



**HAL**  
open science

## Vers la synthèse et le post traitement de micro et nano poudres par CVD en lit fluidisé

Filomena Goncalves, Shila Alavi, Jeannette Dexpert-Ghys, Philippe Serp, Brigitte Caussat

► **To cite this version:**

Filomena Goncalves, Shila Alavi, Jeannette Dexpert-Ghys, Philippe Serp, Brigitte Caussat. Vers la synthèse et le post traitement de micro et nano poudres par CVD en lit fluidisé. Colloque Solides Divisés de la SFGP, May 2006, Toulouse, France. pp.1-8. hal-04034915

**HAL Id: hal-04034915**

**<https://hal.science/hal-04034915>**

Submitted on 17 Mar 2023

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

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

# VERS LA SYNTHÈSE ET LE POST TRAITEMENT DE MICRO ET NANO POUDRES PAR CVD EN LIT FLUIDISÉ

F. GONCALVES<sup>1,3</sup>, S. ALAVI<sup>1</sup>, J. DEXPERT-GHYS<sup>2</sup>, P. SERP<sup>3</sup> et B. CAUSSAT<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup>Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS 5503, ENSIACET/INP de Toulouse,  
5 rue Paulin Talabot, BP1301, 31106 Toulouse Cedex 1, France

Contact : [Brigitte.Caussat@ensiacet.fr](mailto:Brigitte.Caussat@ensiacet.fr)

<sup>2</sup>CEMES, UPR CNRS 8011, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4, France

<sup>3</sup>LCCFP, ENSIACET/INP de Toulouse, 118 route de Narbonne, 31078 Toulouse Cedex 4, France

## Résumé

*Grâce à leurs propriétés exceptionnelles, les nanomatériaux offrent des perspectives d'applications chaque jour plus prometteuses, et la mise au point de procédés de synthèse et de post traitement performants constitue aujourd'hui un point clé pour leur utilisation industrielle. Au-delà des nanotubes de carbone, les nanostructures en silicium constituent une cible stratégique dans le domaine de la nanoélectronique. Des études récentes ont montré que le procédé de CVD (Chemical Vapor Deposition) catalytique constitue une voie efficace pour former des nanofils de silicium, en utilisant le silane  $\text{SiH}_4$  comme source de silicium et l'or comme catalyseur. De premiers résultats obtenus sur substrats plans à pression atmosphérique sont présentés ici. Une première analyse de l'influence des paramètres opératoires est proposée dans le but de corrélérer les conditions d'élaboration aux caractéristiques morphologiques et structurales de ces nanofils. A terme, il s'agira de transposer ces conditions de synthèse au procédé de CVD en lit fluidisé en vue de produire massivement ces nanomatériaux pour des applications notamment en catalyse hétérogène. D'autre part, des poudres microniques luminophores de silicate de zinc dopé au manganèse  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  ont été traitées thermiquement sous air entre 900 et 1200°C en creuset et en lit fluidisé vibré. La cristallinité des poudres s'est révélée être équivalente pour les deux procédés ; elle augmente avec la température et elle est donc optimale à 1200°C, tout comme les propriétés de luminescence de ces particules. Mais un frittage massif des particules est survenu en creuset dès 1000°C, alors que le lit fluidisé vibré a permis de conserver la granulométrie originelle jusqu'à 1100°C. Un intérêt majeur existe donc pour post traiter ce type de particules en lit fluidisé vibré. Plus largement, l'étude résumée ici ouvre d'importantes perspectives pour étendre les travaux à des poudres de granulométrie encore plus fine, et aussi pour mettre au point d'autres post traitements par des gaz de poudres micro et submicroniques, en particulier par CVD. Des travaux sont d'ores et déjà lancés au LGC avec ces nouveaux objectifs.*

## 1. Introduction

Depuis plus de dix années maintenant, les matériaux divisés à l'échelle micro, sub-micro ou nanométrique retiennent l'attention des spécialistes universitaires et industriels, en raison de leurs propriétés originales et parfois révolutionnaires, souvent liées à leur importante surface spécifique et à leur forte réactivité. Les applications potentielles des micro ou nano poudres sont innombrables; elles couvrent des secteurs d'activité très divers, du renforcement des polymères jusqu'à la vectorisation des médicaments. Ces applications présentent des enjeux économiques considérables, parfois stratégiques. Depuis plusieurs années, la synthèse de ces poudres micro ou nanométriques fait l'objet d'intenses travaux de recherche à travers le monde. Cependant, pour l'essentiel, les procédés d'élaboration actuellement connus au plan international ne permettent pas des productions supérieures à quelques grammes par heure. Or, si l'on considère uniquement le domaine du renforcement de polymères, les besoins potentiels en nanotubes de carbone multi-parois ont récemment été évalués comme excédant plusieurs centaines de tonnes par an.

Le procédé de CVD (Chemical Vapor Deposition) thermique en lit fluidisé est une technologie particulièrement performante pour convertir un précurseur gazeux en nanomatériaux solides déposés à la surface des poudres constituant le lit. Grâce à la forte intensité des transferts thermiques et de matière régnant à l'intérieur de la couche fluidisée, la poudre est isotherme et l'uniformité et, le cas échéant, la sélectivité des dépôts, sont excellentes. Cette technologie est de plus facilement transposable à grande échelle (Corrias et coll., 2003).

Ces dernières années, ce procédé a fait l'objet d'intenses travaux de recherche au LGC en partenariat étroit avec le LCCFP, la société Arkéma et le soutien de l'ANVAR, en vue de mettre au point une voie de production massive de nanotubes de carbone multi-parois (Corrias et coll., 2003). Dans un premier temps, des nanoplots de fer sont déposés sur de la poudre inerte mésoporeuse appartenant au groupe B de Geldart, par CVD organométallique en lit fluidisé. Dans une seconde étape, les nanotubes de carbone multi-parois sont synthétisés sous forme d'enchevêtrements tridimensionnels accrochés à cette poudre catalytique à partir d'un mélange d'éthylène, d'hydrogène et d'azote. Ce procédé présente les avantages d'être sélectif, d'engendrer un rendement excellent en nanotubes par rapport à l'éthylène et de permettre des productivités de plusieurs centaines de grammes à l'heure à l'échelle du laboratoire. Ces avantages se sont révélés si importants que la société Arkéma a mis en place une unité de synthèse sur la base de ce procédé en 2004, sur son site de Lacq, (Lettre du SPI-CNRS, 2004), et revendique actuellement une production de 10 tonnes/an de nanotubes multi-parois.

Forts de ce succès, de nouveaux travaux ont été lancés par le LGC et le LCCFP concernant la synthèse de nanofils de silicium (Si-NW) toujours par CVD catalytique, le précurseur du silicium étant le silane  $\text{SiH}_4$ , et le catalyseur étant non plus du fer, mais de l'or. Les applications visées concernent d'une part la nanoélectronique, qui va impliquer probablement la nécessité d'adresser ces nano-objets entre des positions pré-définies d'un substrat plan patterné (Li et coll., 2005), et d'autre part la catalyse hétérogène. En effet, ces nano-poudres semi-conductrices pourraient présenter un intérêt important pour former une nouvelle classe de nano-catalyseurs, en particulier en photocatalyse environnementale. Pour cette dernière famille d'applications, une production massive de nanofils de silicium serait nécessaire et le procédé de CVD en lit fluidisé apparaît comme une voie très prometteuse. Le présent article va résumer les premiers résultats obtenus sur substrats plans catalytiques, préparant le passage au procédé de CVD sur poudres catalytiques en lit fluidisé.

D'autre part, depuis plusieurs années, le LGC étudie la mise en fluidisation de poudres micro et submicroniques en vue de les post traiter par un gaz, soit pour les recuire à haute température, soit pour les réduire, les nitrurer, ... ou les revêtir par un dépôt CVD (Alavi et Caussat, 2005). Cependant, le verrou majeur du sujet réside dans le fait que la mise en fluidisation de poudres microniques est rendue difficile, voire impossible, par l'existence de forces interparticules, de type Van der Waals essentiellement, très fortes. Pour qu'un contact gaz/poudre de meilleure qualité puisse s'instaurer, il est nécessaire d'activer la fluidisation par apport d'une énergie externe. Un mode d'activation performant a été mis au point au LGC, consistant en la mise en vibrations horizontales du réacteur. Dans le cadre d'une collaboration avec le CEMES (Joffin et coll. 2005), des poudres microniques luminophores de  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  ont été produites par pyrolyse d'aérosol, qui nécessitent un post traitement thermique pour voir leurs propriétés de luminescence exaltées. Ces traitements sont classiquement effectués soit en creuset soit en four à passage, c'est-à-dire en mode statique, entre 900 et 1200°C. L'inconvénient majeur de ce type de traitements est qu'il génère un risque non négligeable de frittage des poudres microniques traitées, donc une perte plus ou moins forte de la morphologie initiale. Cette perte est inacceptable au plan industriel. Autre défaut, ces procédés en mode statique sont imparfaits quant à l'uniformité des traitements effectués, puisque des gradients de température sont inévitablement présents au sein du matériau. C'est dans le but de limiter ces inconvénients que ces traitements thermiques ont été effectués en lit fluidisé vibré au LGC. Une comparaison des résultats obtenus en creuset et en lit fluidisé vibré va être présentée dans le présent article.

## **2. Synthèse de nanofils de silicium**

### **2.1 Brève revue bibliographique**

Outre l'ablation laser, l'évaporation thermique et des voies de synthèse en voie liquide, le procédé le plus utilisé et le plus prometteur pour former des nanofils de silicium est la CVD. Ce procédé est basé sur un mécanisme de croissance de type VLS (vapeur-liquid-solid) et nécessite la présence de gabarits (ou templates) et/ou de catalyseurs métalliques (Li et coll., 2005). Plus précisément, le rôle du catalyseur est de former une goutte liquide de siliciure de métal de faible température de solidification. Cette goutte constitue un site préférentiel de dépôt pour la phase gazeuse, ce qui engendre une sursaturation en silicium de la goutte. Les Si-NW croissent par

précipitation du silicium à partir de la goutte (Zhang et coll., 2001). L'or est le catalyseur le plus étudié car l'alliage or/silicium présente une faible température d'eutectique (373°C). Grâce à cela, le dépôt CVD est réalisé à plus faible température que l'ablation laser ou l'évaporation thermique. Les sources usuelles de silicium sont le silane  $\text{SiH}_4$  et le tétrachlorure de silicium  $\text{SiCl}_4$ . Le silane se décompose à plus basse température (365-700°C) que  $\text{SiCl}_4$  (900-1100°C) et il semble établi que le silane produit des Si-NW plus fins que  $\text{SiCl}_4$  (Sakulchaicharoen et coll., 2003).

A partir de silane, l'or (déposé par imprégnation liquide ou plus souvent par évaporation par jet moléculaire) semble être aujourd'hui le seul métal capable de catalyser efficacement la formation des Si-NW pour le procédé de CVD, excepté pour Kamins et coll. (2000) qui ont utilisé avec succès du siliciure de titane  $\text{TiSi}_2$  déposé par CVD. A partir de  $\text{SiCl}_4$ , le nickel est aussi un catalyseur efficace mais à des températures excédant 900°C (Zhang et coll., 2001). Le fer ou le zinc ont aussi été utilisés comme catalyseurs (Niu et coll., 2004) à partir de silane mais la synthèse des Si-NW a été organisée dans des gabarits. Mais cette voie de synthèse n'est compatible qu'avec un nombre limité d'applications et présente l'inconvénient de nécessiter une étape supplémentaire post synthèse pour éliminer les templates. La pression totale utilisée dans la littérature varie entre 10 et 760 Torr. Il semble qu'une décroissance de pression totale conduise à des Si-NW plus fins (de 100 nm à 40 nm) (Niu et coll., 2004 ; Kikkawa J. et coll., 2005).

## 2.2 Installation expérimentale et conditions opératoires testées

Pour cette première approche, les Si-NW ont été synthétisés par CVD catalytique à pression atmosphérique sur des substrats plans de silicium oxydé sur lesquels de minces couches d'or avaient été préalablement déposées par évaporation du métal. Les substrats de dimension 0,5 x 1 cm sont positionnés dans un creuset lui-même placé en position centrale d'un tube en quartz horizontal de 3 cm de diamètre et de 50 cm de long. Un four électrique entoure ce tube en quartz qui est fermé à ses deux extrémités par des brides en acier. Un thermocouple situé près du substrat permet de contrôler la température opératoire. Les gaz d'entrée sont constitués d'un mélange de silane  $\text{SiH}_4$ , d'azote et d'hydrogène. Les paramètres étudiés ont été la température, entre 450 et 650°C, la durée des dépôts entre 1 et 45 min, les pressions partielles d'entrée en silane et en hydrogène. Les nanomatériaux formés ont été analysés par MEB FEG (JOEL 6700F, TEMSCAN/UPS) et par TEM et HRTEM (CEMES).

## 2.3 Résultats et discussion

L'influence de la durée des dépôts a été étudiée à 550°C, dans des conditions où le silane était fortement dilué dans l'azote et l'hydrogène. Il est clairement apparu que la densité surfacique des Si-NW augmente avec la durée des dépôts. Au bout d'une minute, quelques Si-NW sont déjà présents, avec des diamètres entre 10 et 100 nm, mais ce n'est qu'au bout de 15 minutes, qu'une densité surfacique conséquente apparaît. Pour les conditions testées, une période d'incubation semble donc exister avant que le processus de nucléation ne s'établisse pleinement, sans doute liée, d'après le mécanisme VLS, à l'étape de diffusion du silicium dans les nanoplots d'or catalytique.

Pour ce qui concerne l'étude de l'influence de la température, la durée des dépôts a été fixée à 15 min, et le silane a été fortement dilué dans l'azote et l'hydrogène. Comme illustré sur la figure 1 ci-dessous, il apparaît qu'à 450°C, la densité surfacique des Si-NW est très faible, probablement du fait que le silane est très peu décomposé à cette température (sa température minimale de décomposition est de 370°C, alors que sa température nominale d'emploi se situe autour de 600°C). Un élément intéressant pour des applications en nanoélectronique est qu'à 450°C, le diamètre des Si-NW est faible (40 nm) par rapport à certains travaux de la littérature, alors que leur longueur peut atteindre plusieurs dizaines de microns. La densité surfacique et le diamètre des Si-NW augmentent avec la température. Il semble cependant que spécialement à partir de 600°C, pour les conditions testées, une chute de la sélectivité se produise, puisqu'en plus des Si-NW, des nodules de silicium se forment dont la taille est très importante (>5 microns). Ce résultat est certainement lié à la vitesse de dépôt très élevée du silicium dans ces conditions de travail. Une baisse de la pression totale permettrait certainement de réduire ce phénomène.

Le diamètre des nanofils et dans une moindre mesure la densité surfacique des Si-NW augmentent avec la pression partielle en silane. Pour les trois pressions partielles testées, les diamètres moyens ont été estimés respectivement à 93 nm, 111 nm et 170 nm. Il semble donc que le procédé fonctionne en régime diffusionnel, ce qui paraît logique étant donné la très faible pression partielle d'entrée en silane utilisée.

Lorsque la pression partielle en hydrogène croît, la sélectivité du procédé augmente (on ne forme que des Si-NW), et la densité surfacique et le diamètre des Si-NW diminuent. Le rôle de l'hydrogène dans ce processus catalytique est donc fondamental. Plusieurs explications ont été proposées dans la littérature à ce sujet : 1) un effet de  $H_2$  sur la taille des particules de catalyseur (Yan et coll., 2003), 2)  $H_2$  limiterait la formation de nodules à la surface des nanofils par une passivation (formation de Si-H) des sites de nucléation (Yan et coll., 2003), 3)  $H_2$  permettrait un nettoyage de la surface des nanofils en empêchant en particulier leur oxydation par des traces d'oxygène (Yan et coll., 2003), et 4) la formation de Si-H en surface des Si-NW permettrait une augmentation sensible de la cinétique de diffusion des atomes de Si en surface, ce qui donnerait un meilleur transport massique du Si et donc des fils plus longs (Prokes et coll., 2005). Une autre explication que nous pouvons avancer est que, comme dans le cas des nanotubes de carbone, l'hydrogène permette un nettoyage continu du catalyseur, l'empêchant d'être empoisonné par un apport trop important de silane ; il aurait ainsi un rôle régulateur au niveau de la sursaturation en Si de l'or.

Des analyses par MET et HRMET ont montré que dans les conditions testées, les nanofils ont un cœur polycristallin et des parois amorphes, probablement constituées d'oxyde de silicium natif qui se forme lors de la mise à l'air des échantillons.

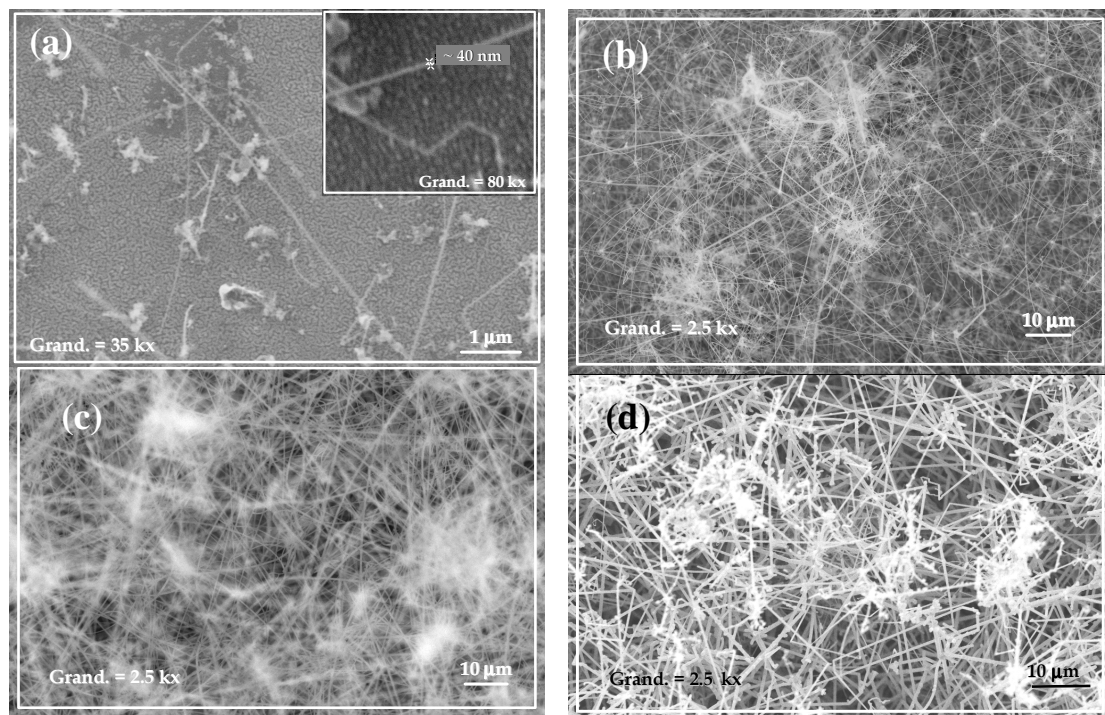


Figure 1 : Micrographies MEB des nanofils de silicium formés à (a) 450°C, (b) 550°C, (c) 600°C et (d) 650°C

### 3. Post traitement entre 900 et 1200°C de micro poudres en lit fluidisé vibré

#### 3.1 Installation expérimentale, conditions et poudres testées

L'équipement de fluidisation vibrée mis au point comporte une colonne cylindrique en alumine de 5 cm de diamètre et de 1,2 m de haut, munie d'un distributeur poreux en alumine. Des brides refroidies à l'eau permettent d'assurer l'étanchéité du réacteur à ses deux extrémités. La colonne est chauffée par un four électrique comportant trois zones de chauffe indépendantes, capables d'opérer jusqu'à 1300°C. Trois thermocouples de régulation sont placés sur la paroi externe du

réacteur, et un thermocouple de contrôle est placé dans un doigt de gant vertical le long de l'axe central de la colonne. Un capteur de pression différentielle permet de mesurer la perte de charge subie par le gaz à la traversée de l'équipement et un capteur de pression absolue permet d'anticiper toute prise en masse. Les expériences ont été menées à pression ambiante, l'air étant utilisé comme gaz de fluidisation. Son débit a été contrôlé par un rotamètre à flotteur calibré. Le réacteur de fluidisation a été fixé sur une table vibrante. La fréquence des vibrations peut varier entre 20 et 50 Hz et leur amplitude est de l'ordre de quelques millimètres. 300g de poudres ont été traités par essai, ce qui correspond à une hauteur de lit fixe de 20 cm.

Pour les traitements en creuset, un four fermé de 40 x 40 x 40 cm<sup>3</sup> pouvant opérer jusqu'à 1500°C a été utilisé. 5 g de poudres ont été placés dans un creuset de 6 cm de long, 2 cm de large et 1 cm de haut, posé à la base du four sous atmosphère d'air confiné.

Dans tous les cas, une vitesse de montée en température de 10°C/min a été utilisée. Quand le régime thermique a été atteint, le processus de cristallisation/densification a été maintenu pendant 30 minutes, d'après des résultats précédents (Joffin, 2004 ; Joffin et coll., 2005). Les températures opératoires ont été fixées à 900, 1000, 1100 et 1200°C.

Les poudres de Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> ont été préparées par pyrolyse d'aérosol par (Joffin, 2004). Signalons qu'elles ont été volontairement synthétisées avec une forte teneur en Mn (10% mol.), afin d'exalter leur caractère agglomérant et ainsi bien mettre en évidence l'intérêt du lit fluidisé. Leur diamètre moyen en volume est de 2,2 microns ; la densité théorique du matériau est de 4,24 g/cm<sup>3</sup> (Joffin, 2004) Le rapport d'Hausner de ces poudres est égal à 1,6, ce qui les classe comme des particules très cohésives. Nous avons d'ailleurs vérifié que leur mise en fluidisation n'est pas possible sans apport d'une énergie externe.

Avant et après traitement thermique, les poudres ont été caractérisées par Diffraction des Rayons X (DRX) (Seifert XRD3000), par granulométrie laser en voie sèche (MalvernSizer Malvern S) et par MEB FEG (JOEL 6700F).

### 3.2 Résultats et discussion

Comme illustré sur la figure 2, des conditions de fluidisation vibrée ont été trouvées permettant d'assurer une mise en fluidisation convenable de la poudre, puisqu'un pallier de fluidisation apparaît pour une perte de charge engendrée par le lit de poudres, (normalisée par rapport à la perte de charge théorique), proche de 1. Des mesures de profils de température le long du lit ont confirmé ce bon comportement hydrodynamique puisqu'aux quatre températures nominales fixées, le gradient de température dans la couche s'est révélé être inférieur à 20°C (Alavi, 2004).

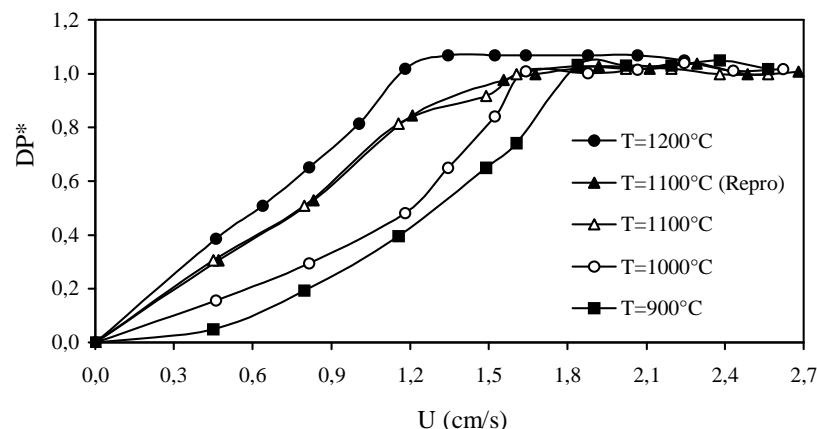
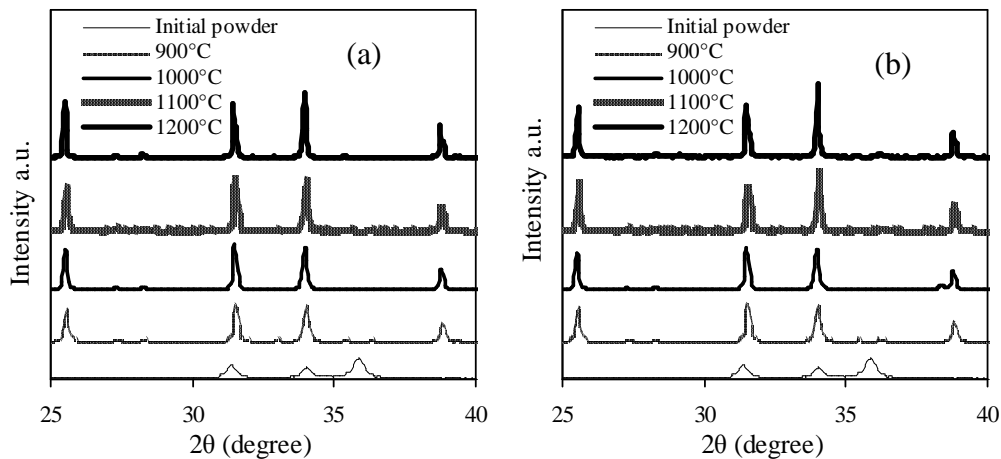


Figure 2 : Perte de charge normalisée par rapport à la perte de charge théorique en fonction de la vitesse décroissante du gaz U

Le silicate de zinc a plusieurs structures cristallines dont la phase  $\alpha$  appelée willémitte. Quand ce matériau est dopé au Mn, cette phase conduit à des propriétés de luminescence dans le vert (Roobsky et coll., 1941). Le domaine de stabilité thermique de cette phase  $\alpha$  est précédé à plus basse température par celle de la phase  $\beta$  dont les propriétés de luminescence sont moins intéressantes

(Joffin, 2004). D'après Roobsky et coll. (1941) et Joffin (2004), cette phase  $\beta$  apparaît vers 700°C et disparaît au-delà de 900°C, tandis que la phase  $\alpha$  se forme à partir de 850°C et est favorisée par des traitements thermiques au-delà de 900°C.  $Zn_2SiO_4$  est stable jusqu'à 1430°C, mais la présence de Mn induit l'apparition d'une phase liquide à partir de 1250°C, dont les proportions augmentent avec le niveau de dopage. Pour la présente étude, la poudre étant fortement dopée en Mn, il est probable que des phénomènes de frittage surviennent dès 1200°C ou même en dessous. Ce sont les raisons pour lesquelles les traitements thermiques ont été effectués entre 900 et 1200°C.

Comme illustré sur la figure 3 et d'après la base de données JCPDS, les spectres DRX indiquent que la seule phase cristalline des poudres avant traitement thermique correspond à de la zincite  $ZnO$  faiblement cristallisée. Après traitement à 900°C et au-delà, seule la phase  $\alpha$  est présente quel que soit le procédé. Lorsque la température augmente, les pics de cette phase s'allongent, indiquant une augmentation de la taille des cristallites. Le diamètre moyen Scherrer des cristallites a été évalué comme variant entre 43 et 84 nm respectivement entre 900 et 1200°C. Son évolution est quasi identique en creuset et en lit fluidisé. Donc, pour les conditions testées, la cristallisation des poudres est aussi efficace en lit fluidisé qu'en creuset. D'après Joffin (2004), les propriétés de luminescence de ces poudres augmentent avec la température de recuit et sont optimales à 1200°C, grâce à la meilleure cristallinité des particules. Recuire ces poudres à la plus haute température possible présente donc un intérêt majeur en terme de propriété d'usage.



**Figure 3 : Spectres DRX des poudres avant et après traitement (a) en creuset et (b) en lit fluidisé vibré aux diverses températures**

Les diamètres moyens des poudres post traitées en creuset et en lit fluidisé vibré aux diverses températures sont fournis dans le tableau 1. A 900°C, la granulométrie originelle de la poudre a été conservée, puisque le diamètre est resté inférieur à 2 microns dans les deux cas. Par contre, en creuset, ce diamètre augmente rapidement avec la température pour atteindre 766 microns à 1100°C et 1088 microns à 1200°C. Des phénomènes de frittage massif des poudres surviennent donc en creuset à partir de 1000°C.

Température (°C)	Creuset	Lit fluidisé vibré
900	1,5	1,9
1000	14,2	2,1
1100	766,6	1,7
1100 (reproductibilité)	-	1,8
1200	1088,4	80,5

**Tableau 1: Diamètre moyen en volume (en microns) des poudres post traitées aux quatre températures d'intérêt par les deux techniques**



En lit fluidisé vibré, la granulométrie est pleinement conservée jusqu'à 1100°C et le diamètre moyen n'excède pas 81 microns à 1200°C. La comparaison des deux résultats fournis à 1100°C dans le tableau 1 démontre la reproductibilité de ce procédé. Des phénomènes de frittage sont donc survenus à 1200°C, probablement liés au pourcentage de Mn très élevé et à la très forte température appliquée, proche du point de fusion. Mais même pour ces conditions extrêmes, les phénomènes de frittage sont clairement moins intenses en lit fluidisé vibré qu'en creuset.

Ces résultats ont été pleinement confirmés par des analyses MEB FEG, comme illustré sur la figure 4 ci-dessous pour 1100°C. Les particules initiales sont des sphères pleines formées d'agrégats nanométriques. Après traitement en creuset, des phénomènes de frittage inter-particules sont clairement visibles, puisqu'on observe des ponts entre les grains et une perte de la morphologie sphérique. Des phénomènes de frittage aussi intenses n'ont pas pu être détectés pour les poudres traitées en lit fluidisé. Comme illustré sur la figure 4c, la sphéricité et l'individualité des particules ont été maintenues après traitement en lit fluidisé.

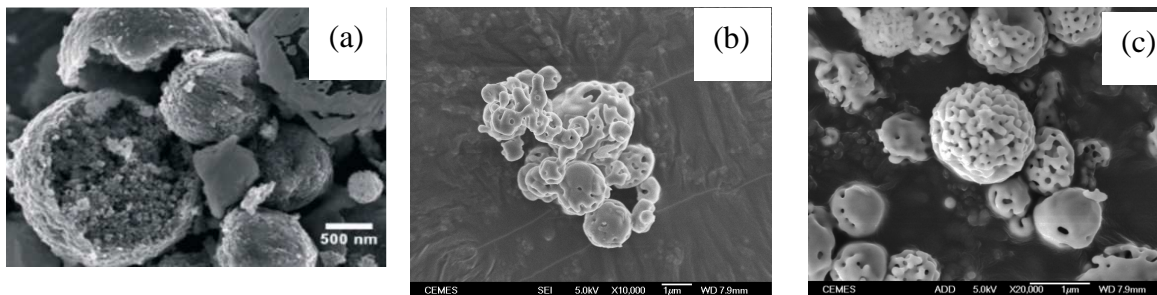


Figure 4: Micrographies obtenues par MEB FEG des micro poudres de  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  (a) avant, puis après traitement à 1100°C (b) en creuset et (c) en lit fluidisé vibré

#### 4. Conclusion - Perspectives

Le procédé de CVD catalytique a été utilisé pour synthétiser des nanofils de silicium à partir de silane  $SiH_4$  comme précurseur du silicium et d'or comme catalyseur. Pour cette première phase des travaux, les dépôts ont été organisés sur substrats plans à pression atmosphérique, dans l'objectif de transposer à court ou moyen terme ces conditions de travail au procédé de CVD catalytique en lit fluidisé. Ce dernier permettrait en effet de produire massivement ces nanomatériaux, pour des applications notamment en catalyse hétérogène. Utiliser de l'or et du silane pour une production massive de ces nanofils apparaît cependant comme une utopie. C'est la raison pour laquelle les travaux futurs vont concerner la mise au point de nouveaux catalyseurs aussi efficaces et sélectifs mais moins onéreux que l'or et l'utilisation de nouveaux précurseurs du silicium, moins dangereux et coûteux que le silane, tels le  $SiH_2Cl_2$ .

D'autre part, des poudres microniques luminescentes de  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  fabriquées par pyrolyse d'aérosol ont été cristallisées sous air entre 900 et 1200°C en creuset et en lit fluidisé vibré. Quatre températures ont été étudiées, 900, 1000, 1100 et 1200°C, pour des durées de recuit de 30 min. Les caractéristiques physiques des poudres avant et après traitement ont été analysées par granulométrie laser, DRX et MEB FEG. La cristallinité des poudres s'est révélée être équivalente pour les deux procédés ; elle augmente avec la température et elle est donc optimale à 1200°C, tout comme les propriétés de luminescence de ces particules. Des phénomènes de frittage massif sont survenus dès 1000°C en creuset, alors qu'ils sont apparus uniquement à 1200°C en lit fluidisé vibré. Un intérêt majeur existe donc pour post traiter ce type de particules en lit fluidisé vibré. Plus largement, l'étude que nous venons de résumer ouvre d'importantes perspectives pour étendre les travaux à des poudres de granulométrie encore plus fine, et aussi pour mettre au point d'autres post traitements par des gaz de poudres micro et submicroniques, en particulier par CVD. Des travaux sont d'ores et déjà lancés au LGC avec ces nouveaux objectifs.



**Remerciements** : Nous souhaitons remercier Y. Kihn et C. Bonafos du CEMES (Toulouse) qui ont réalisé les analyses TEM et HRTEM des nanofils de silicium. Le travail relatif au post traitement de micropoudres en lit fluidisé vibré a été mené dans le cadre d'un projet du Réseau National Matériaux et Procédés (POSUMIC) du MESR et d'un soutien de la Région Midi-Pyrénées.

## Références

- Alavi S., *Thèse de doctorat, INP Toulouse (2004)*.
- Alavi S. et Caussat B., *Powder Techn. Vol. 157, p. 114-120 (2005)*.
- Corrias M., Caussat B., Ayrat A., Durand J., Kihn Y., Kalek Ph., Serp Ph., *Chem. Eng. Sci., Vol. 58, 4475-4482 (2003)*.
- Joffin N., *Thèse de doctorat, INP Toulouse (2004)*.
- Joffin N., Caillier B., Dexpert-Ghys J., Verelst M., Baret G. Garcia A., Guillot Ph., Galy J., Mauricot R., Schamm S., *J. Phys. D, 38, 1-8 (2005)*.
- Kamins T.I., Williams R.S., Chen Y., Chang Y.L., Chang Y.A., *Applied Phys. Letters, Vol. 76(5), 562-564 (2000)*.
- Kikkawa J., Ohno Y., Takeda S., *Applied Physics Letters, Vol. 86, 123109, 1-3 (2005)*.
- *Lettre du SPI-CNRS, n°38, « Un nouveau procédé de production massive de nanotubes de carbone », p. 43-44 (Octobre 2004)*.
- Li W.N., Ding Y.S., Yuan J., Gomez S., Suib S.L., *J. Phys. Chem. B, Vol. 109(8), 3291-3297 (2005)*.
- Niu J., Sha J., Ji Y., Yang D., *Physica E, Vol. 24, 328-332 (2004)*.
- Prokes S.M. and Arnold S., *Applied Phys. Lett., Vol. 86, 193105 (2005)*.
- Roobsky H. and Mac Keag A., *Trans. Faraday Soc., 37, 308 (1941)*.
- Sakulchaicharoen N. and Resasco D.E., *Chem. Phys. Letters, Vol. 377, 377-383 (2003)*.
- Yan X. Q., Liu D. F., Ci L. J., Wang J. X., Zhou Z. P., Yuan H. J., Song L., Gao Y., Liu L. F., Zhou W. Y., Wang G. and Xie S. S., *J. Cryst. Growth, Vol. 257, 69-74 (2003)*.
- Zhang Y., Zhang Q., Wang N., Yan Y., Zhou H., Zhu J., *J. Cryst. Growth, Vol. 226, 185-191 (2001)*.