Il est par conséquent primordial d'évaluer dès maintenant l'impact que pourraient avoir ces innovations sur la biosphère.

Ces travaux comparent l'écotoxicité des nanotubes de carbone (NTC), du "few-layer graphene" (FLG), des nanodiamants (ND) ainsi que du noir de carbone (CB). Ils ont également pour ambition de chercher à mieux comprendre l'interaction de ces particules avec le vivant via une exploration approfondie des sujets étudiés. L'étude a été réalisée ici dans les conditions normalisées (ISO, 2006) [1] en utilisant le modèle biologique de la larve de xénope, qui par sa sensibilité aux contaminants permet une mesure particulièrement représentative de l'impact des NC. Nous nous focalisons ici sur la toxicité aiguë (mortalité) et chronique (inhibition de croissance), et la génotoxicité (induction de micronoyaux dans les globules rouges). Quelle que soit la nature du NC, les résultats montrent une toxicité modérée puisque l'inhibition de croissance observée n'est mise en évidence qu'aux concentrations les plus élevées (10 - 50mg/L selon le NC). Il semble par ailleurs que les effets observés soient pour une bonne part d'origine physique, liés notamment à un

dysfonctionnement des systèmes digestif et/ou respiratoire, plutôt que d'origine intrinsèque au NC.

[1] Qualité de l'eau - Évaluation de la génotoxicité par le mesurage de l'induction de micronoyaux – Partie 1 : Évaluation de la génotoxicité à l'aide de larves d'amphibiens (*Xenopus laevis*, Pleurodeleswaltl), Association Française de Normalisation, Juin 2006.

CM-14-1585

Spectroscopie Raman Des Nanotubes De Carbone Bi-Feuillets De Structures Identifiées

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1585

T. Michel ¹, D. Levshov ¹, R. Arenal ², M. Paillet ¹, T. Xuan Tinh ¹, Z. Ahmed-Azmi ¹, S. Jean-Louis ¹.

¹Laboratoire Charles Coulomb - Montpellier (France), ²Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA) - Zaragoza (Espagne).

La spectroscopie Raman est une technique très largement utilisée pour l'étude des propriétés physiques et structurales des nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone bi-feuillets (DWNT) sont une forme de 'nano-carbones' consistant en l'empilement concentrique de deux nanotubes mono-feuillets. Ils combinent les propriétés physiques singulières des nanotubes de carbone avec en plus des interactions entre feuillets qui peuvent conduire à de nouvelles fonctionnalités propres à ces objets. D'un autre côté ces interactions entre feuillets rendent plus complexe l'interprétation des mesures Raman effectuées sur les DWNTs.

Dans le but d'améliorer notre connaissance des propriétés vibrationnelles sur les DWNTs nous avons développé une approche systématique qui consiste à combiner la microscopie électronique haute résolution, la diffraction électronique et la spectroscopie Raman de résonance sur des DWNTs individuels suspendus [1]. Cette approche de spectroscopie sur des nano-objets uniques permet de s'affranchir des effets d'ensemble rencontrés lors de mesure sur des échantillons macroscopiques mais surtout de relier de façon précise la structure atomique du nano-objet (déterminée par diffraction) avec ses propriétés phononiques et électroniques (mesurées par spectroscopie Raman de résonance).

Dans cette communication nous présenterons des résultats originaux sur l'étude des modes de respiration couplés observés dans les DWNTs. Nous montrerons quelles sont les conséquences des couplages mécaniques entre feuillets pour l'interprétation des spectres Raman [1]. Enfin, les résultats les plus récents [2] concernant l'étude

des profils et des fréquences de la bande G des DWNTs seront rapportés. A partir de ces résultats nous discuterons du rôle crucial joué par les paramètres structuraux (diamètres, distance inter feuillets) sur les modes Raman mais aussi sur les modifications des énergies des transitions optiques mesurées expérimentalement.

[1] D. Levshov, T. X. Than, R. Arenal, V. N. Popov, R. Parret, M. Paillet, V. Jourdain, A. A. Zahab, T. Michel, Yu. I. Yuzyuk, and J.-L. Sauvajol, *Nano Lett.*, 11 (11), 4800 (2011).

[2] D. Levshov et al. *MRS Proceedings* (2014), sous presse.

CM-14-1603

Influence de la nature du carbone sur la réponse électrochimique d'électrodes de carbone sérigraphiées pour des applications environnementales.

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1603

C. Vautrin-UI, D. Pally, V. Bertagna, B. Cagnon, F. Warmont.

Centre de Recherche sur la Matière Divisée (C.R.M.D) - Orléans Cedex 2 (France).

Les moyens de surveillance actuels concernant la qualité des eaux naturelles font appel à des techniques d'analyses lourdes et coûteuses dont les résultats sont accessibles au mieux 24 heures après les prélèvements. Il existe donc un besoin important en dispositifs de mesures rapides et techniquement simples à mettre en œuvre sur site, qui permettent de détecter et de quantifier les polluants prioritaires.

Dans ce contexte, les recherches présentées portent sur l'élaboration de capteurs électrochimiques sensibles, sélectifs, robustes et peu coûteux pour la détection sur site de polluants dans les eaux naturelles. L'étape clé étant l'élaboration des matériaux d'électrodes constituant les capteurs et la caractérisation de leur performance électrochimique.

Les capteurs élaborés dans le cadre de cette étude sont des électrodes sérigraphiées préparées à partir d'encres conductrices constituées de différents matériaux carbonés, fonctionnalisées par greffage de sels de diazonium [1,2]. L'influence de la nature du carbone : graphène, nanotubes de carbones, carbones mésoporeux ordonnés ou graphite sur les performances des électrodes appliquées à la détection du plomb à l'état de trace en milieu aqueux sera étudiée. Les carbones seront caractérisés en termes de structure et de nanotexture poreuse. Ces résultats seront corrélés aux propriétés des matériaux carbonés sérigraphiés notamment leur

conductivité et leur électroactivité. La sensibilité et la sélectivité des capteurs seront déterminées dans des matrices modèles.

[1] M. C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, C. Vautrin-UI, *Chem.Mater.*, 15, 3450, 2003.

[2] S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chausse; C.Vautrin-UI, *Electrochemistry Communications*, 41, 68, 2014.

KN-14-1633

Méthodes de synthèse du graphène

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#KN-14-1633

J. Coraux.

Université Grenoble Alpes et CNRS, Institut Néel - Grenoble (France).

De nombreux superlatifs ont été associés aux propriétés du graphène, concernant par exemple ses propriétés électriques, mécaniques ou optiques. Ces propriétés feront-elle leur chemin vers des applications à grande échelle. La préparation du graphène est un prérequis évident à la fois pour l'étude de ses propriétés et pour son intégration dans des dispositifs compatibles à une production industrielle. Les méthodes de synthèses, qui sont des approches ascendantes, sont parmi les principales voies de préparation. Elles sont multiples : synthèse totale en solution et sur des surfaces, dépôt chimique en phase vapeur sur des métaux ou diélectriques, par épitaxie par jets moléculaires, par sublimation sur carbure de silicium. Chacune d'entre elles permet d'obtenir du graphène selon des "formulations" différentes, de qualité structurale très variable, de la monocouche aux multicouches, de feuillets de grande surface à des nanorubans, directement sur des supports adaptés ou au contraire reportables à loisir. Certaines de ces méthodes sont à bas coût, d'autres sont au contraire très contraignantes en termes de conditions opératoires. Dans cette présentation je décrirai les travaux pionniers dans ce domaine relativement récent mais dont les fondements le sont moins, puis je décrirai les progrès rapides accomplis en seulement quelques années. Enfin, je discuterai le potentiel de ces méthodes en terme de production à grande échelle, dans la perspectives d'applications.

Références :

- F. Park & R. S. Ruoff. "Chemical Methods for the Production of Graphenes", Nature Nanotech. 4, 217 (2009).

- M. Inagaki, Y. A. Kim, M. Endo. "Graphene: Preparation and Structural Perfection", J. Mater. Chem. 21, 3280 (2011)

- F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A. C. Ferrari.
“Production and processing of graphene and 2D materials” Mater. Today 15, 564
(2012).

- H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I. Ford, D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich,
“Growth of Epitaxial Graphene: Theory and Experiment”, à paraître dans Phys. Rep.

CM-14-1678

Développement et étude de la croissance de graphène sur substrats de cobalt par CVD à pression atmosphérique

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1678

O. Duigou ¹, M. Pinault ¹, N. Bendiab ², V. Zheng-Han ², E. Mossang ², P. David ², O. Sublemontier ³, J. Coraux ², M. Mayne-L'hermite ³.

¹CEA, IRAMIS, NIMBE, LFP (CNRS URA 2453), 91191 Gif/Yvette, France - Gif Sur Yvette (France), ²Institut Néel, CNRS/UJF UPR2940, 38042Grenoble Cedex 9, France - Grenoble (France), ³CEA, IRAMIS, NIMBE, LFP (CNRS URA 2453), 91191 Gif/Yvette, FranceCEA, IRAMIS, NIMBE, LFP (CNRS URA 2453), 91191 Gif/Yvette, France - Gif Sur Yvette (France).

~~La maîtrise des propriétés du graphène représente un enjeu fort en termes d'intégration pour diverses applications. Il est crucial d'aboutir à un meilleur contrôle des méthodes de synthèse tout en conservant un coût raisonnable ; les méthodes CVD (Chemical Vapor Deposition) étant des méthodes de choix pour la synthèse de graphène [1-3].

Notre travail s'inscrit dans ce contexte et vise à ajuster les paramètres de synthèse du graphène, notamment « basse » température et pression atmosphérique, pour permettre une croissance de graphène de bonne qualité à bas coût et facilement transférable à grande échelle. Puis il s'agit de réaliser des analyses in-situ pendant la synthèse du graphène dans des conditions les plus représentatives de sa formation afin de comprendre les mécanismes de croissance. Pour cela, nous avons choisi le cobalt comme substrat métallique car il rend possible la synthèse du graphène à plus basse température que le cuivre (solubilité élevée du C dans le Co). Toutefois, les études utilisant des substrats de Co sont peu nombreuses [4-6].

L'approche expérimentale adoptée dans notre étude consiste à travailler à pression atmosphérique sur 2 types de substrat de Co et à étudier l'effet des paramètres de synthèse sur la morphologie, le nombre et la structure des couches de graphène. Des procédés de transfert des couches de graphène sur silicium et saphir ont été

développés afin de mener des analyses par transmission optique et par spectroscopie Raman.

Sur substrat de Co commercial, nous montrerons qu'il est possible de synthétiser du graphène à pression atmosphérique et à basse température (600°C), et nous mettrons en évidence l'importance de la vitesse de refroidissement. Nous exposerons également l'effet de la composition du mélange de précurseurs (CH₄/H₂) et de la température de synthèse sur l'homogénéité de recouvrement du Co par le graphène, sur sa structure et le nombre de couches. Nous expliciterons ensuite les résultats obtenus sur films minces de Co pour lesquels le graphène formé apparaît plus homogène en terme de nombre de couches et de qualité structurale. Enfin, nous exposerons le dispositif dédié aux analyses in-situ pendant la croissance du graphène qui est en cours de construction.

- 1 Li et al, Science, 2009
- 2 Coraux et al., New Journal of Physics, 2009
- 3 Reina et al., Nano Letters, 2009
4. Ramon et al., ACSNANO, 2011
5. Ago et al., ACSNANO, 2010
6. Yao et al., J. Phys. Chem. C, 2011

CM-14-1688

Etude de la croissance catalytique des nanotubes de carbone par spectroscopie Raman in situ

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1688

V. Jourdain ¹, H. Navas ¹, M. Picher ¹, E. Anglaret ¹, A. Loiseau ², F. Fossard ², R. Arenal ³, E. Quesnel ⁴, K. Weaver ⁵, M. Paillet ⁶, A. Zahab ¹, B. Maruyama ⁷.

¹Laboratoire Charles Coulomb Um2-Cnrs - Montpellier (France), ²LEM - ONERA-CNRS - Châtillon (France), ³Instituto de Nanociencia de Aragon - Zaragoza (Espagne), ⁴CEA LITEN - Grenoble (France), ⁵US Air Force Research Laboratory - Dayton (France), ⁶Laboratoire Charles Coulomb - Montpellier (France), ⁷US Air Force Research Laboratory - Dayton (États-unis).

La croissance catalytique des nanotubes de carbone (NTC) par CCVD est basée sur la décomposition d'un précurseur carboné à la surface de particules catalytiques de taille nanométrique [1]. Au cours des dernières années, nous avons étudié en détail les mécanismes de croissance des NTC par spectroscopie Raman in situ couplée à des analyses ex situ complémentaires par MET et XPS [2-4]. Au cours de cette présentation, je présenterai les principaux et derniers résultats de nos travaux portant à rationaliser la croissance de nanotubes de carbone monofeuillets et à améliorer la sélectivité structurale au cours de la synthèse. Dans la majorité des conditions de croissance, les données cinétiques sont en accord avec le modèle proposé par Poretzki et al. basé sur une encapsulation progressive des particules catalytiques par une couche carbonée [5]. Des désaccords quantitatifs sont cependant observés aux limites de la fenêtre de croissance et qui sont expliqués par les phénomènes d'activation et de désactivation des particules de catalyseur qui ne sont pas intégrés dans le modèle de Poretzki. Nos études montrent que ces phénomènes d'activation/désactivation (réduction, murissement, coalescence) sont particulièrement dépendants des conditions de croissance et de la taille des particules catalytiques et influence considérablement la sélectivité structurale de la synthèse (petits versus grands diamètres, monofeuillets versus multifeuillets).

[1] Jourdain V., Bichara C., Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition, Carbon (2013), 58, 2.

[2] Picher et al, Nano Lett. (2009) 9, 542

[3] Picher et al, ACS Nano (2011) 5, 2118

[4] Picher et al, Carbon (2012) 50, 2407

[5] Poretzky et al., Applied Physics A (2005) 81, 223

KN-14-1689

Carbon nano-materials for high-performance and flexible electronics: status and prospects

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#KN-14-1689

V. Derycke.

CEA, IRAMIS, NIMBE, LICSEN - Gif Sur Yvette (France).

The exceptional electronic and mechanical properties of carbon nanotubes (CNTs) and graphene have triggered their intensive study as building blocks of future applications in electronics. As the maturity of the field evolves and comparisons with alternative options become more accurate, the long term visibility over the most promising routes is improving. Among them, high-performances (high-speed) [1,2], flexible and/or printable [1,3] devices based on either CNTs or graphene appear particularly relevant since they rely on the combination of several key properties of carbon nano-materials (high charge carrier mobility, high mechanical robustness, etc.) which clearly differentiate them from conventional electronic materials (silicon) and from organic semiconductors (polymer and small molecules). In this presentation, I will illustrate the strengths and specificities of carbon electronics based on recent results from our group [1-3] and from the literature. I will also show how CNTs and graphene, can address different and complementary issues of the field.

[1] Sire et al, Flexible GHz Transistors Derived from Solution-Based Single-Layer Graphene, Nano Lett. 12, 1184 (2012)

[2] Nougaret et al, 80 GHz field-effect transistors produced using high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett. 94, 243505 (2009)

[3] Darchy et al, A highly selective non-radical diazo coupling provides low cost semi-conducting carbon nanotubes, Carbon 66, 246 (2014)

CM-14-1690

Etude sous pression de la relation structure et transport électronique dans des composites polymères à base de nanotubes de carbone

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1690

F. Balima ¹, S. Le Floch ¹, T.F.T. Cerqueira ¹, C. Adessi ¹, R. Arenal De La Concha ², N. Blanchard ¹, M.A.L. Marques ¹, A. San-Miguel ¹.

¹ILM, Université de Lyon 1 & CNRS - Lyon (France), ²Researcher Fundacion ARAID; Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA) - Instituto de Nanociencia - Zaragoza (Espagne).

Nous avons étudié l'évolution sous pression de la conductivité électrique et de la structure de composites à matrice polymère thermoplastique (Polyamide 12, $(C_{12}H_{23}ON)_n$) ou élastomère (Acrylonitrile butadiène, $(C_7H_9N)_n$) chargés avec des nanotubes de carbone multiparois. Les échantillons, avec des concentrations de nanotubes de carbone bien au-delà du seuil de percolation, ont été soumis à des cycles de pression avec des pressions maximum comprises entre 1 et 5 GPa. Nous avons mesuré l'évolution in situ de la résistivité électrique des composites dans un dispositif de type presse-belt. La figure 1.a montre les résultats de ces mesures pour l'un des échantillons et pour diverses pressions maximales. Une diminution notable de la résistivité est observée pour l'ensemble des échantillons, qui présentent une réduction irréversible de la résistivité après un cycle de pression. Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman et MEB et MET haute résolution avant et après le cycle de pression. Les images de microscopie électronique à haute résolution des échantillons montrent une modification des sections radiales des nanotubes multiparois après le cycle de pression. La Figure montre un exemple typique de la section radiale pour un nanotube avant le cycle de pression (c) et après un cycle de pression allant jusqu'à 5 GPa (d). Afin d'évaluer le rôle potentiel de l'évolution de la section radiale sur les propriétés de transport électronique, nous avons réalisé des calculs ab initio. La Figure 1.b montre l'exemple du calcul de la transmission électronique d'un nanotube

(12,0) partiellement effondré comparée à celle du tube pristine. La combinaison des mesures et des calculs nous permet de dresser un modèle explicatif.

Remerciements : Les auteurs sont reconnaissants à la société Arkema qui a préparé les échantillons ainsi qu'au projet ANR-2011-NANO-025.

CM-14-1696

Synthèse de nanomatériaux (B-C-N) par arc électrique

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1696

D. Gourari ¹, M. Razafinimanana ¹, M. Monthieux ², R. Arenal ³, S. Joulié ², F. Valensi ¹, V. Serin ².

¹LAPLACE - Toulouse (France), ²CEMES - Toulouse (France), ³Instituto de Nanociencia de Aragon (INA) - Zaragoza (Espagne).

Les nanostructures de composés triples bore-carbone-azote $B_xC_yN_z$ suscitent un grand intérêt scientifique du fait de leurs propriétés mécaniques et électriques nettement supérieures à celles des structures similaires en carbone pur, avec des applications dans la réalisation de matériaux photoluminescents, les dispositifs à émission de champ ou les transistors à haute température.

La technique de synthèse par arc électrique présente l'avantage de réaliser la substitution in-situ des atomes de carbone par des hétéro-atomes dans le réseau graphénique. Malheureusement très peu de résultats sont disponibles dans la littérature concernant la synthèse de nanotubes $B_xC_yN_z$ par cette technique. Cette méthode a donc été étudiée en utilisant une approche originale basée sur la corrélation des caractéristiques du plasma (champs de température et de concentration des différentes espèces) avec le type et la composition chimique des nanostructures carbonées obtenues. Ces résultats permettront une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans la croissance et la substitution des nanotubes.

La chambre à arc est constituée d'un réacteur cylindrique de 25 litres remplis d'hélium à une pression de 60 kPa. Les anodes en graphite hétérogènes sont dopées avec des catalyseurs : nickel (0,6 à 1,2 at.%) et yttrium (0,6 à 1,2 at.%) et un pourcentage variable de bore. Les expériences ont été réalisées avec une distance inter-électrode de 1 mm et un courant de 50 à 100 A. A la suite de chaque essai, les produits carbonés obtenus dans différentes zones du réacteur sont recueillis et analysés par microscopie électronique à transmission haute résolution (HR-TEM) ; la

composition chimique du produit est ensuite analysée par spectroscopie EELS. La température du plasma est déterminée par spectroscopie optique d'émission.

Les résultats montrent que l'augmentation du pourcentage de bore dans l'anode réduit le rendement de synthèse des nanotubes mono-parois (SWCNT). La diminution du courant améliore le rendement mais augmente également le pourcentage d'impuretés (autres phases que les nanotubes). Les conditions optimales déterminées jusqu'à présent pour obtenir un bon rendement de SWCNT avec une quantité modérée d'impuretés et une substitution effective et mesurable du carbone par le bore et l'azote (actuellement au maximum de quelques %) dans les nanotubes correspondent à un courant de 80 A et des anodes chargées à 4% de bore, 0,6%at. nickel et 1,2% yttrium.

KN-14-1753

Progress and Promise of Carbon Nanocomposites

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#KN-14-1753

B. Maruyama.

Air Force Research Laboratory - Wright-Patterson Afb (États-unis).

Carbon nanocomposites have made much technical progress in the past decades. However many of the promised properties and applications have not come to fruition. Here we explore the progress and promise of carbon nanocomposites to date, with an eye to understanding the key technical and technology transition challenges, as well as the outlook.

Carbon nanocomposites comprise a wide range of materials encompassing different carbon nanoscale constituents, such as carbon nanotubes, carbon nanofibers, and graphene, as well as matrices such as polymer, metal, ceramic and carbon. This paper will focus on polymer matrices, and will not cover carbon nanoscale constituents such as carbon black, nano-diamond, fullerenes, graphene oxide, and esoteric forms such as carbon nanohorns.

Various strategies for incorporating carbon nanomaterials will be discussed, including resin fillers, fiber/interface coatings, nanopapers and microscale (conventional size) fibers made from carbon nanomaterials. Recent advances in the manufacture of fibers, yarns and sheets of carbon nanotubes and nanotube/graphene hybrids are of great interest for future uses.

One of the interesting observations from the past decades is that the original excitement surrounding structural applications of carbon nanocomposites has proved difficult to achieve. Instead, more progress in conductive applications has been made. A summary will be given of existing and promising application of carbon nanocomposites, along with application areas.

CM-14-1786

Luminescence at Defects in h-BN: Excitons at Stacking Faults and Single Photon Emitters

**14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation,
propriétés et applications)**

#CM-14-1786

R. Bourrellier, M. Amato, S. Meuret, O. Stéphan, K. Mathieu, Z. Alberto.

Laboratoire de physique des solides - Orsay (France).

Within the latest years, number of layered materials at reduced dimensions have demonstrated remarkable optical properties. Most studies focused on perfect systems and the role of defects as optical active centers remain still largely unexplored. Hexagonal boron nitride (h-BN) represents a promising candidate for light emitting devices in the far UV region. If in monocrystals a single exciton occurs, common h-BN samples have a more complex emission spectrum which still has to be understood.

In this work we address this fundamental issue by adopting a theoretical and experimental approach combining nanometer resolved cathodoluminescence techniques with high resolution transmission electron microscopy images and state of the art quantum mechanical simulations.

Nanometric resolved cathodoluminescence on few-layer chemically exfoliated h-BN crystals have shown that emission spectra are strongly inhomogeneous within individual flakes. Complementary investigations through high resolution transmission electron microscopy allow to associate these emission lines with extended crystal deformation such as stacking faults and folds of the planes.

Sharp peaks within the h-BN optical gap present a high spatial localization suggesting individual point defects. This hypothesis has been confirmed by identify a new single photon emitter character for a specific emission line in the far UV.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

Index des auteurs

Index des auteurs :

A

Adessi C. [01690](#) | CM-14-1690
Ahmed-Azmi Z. [01585](#) | CM-14-1585
Alauzun J. [00493](#) | CM-14-493
Alberto Z. [01786](#) | CM-14-1786
Albouy P.A. [01305](#) | CM-14-1305
Alvarez F. [01232](#) | CM-14-1232
Alvarez L. [00702](#) | AF-14-702, [01551](#) | CM-14-1551
Amato M. [01786](#) | CM-14-1786
Anglaret E. [01005](#) | CM-14-1005, [01688](#) | CM-14-1688
Aramini M. [00099](#) | CM-14-99
Arenal R. [01094](#) | AF-14-1094, [01099](#) | CM-14-1099, [01420](#) | AF-14-1420, [01422](#) | CM-14-1422, [01585](#) | CM-14-1585, [01688](#) | CM-14-1688, [01696](#) | CM-14-1696
Arenal De La Concha R. [01690](#) | CM-14-1690
Arnault J.C. [01582](#) | CM-14-1582
Aurélien C. [00405](#) | CM-14-405

B

Baaziz W. [01003](#) | CM-14-1003, [01422](#) | CM-14-1422
Balima F. [01690](#) | CM-14-1690
Balme S. [00422](#) | AF-14-422
Bantignies J.L. [01533](#) | CM-14-1533, [01551](#) | CM-14-1551
Barnier V. [00457](#) | CM-14-457
Beccard B. [01358](#) | CM-14-1358
Begin D. [01003](#) | CM-14-1003, [01422](#) | CM-14-1422
Begin-Colin S. [01422](#) | CM-14-1422
Bégin-Colin S. [01003](#) | CM-14-1003
Belhachemi M. [00364](#) | AF-14-364
Belhboub A. [01533](#) | CM-14-1533
Bendiab N. [01511](#) | CM-14-1511, [01678](#) | CM-14-1678
Benoit R. [00960](#) | CM-14-960
Berd M. [01538](#) | CM-14-1538
Bertagna V. [01603](#) | CM-14-1603
Berthout G. [00470](#) | AF-14-470
Bianco A. [01582](#) | CM-14-1582
Biggs M. [01420](#) | AF-14-1420
Blanc C. [01005](#) | CM-14-1005
Blanchard N. [01690](#) | CM-14-1690
Bonnamy S. [00960](#) | CM-14-960
Bouabibsa I. [00434](#) | CM-14-434
Bouchet-Fabre B. [01232](#) | CM-14-1232
Boukari K. [00422](#) | AF-14-422
Boulanger P. [00496](#) | CM-14-496
Bourdeau G. [00496](#) | CM-14-496
Bourrellier R. [01786](#) | CM-14-1786
Bousige C. [00840](#) | CM-14-840

C

Cadarsi S. [01582](#) | CM-14-1582
Cagnon B. [01603](#) | CM-14-1603
Cahen S. [00673](#) | CM-14-673, [00760](#) | AF-14-760
Cambedouzou J. [00881](#) | CM-14-881
Caussat B. [00670](#) | CM-14-670
Cavallari C. [00099](#) | CM-14-99
Celle C. [01525](#) | CM-14-1525
Cerqueira T.F.T. [01690](#) | CM-14-1690
Chantal B.L.O.F. [00405](#) | CM-14-405
Charon E. [00496](#) | CM-14-496
Châtelet M. [01296](#) | AF-14-1296
Chenevier P. [01525](#) | CM-14-1525
Chérioux F. [01511](#) | CM-14-1511
Chollon G. [01310](#) | CM-14-1310

Coasne B. [00840](#) | CM-14-840
Cojocaru C.S. [01296](#) | AF-14-1296
Colomban P. [00960](#) | CM-14-960
Contreras S. [01466](#) | CM-14-1466
Coraux J. [01511](#) | CM-14-1511, [01633](#) | KN-14-1633, [01678](#) | CM-14-1678
Courty M.A. [00960](#) | CM-14-960

D

Da Costa J.P. [01310](#) | CM-14-1310, [01378](#) | KN-14-1378
David P. [01678](#) | CM-14-1678
Derycke V. [01689](#) | KN-14-1689
De-Santis M. [01511](#) | CM-14-1511
Descarpentries J. [00496](#) | CM-14-496
Desforges A. [00764](#) | AF-14-764
Donnet C. [00457](#) | CM-14-457
Duclaux L. [00702](#) | AF-14-702
Duigou O. [01678](#) | CM-14-1678
Dujardin E. [01466](#) | CM-14-1466

E

Ersen O. [01003](#) | CM-14-1003, [01422](#) | CM-14-1422
Escoffier W. [01538](#) | CM-14-1538
Eva K. [00405](#) | CM-14-405
Ewels C. [01099](#) | CM-14-1099

F

Farbos B. [01310](#) | CM-14-1310, [01378](#) | KN-14-1378
Fauchard M. [00673](#) | CM-14-673
Fernandez-Pacheco R. [01420](#) | AF-14-1420
Fioux P. [00659](#) | CM-14-659
Fischer H.E. [01310](#) | CM-14-1310, [01378](#) | KN-14-1378
Flahaut E. [01582](#) | CM-14-1582
Florea I. [01296](#) | AF-14-1296, [01422](#) | CM-14-1422
Fontana S. [00760](#) | AF-14-760, [00764](#) | AF-14-764
Fossard F. [01688](#) | CM-14-1688
François C. [00768](#) | AF-14-768

G

Gabard T. [00496](#) | CM-14-496
Gaboardi M. [00099](#) | CM-14-99
Gaillard M. [00405](#) | CM-14-405
Gamboa A. [01310](#) | CM-14-1310
Garrelie F. [00457](#) | CM-14-457
Gauthier L. [01582](#) | CM-14-1582
Gazeau F. [01003](#) | CM-14-1003
Gérard L. V. [00768](#) | AF-14-768
Germain C. [01310](#) | CM-14-1310, [01378](#) | KN-14-1378
Gharbi T. [00470](#) | AF-14-470
Giacometti G. [01420](#) | AF-14-1420
Gibot P. [00659](#) | CM-14-659
Gillard A. [00768](#) | AF-14-768
Girard H. [01582](#) | CM-14-1582
Glenat H. [00960](#) | CM-14-960
Goiran M. [01538](#) | CM-14-1538
Gourari D. [01696](#) | CM-14-1696
Grandjean A. [00881](#) | CM-14-881
Guillaume G. [00405](#) | CM-14-405
Guillaume C. [00768](#) | AF-14-768

H

Henn F. [00422](#) | AF-14-422

Hermet P. [01533](#) | CM-14-1533
Hérolde C. [00673](#) | CM-14-673, [00760](#) | AF-14-760,
[00764](#) | AF-14-764
Hugot N. [01525](#) | CM-14-1525
Huntzinger J.R. [01466](#) | CM-14-1466

J

Janot J.M. [00422](#) | AF-14-422
Janowska I. [01422](#) | CM-14-1422, [01582](#) | CM-14-1582
Jean-Louis S. [01585](#) | CM-14-1585
Jiménez-Ruiz M. [00099](#) | CM-14-99
Jouannigot S. [01310](#) | CM-14-1310
Joulié S. [01310](#) | CM-14-1310, [01696](#) | CM-14-1696
Jouni M. [01525](#) | CM-14-1525
Jourdain V. [01688](#) | CM-14-1688

K

Kaper H. [00881](#) | CM-14-881
Katin K. [01538](#) | CM-14-1538
Kociak M. [01099](#) | CM-14-1099

L

Labbaye T. [00405](#) | CM-14-405
Lagrange P. [00673](#) | CM-14-673
Lalanne M. [01310](#) | CM-14-1310
Lamare S. [01511](#) | CM-14-1511
Lamri S. [00434](#) | CM-14-434
Landers J. [01511](#) | CM-14-1511
Landois P. [01466](#) | CM-14-1466
Lassegue P. [00670](#) | CM-14-670
Launois P. [01305](#) | CM-14-1305
Le Floch S. [01690](#) | CM-14-1690
Le Parc R. [01551](#) | CM-14-1551
Lévêque J.M. [00702](#) | AF-14-702
Levshov D. [01585](#) | CM-14-1585
Leyssale J.M. [01310](#) | CM-14-1310, [01378](#) | KN-14-1378
Liu X.J. [01003](#) | CM-14-1003
Loir A.S. [00457](#) | CM-14-457
Loiseau A. [01099](#) | CM-14-1099, [01688](#) | CM-14-1688
Lopes Selvati A.C. [01551](#) | CM-14-1551
Los S. [00702](#) | AF-14-702

M

Magaud L. [01511](#) | CM-14-1511
Mallet-Ladeira P. [01310](#) | CM-14-1310, [01547](#) | CM-14-1547
March K. [01099](#) | CM-14-1099
Marêché J.F. [00673](#) | CM-14-673, [00764](#) | AF-14-764
Marques M.A.L. [01690](#) | CM-14-1690
Martin C. [01420](#) | AF-14-1420
Martinez J.M. [00960](#) | CM-14-960
Maruyama B. [01688](#) | CM-14-1688, [01753](#) | KN-14-1753
Maslov M. [01538](#) | CM-14-1538
Masseboeuf A. [01094](#) | AF-14-1094
Mathieu K. [01786](#) | CM-14-1786
Mayne-L'hermite M. [00496](#) | CM-14-496, [01232](#) | CM-14-1232, [01678](#) | CM-14-1678
Melinte G. [01003](#) | CM-14-1003, [01422](#) | CM-14-1422
Menard-Moyon C. [01582](#) | CM-14-1582
Meunier C. [00470](#) | AF-14-470
Meuret S. [01786](#) | CM-14-1786
Michalon J.Y. [00457](#) | CM-14-457
Michel T. [01551](#) | CM-14-1551, [01585](#) | CM-14-1585
Mikhailov S. [00470](#) | AF-14-470
Mikolasek M. [01466](#) | CM-14-1466

Minéa T. [01232](#) | CM-14-1232
Mohamed-Ramzi A. [00405](#) | CM-14-405
Moldovan S. [01422](#) | CM-14-1422
Monthieux M. [00670](#) | CM-14-670, [01094](#) | AF-14-1094, [01310](#) | CM-14-1310, [01538](#) | CM-14-1538, [01547](#) | CM-14-1547, [01696](#) | CM-14-1696
Mossang E. [01678](#) | CM-14-1678
Mouchet M. [01582](#) | CM-14-1582
Mutin P.H. [00493](#) | CM-14-493

N

Nadjib S. [00405](#) | CM-14-405
Navas H. [01688](#) | CM-14-1688
Nicole R. [00405](#) | CM-14-405
Nicolle J. [00881](#) | CM-14-881
Noé L. [00670](#) | CM-14-670

P

Paillet M. [01466](#) | CM-14-1466, [01585](#) | CM-14-1585, [01688](#) | CM-14-1688
Paineau E. [01305](#) | CM-14-1305
Pally D. [01603](#) | CM-14-1603
Pardanaud C. [01420](#) | AF-14-1420
Parret R. [01466](#) | CM-14-1466
Pascal P. [01551](#) | CM-14-1551
Patrick W. [00768](#) | AF-14-768
Patrick S. [00405](#) | CM-14-405
Pavlenko E. [01538](#) | CM-14-1538
Pellenq R. [00840](#) | CM-14-840
Pham Huu C. [01003](#) | CM-14-1003
Pham-Huu C. [01422](#) | CM-14-1422
Picaud F. [00422](#) | AF-14-422
Picher M. [01688](#) | CM-14-1688
Pichon B. [01003](#) | CM-14-1003
Pinault M. [00496](#) | CM-14-496, [01232](#) | CM-14-1232, [01678](#) | CM-14-1678
Pinelli E. [01582](#) | CM-14-1582
Pontiroli D. [00099](#) | CM-14-99
Porterat D. [00496](#) | CM-14-496
Presti C. [00493](#) | CM-14-493
Prudkovskiy V. [01538](#) | CM-14-1538
Puech P. [01310](#) | CM-14-1310, [01420](#) | AF-14-1420, [01538](#) | CM-14-1538, [01547](#) | CM-14-1547

Q

Quesnel E. [01688](#) | CM-14-1688

R

Rahmani A. [01533](#) | CM-14-1533
Raquet B. [01538](#) | CM-14-1538
Ratel-Ramond N. [01310](#) | CM-14-1310, [01547](#) | CM-14-1547
Raymond A. [01551](#) | CM-14-1551
Razafinimanana M. [01696](#) | CM-14-1696
Reinert L. [00702](#) | AF-14-702
Remy E. [00764](#) | AF-14-764
Reynaud C. [00496](#) | CM-14-496, [01232](#) | CM-14-1232
Reynaud S. [00457](#) | CM-14-457
Riccò M. [00099](#) | CM-14-99
Rocquefelte X. [01099](#) | CM-14-1099
Rols S. [00099](#) | CM-14-99, [01305](#) | CM-14-1305, [01551](#) | CM-14-1551
Roubin P. [01420](#) | AF-14-1420
Rouzaud J.N. [00702](#) | AF-14-702
Rouzière S. [01305](#) | CM-14-1305
Rubio-Roy M. [01466](#) | CM-14-1466

S

Sacco L. [01296](#) | AF-14-1296
Sanchette F. [00434](#) | CM-14-434
San-Miguel A. [01690](#) | CM-14-1690
Sarrieu C. [01582](#) | CM-14-1582
Sauvajol J.L. [01466](#) | CM-14-1466
Schnell F. [00659](#) | CM-14-659
Serin V. [01696](#) | CM-14-1696
Sheleh Y. [00470](#) | AF-14-470
Silva P. [01005](#) | CM-14-1005
Simonato J.P. [01525](#) | CM-14-1525
Speyer L. [00760](#) | AF-14-760
Spitzer D. [00659](#) | CM-14-659
Stephan O. [01099](#) | CM-14-1099
Stéphan O. [01786](#) | CM-14-1786
Sublemontier O. [01678](#) | CM-14-1678

T

Thomas L. [00405](#) | CM-14-405
Tiberj A. [01466](#) | CM-14-1466
Tijani G. [00422](#) | AF-14-422
Tite T. [00457](#) | CM-14-457
Torres-Canas F. [01005](#) | CM-14-1005

U

Ulm F.J. [00840](#) | CM-14-840
Urs R. [01310](#) | CM-14-1310

V

Valensi F. [01696](#) | CM-14-1696
Valsaque F. [00764](#) | AF-14-764
Vautrin-UI C. [01603](#) | CM-14-1603
Vignoles G. [01310](#) | CM-14-1310
Vignoles G.L. [01378](#) | KN-14-1378
Vigolo B. [00764](#) | AF-14-764
Vives S. [00470](#) | AF-14-470
Vocanson F. [00457](#) | CM-14-457

W

Wall M. [01358](#) | CM-14-1358
Wang R. [01094](#) | AF-14-1094
Warmont F. [01603](#) | CM-14-1603
Weaver K. [01688](#) | CM-14-1688
Weisbecker P. [01310](#) | CM-14-1310, [01378](#) | KN-14-1378, [01547](#) | CM-14-1547
Wilhelm C. [01003](#) | CM-14-1003

X

Xuan Tinh T. [01585](#) | CM-14-1585

Y

Yuschuk O. [01511](#) | CM-14-1511

Z

Zahab A. [01688](#) | CM-14-1688
Zahab A.A. [01466](#) | CM-14-1466
Zamora-Ledezma C. [01005](#) | CM-14-1005
Zheng-Han V. [01678](#) | CM-14-1678