



Session : Formation de nano-objets par plasma

Synthèse de nanoparticules par arc électrique

Flavien Valensi

Journées du Réseau Plasma Froid – 17 au 20 octobre 2016

La Rochelle, France

UPS

118, route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France



Plan de la présentation

Introduction

1- Nanoparticules carbonées

- 1.1 Principe de la synthèse
- 1.2 Dispositifs et diagnostics
- 1.3 Exemples de résultats

2- Nanoparticules métalliques

- 2.1 Techniques de synthèse
- 2.2 Diagnostics
- 2.3 Exemples de résultats

3- Nanoparticules « céramiques »

Différentes méthodes de synthèse:

Ablation laser

Arc électrique

Torches

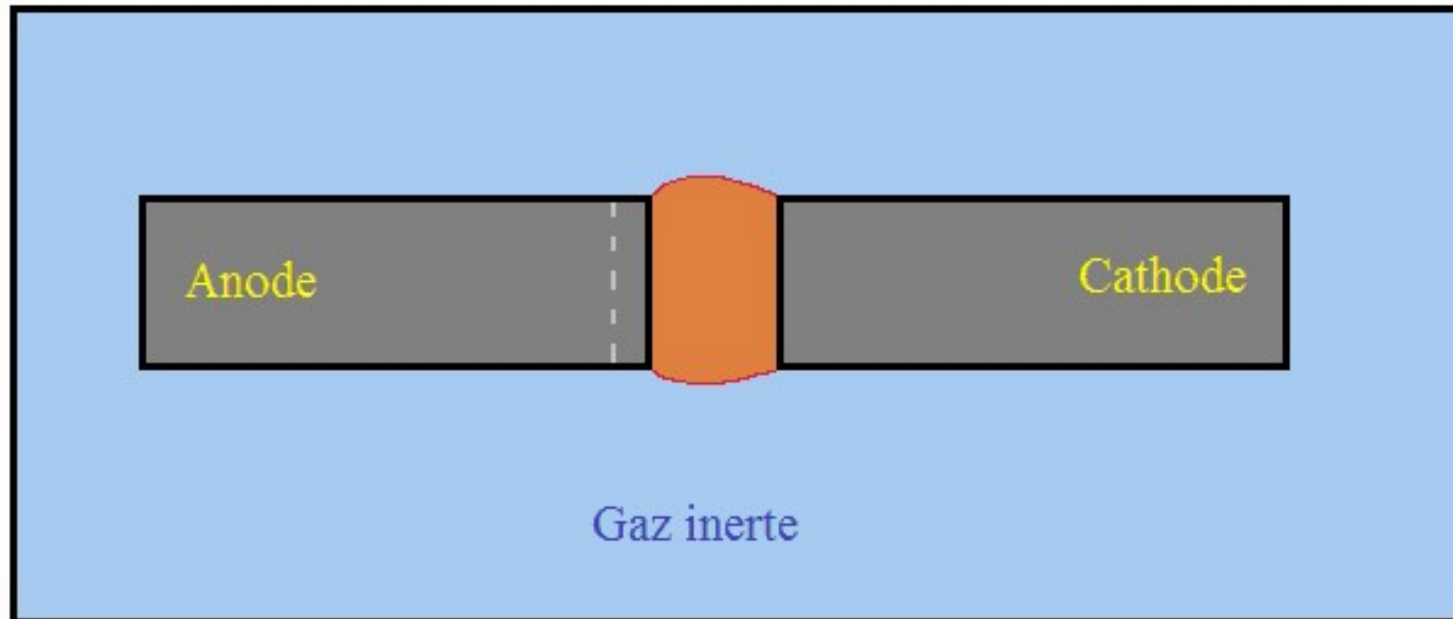
**Méthodes
« basse
température » :
CVD, lit fluidisé**



- Simplicité
- Grand nombre de paramètres modifiables
- Applications de recherche

1. Nanoparticules carbonées

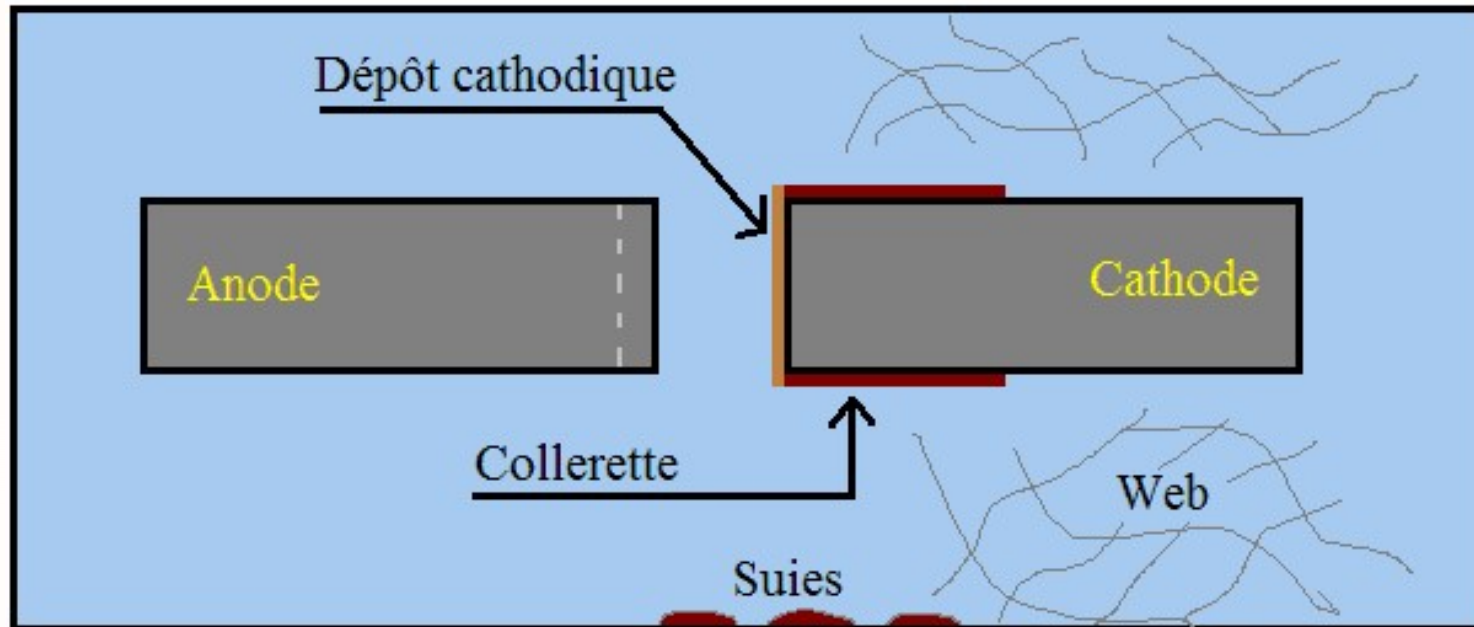
1.1 Principe



Arc électrique entre deux électrodes en graphite

- Ablation de l'anode (vaporisation)
- Condensation : croissance des nanoparticules
- Dépôt des nanoparticules

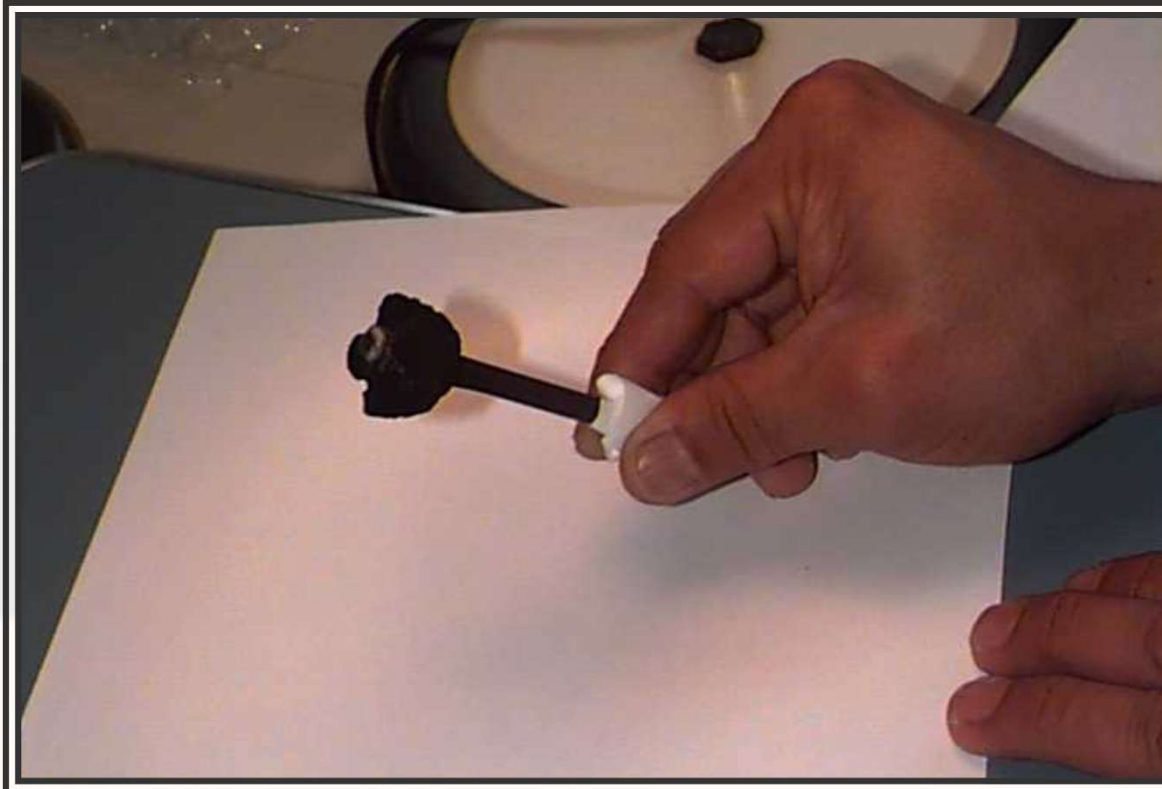
1.1.1 Les sites de dépôt



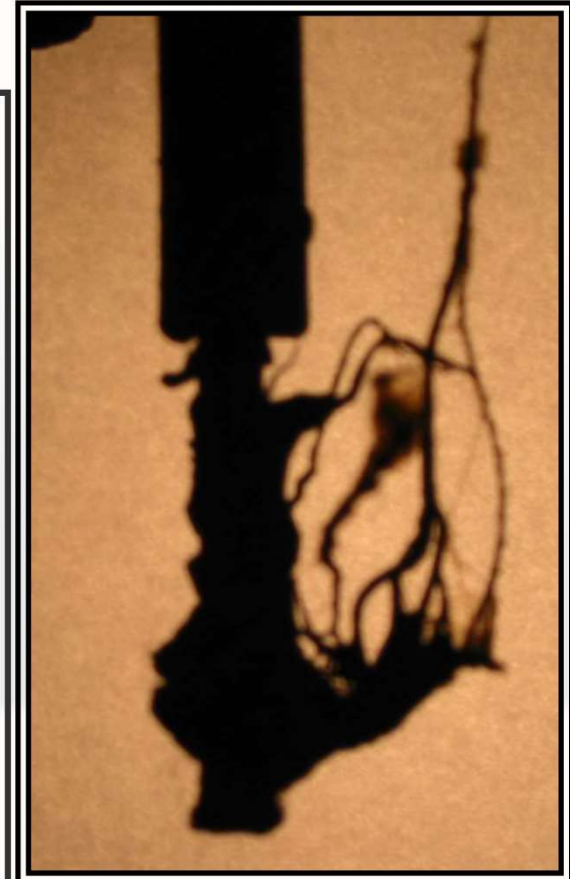
Les différents types de nanoparticules sont plus ou moins présents selon les sites de dépôt

→ **Optimisation de la synthèse pour un site donné**

Aspect des dépôts



Colerette



Web

1.1.2 Paramètres de synthèse

Le gaz

Gaz inerte : He, Ar

Autres gaz : N₂, H₂, Air...

Pression réduite : 0,1 à 1 bar

Le volume et la configuration du réacteur
(refroidis ou non...)

Le courant d'arc : 40 à 100 A

Les électrodes :

Composition

Structure

Position

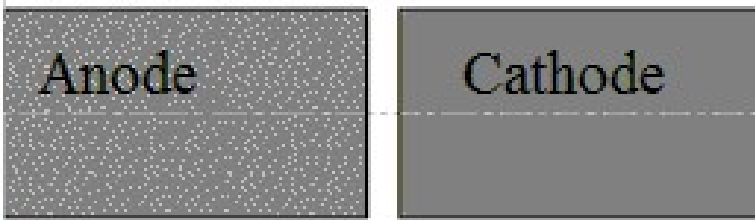
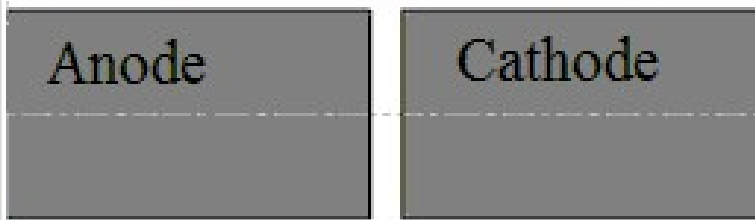
Catalyseurs : Ni, Y, Co, Fe

Dopants : B, N, P, S

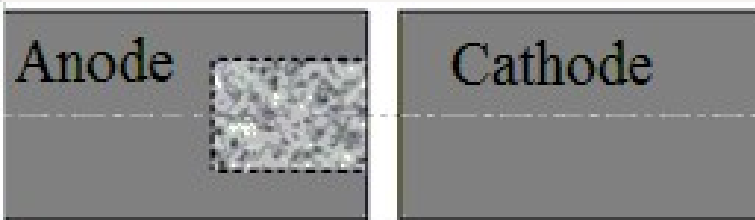
Les électrodes

Composition : graphite (C) + catalyseurs + dopants

Homogènes



Hétérogènes



Configuration horizontale ou verticale



1.1.3 Mécanismes de croissance

- Vaporisation

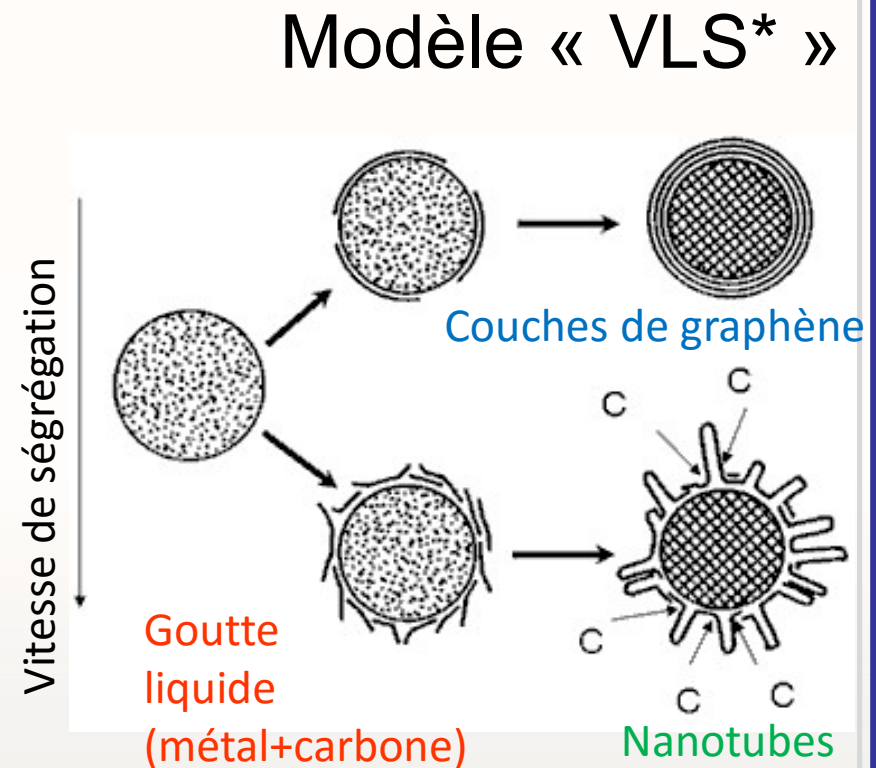
arc : $T > 3000^{\circ} \text{C}$

- Refroidissement

zone de croissance

$1000^{\circ} \text{C} < T < 1300^{\circ} \text{C}$

→ condensation et
croissance des structures
graphéniques

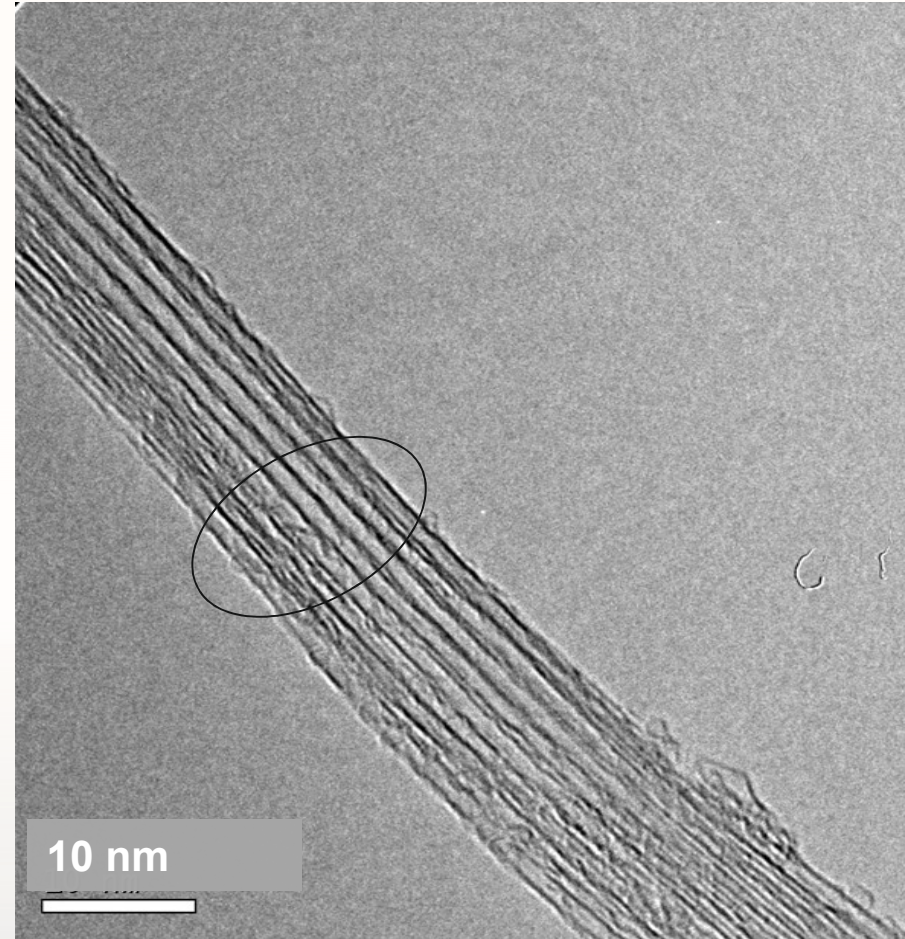


* Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita et T. Hayashi : Chem. Phys. Lett., 236, 419 (1995).

1.1.4 Optimisation de la synthèse

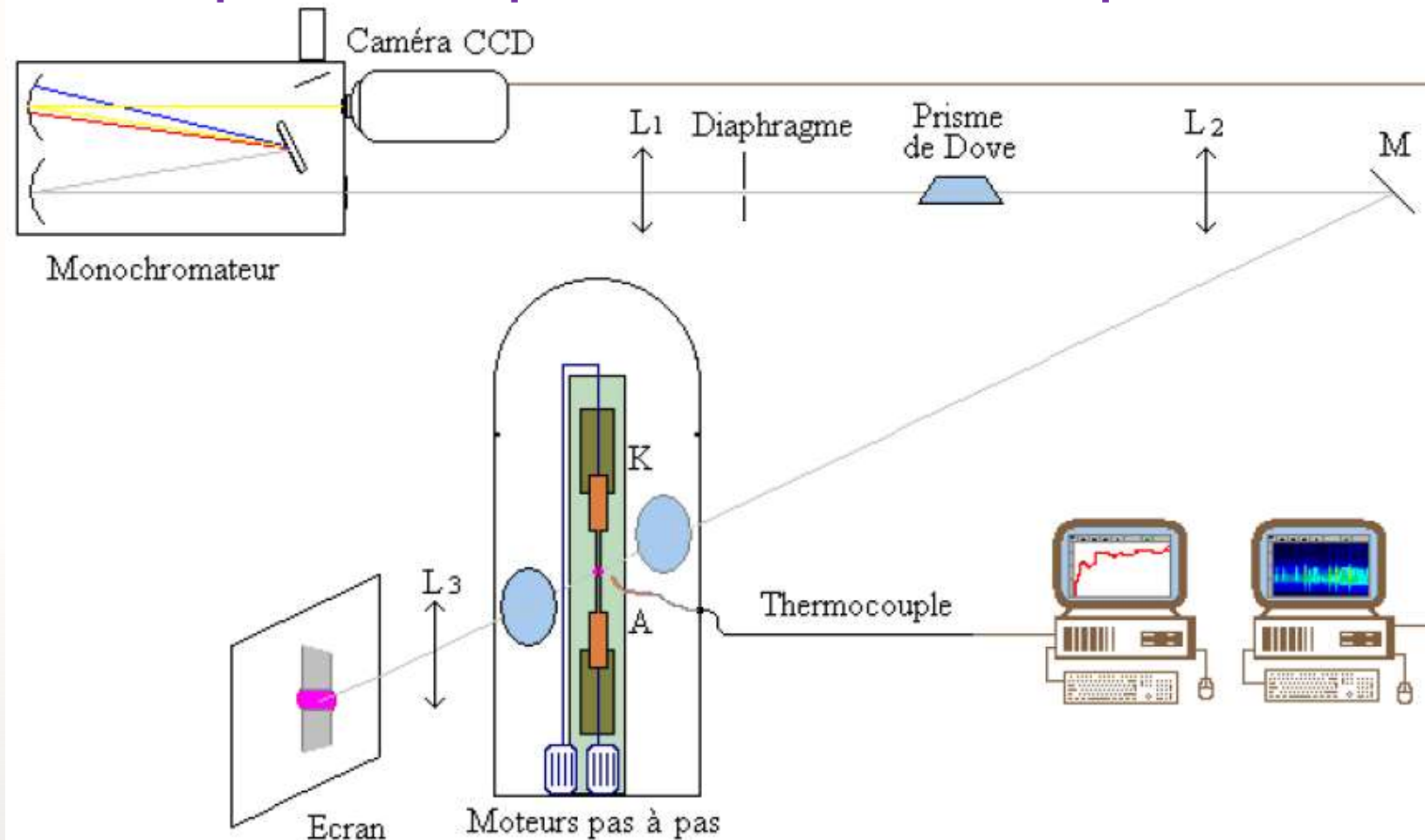
Etude de l'influence des paramètres (courant, gaz, catalyseurs...) sur la morphologie des produits obtenus →

Corrélation avec les propriétés du **plasma** et de la **zone de croissance**



1.2 Dispositif et diagnostics

1.2.1 Dispositif expérimental : exemple



1.2.2 Diagnostic du plasma

Température d'excitation T_{exc} :

Méthode du graphe de Boltzmann

→ Raies du nickel atomique Ni I

Température des particules « lourdes »

Spectroscopie moléculaire

→ Bande de Swan (C_2)

Densité d'espèces $[C_2]$, $[Ni]$...

→ Intensité absolue des raies

Rapport de concentration d'espèces

Comparaison de T_{exc} et T_h : écarts à l'ETL

1.2.3 Température du gaz

Mesure par thermocouples

Type K : T jusqu'à 1300 ° C

→ Limite de la zone de croissance

Evolution de la température en fonction du temps

Mesure en plusieurs points : étude des gradients de température

1.3 Exemples de résultats

1.3.1 Fullerènes

Conditions optimales de synthèse :

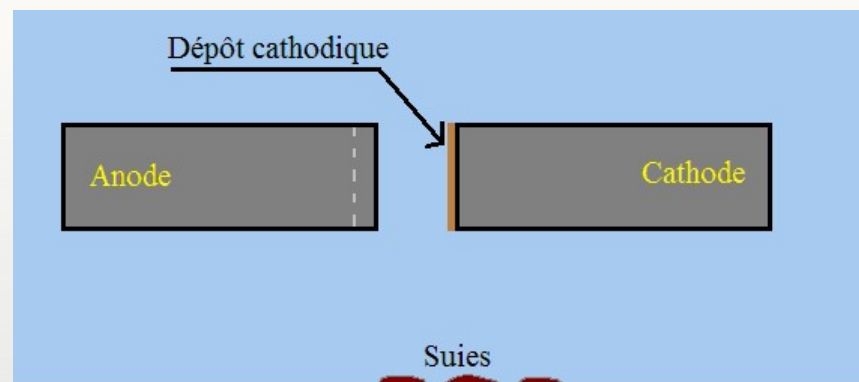
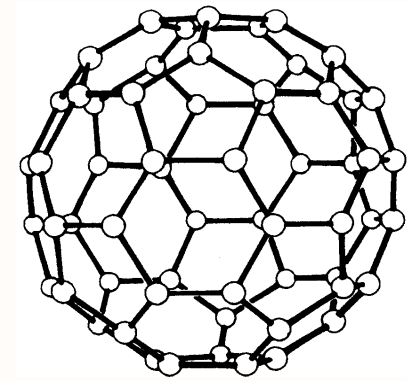
Anode : graphite,

Gaz : hélium, $p = 13$ kPa,

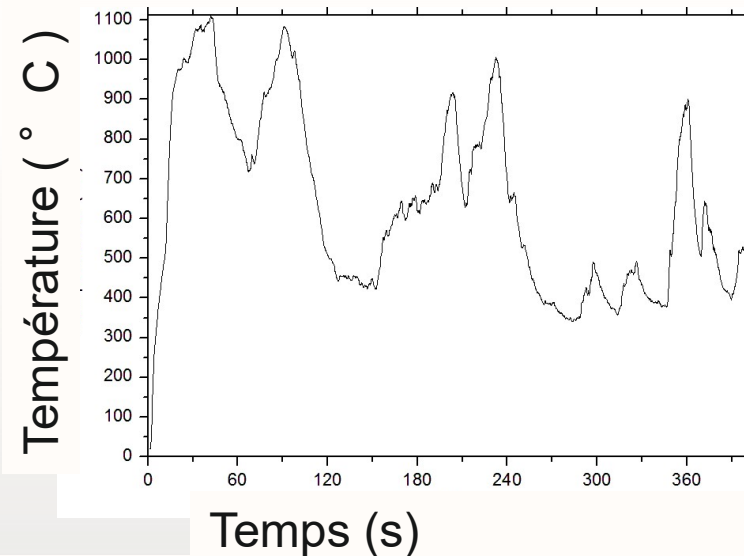
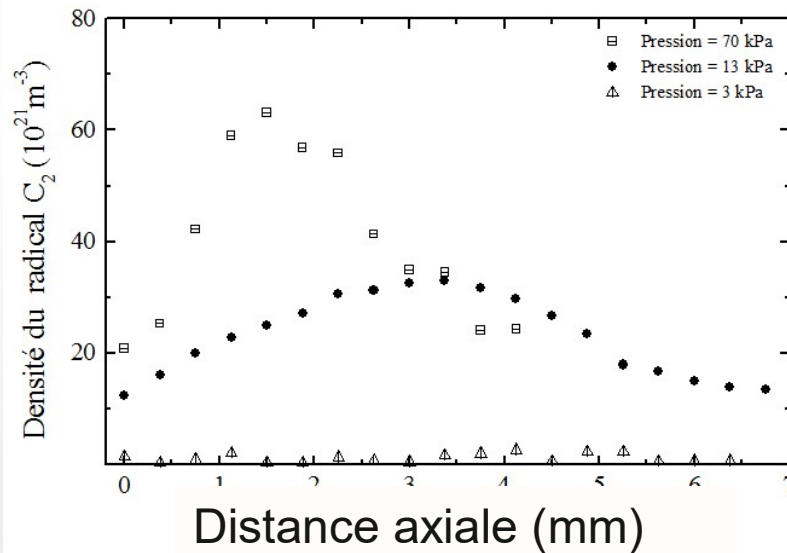
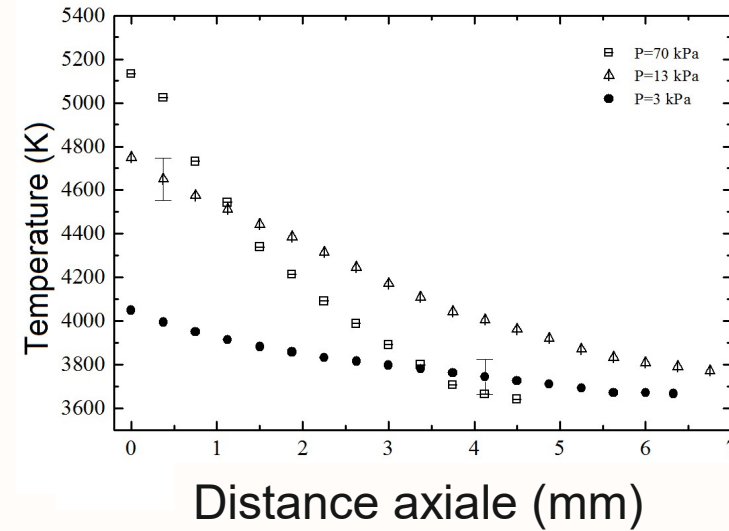
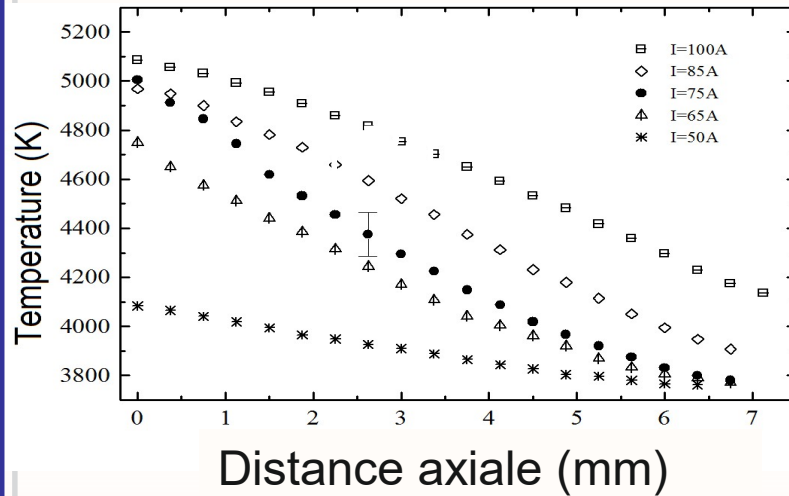
$I = 75$ A

Distance inter-électrodes : 1 mm

Formation : Dépôt Cathodique, suies



Influence de la pression et du courant



1.3.2 Nanotubes de carbone monoparoi

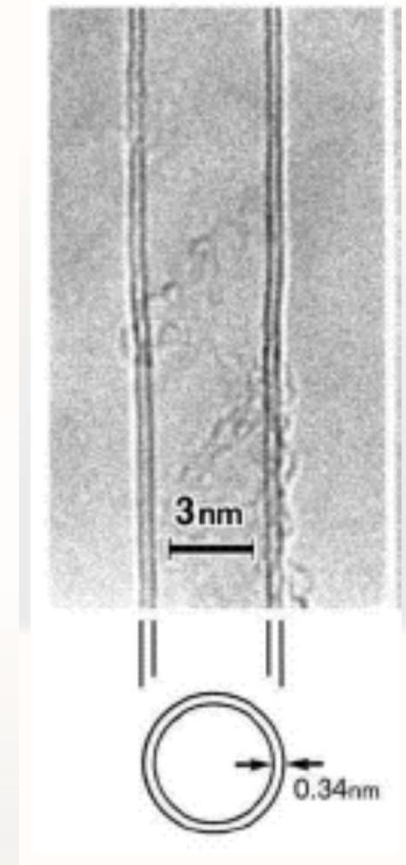
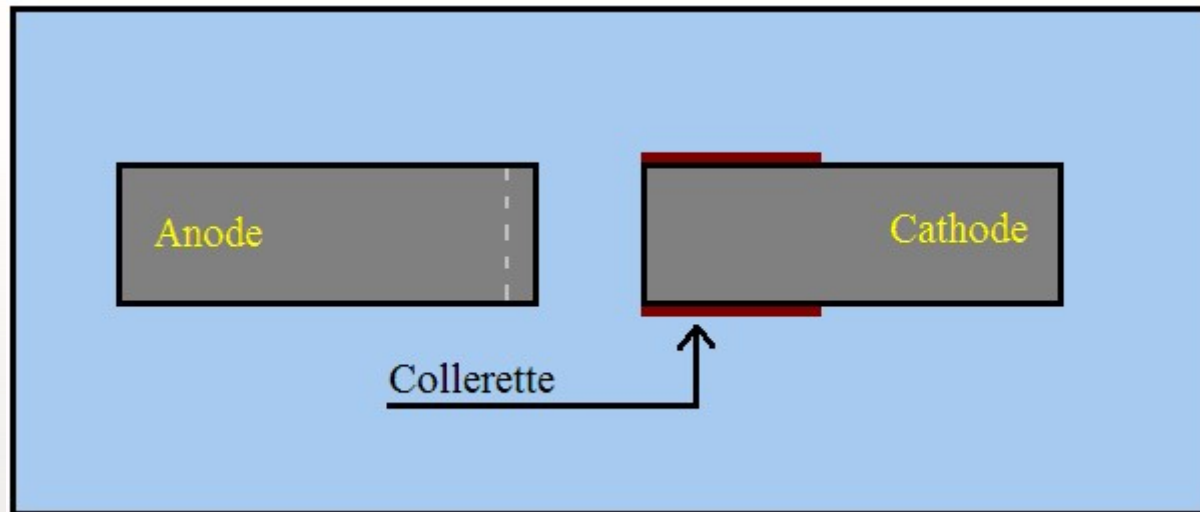
Conditions optimales de synthèse

Anode : graphite + 0,6%Ni + 0,6%Y

Gaz : hélium, $p = 60$ kPa,

$I = 80$ A,

Distance inter-électrodes : 1 mm



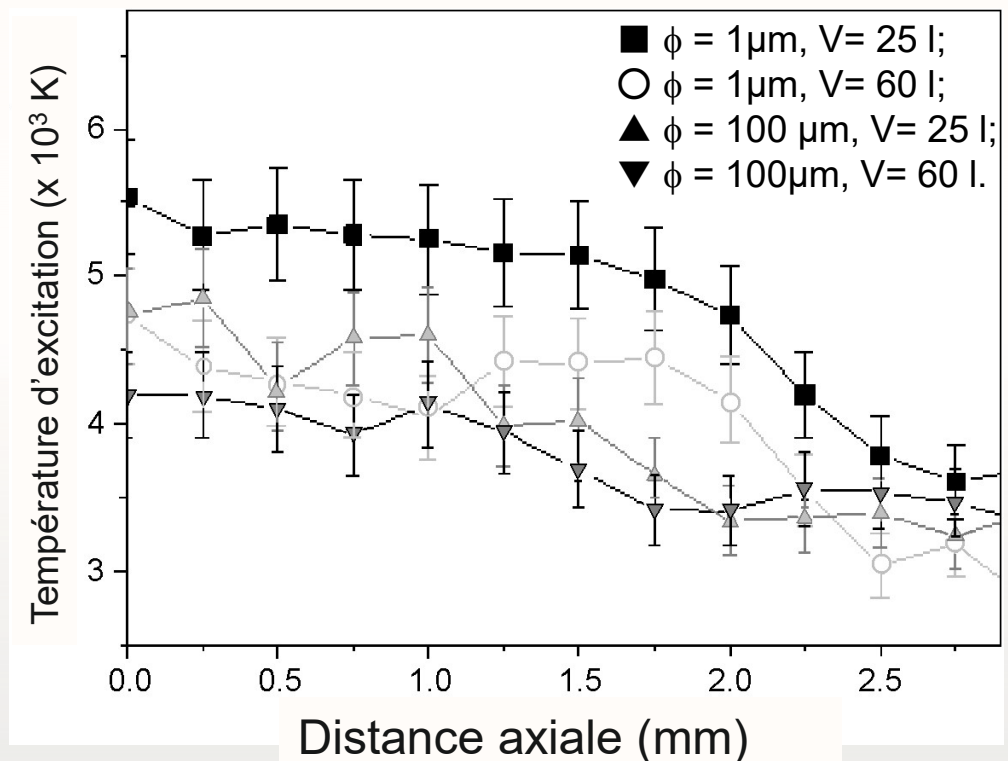
Température de l'arc

Anode hétérogène : granulométrie ϕ de 1 ou 100 μm

Volume de l'enceinte : 60 L ou 25 L

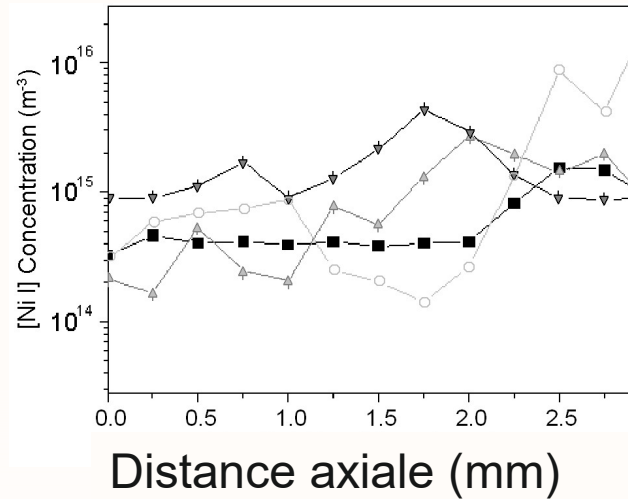
Condition favorable

($V = 25$ L et $\phi = 1$ μm) :
température plus
élevée (1000 K)

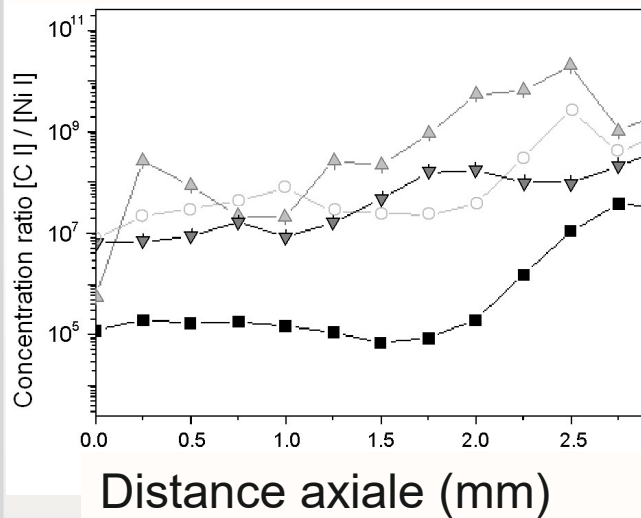
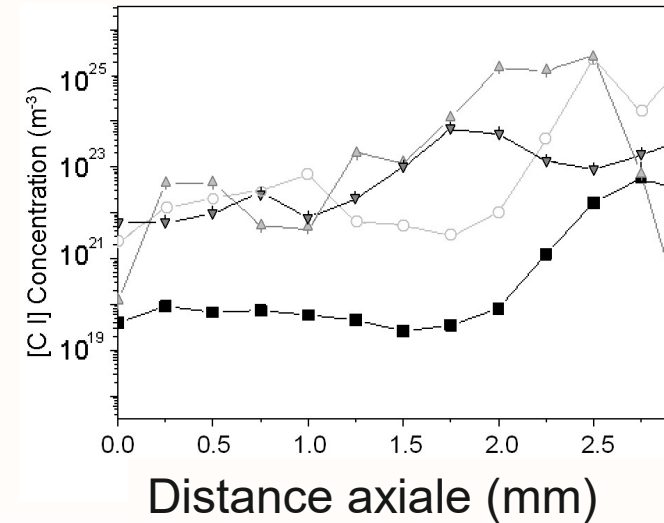


Ramarozatovo, V ; Mansour, A ; Razafinimanana, M ;
Monthioux, M ; Valensi, F ; Noe, L ; Masquere, M
(2012) *Journal of Physics D-Applied Physics* **45** (34)

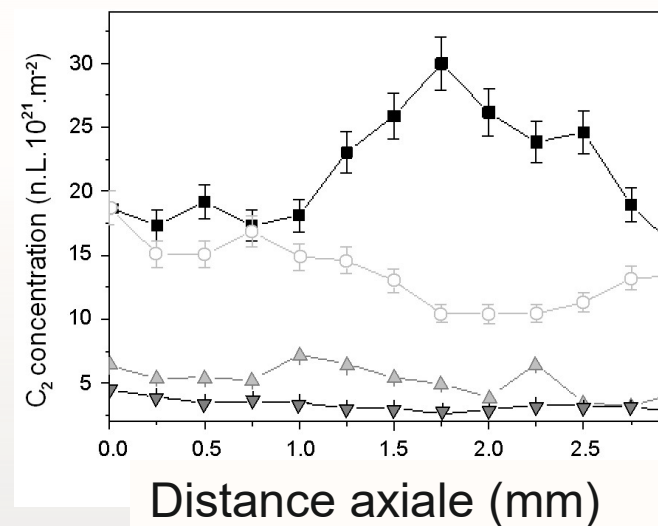
Composition du plasma



[C I]/[Ni I] :
valeur plus
faible sur
l'axe, mais
gradient plus
marqué



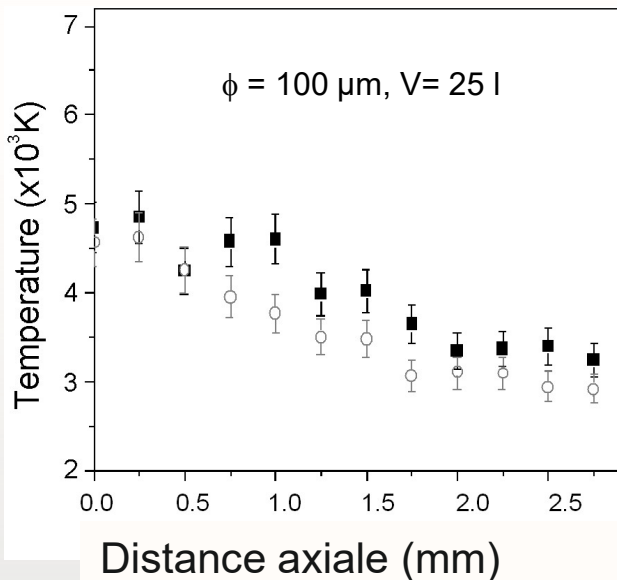
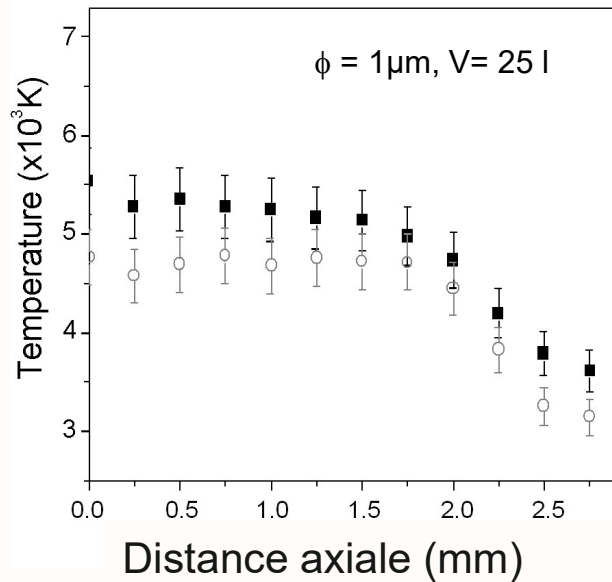
Importance de
la molécule C₂



■ φ = 1 μm, V = 25 l; ○ φ = 1 μm, V = 60 l; ▲ φ = 100 μm, V = 25 l; ▼ φ = 100 μm, V = 60 l.

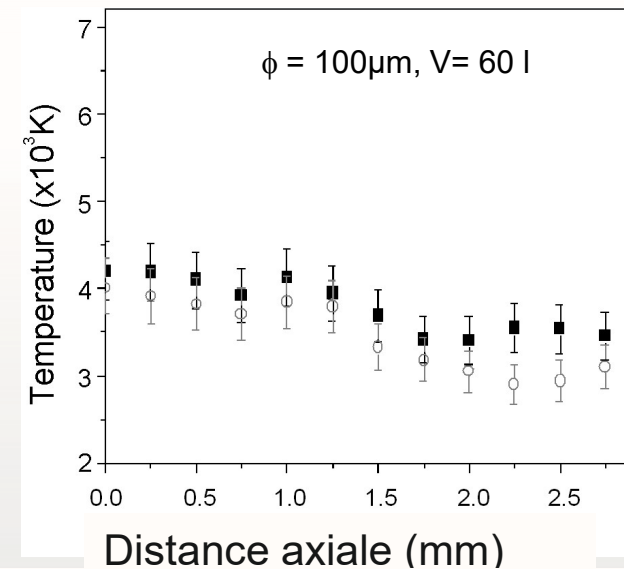
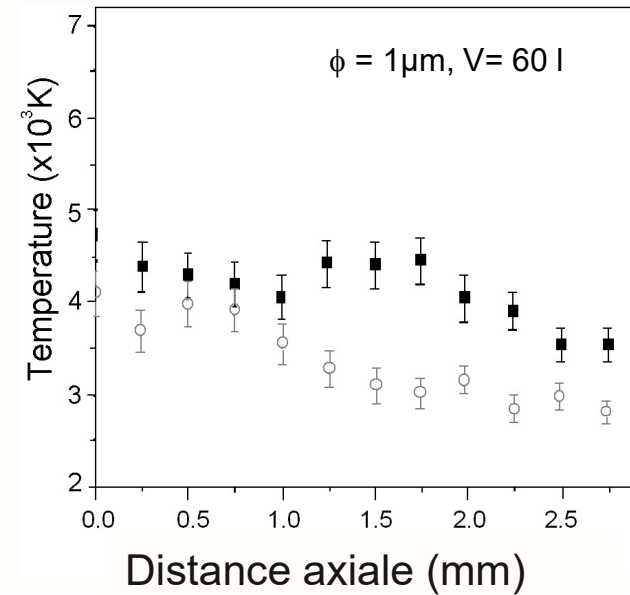
Ecart à l'ETL

■ : température d'excitation ; ○ : température moléculaire

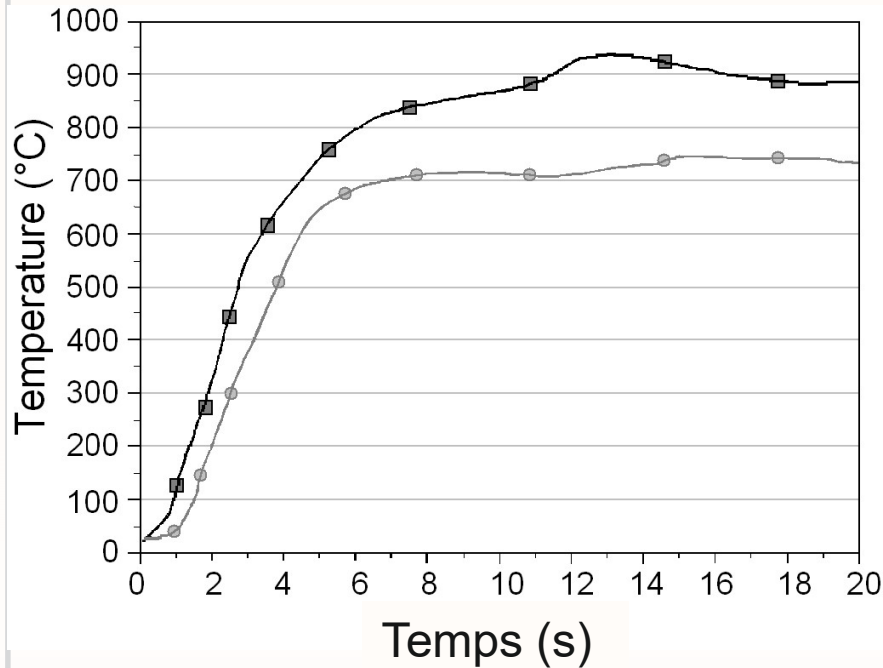


Ecart : 500 à 1000 K

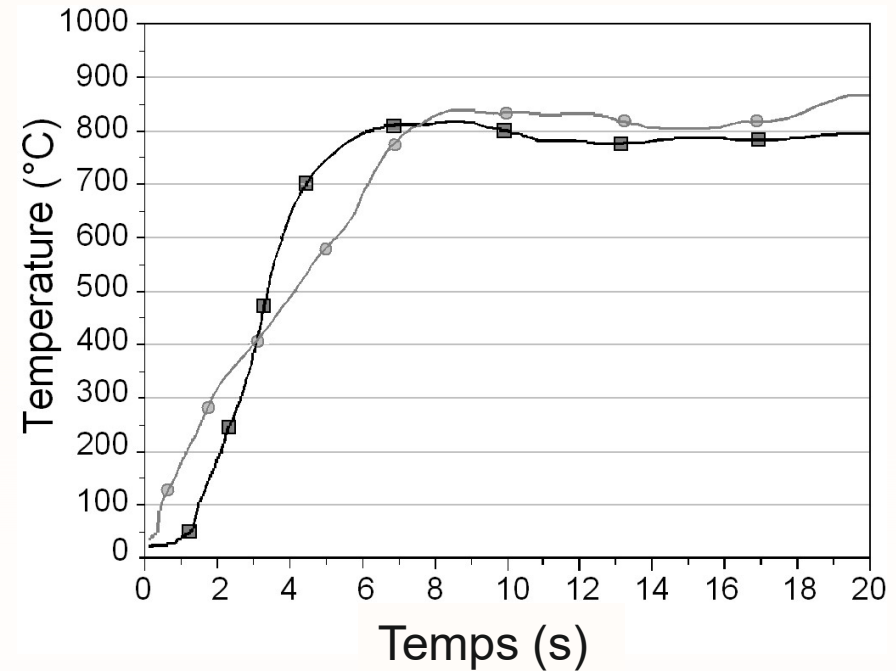
Peu d'influence sur les conditions de synthèse



Température du gaz (à 1 cm de l'arc)



$\phi = 100 \mu\text{m}$: \square : V = 60 l; \circ : V = 25 l.



$\phi = 1 \mu\text{m}$: \square : V = 60 l; \circ : V = 25 l.

Volume plus faible : chauffage plus lent

→ effet de la convection

Différence plus marquée pour une granulométrie de $1 \mu\text{m}$

1.3.3 Nanotubes de carbone double-paroi

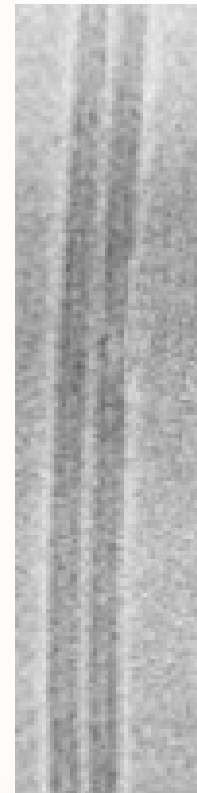
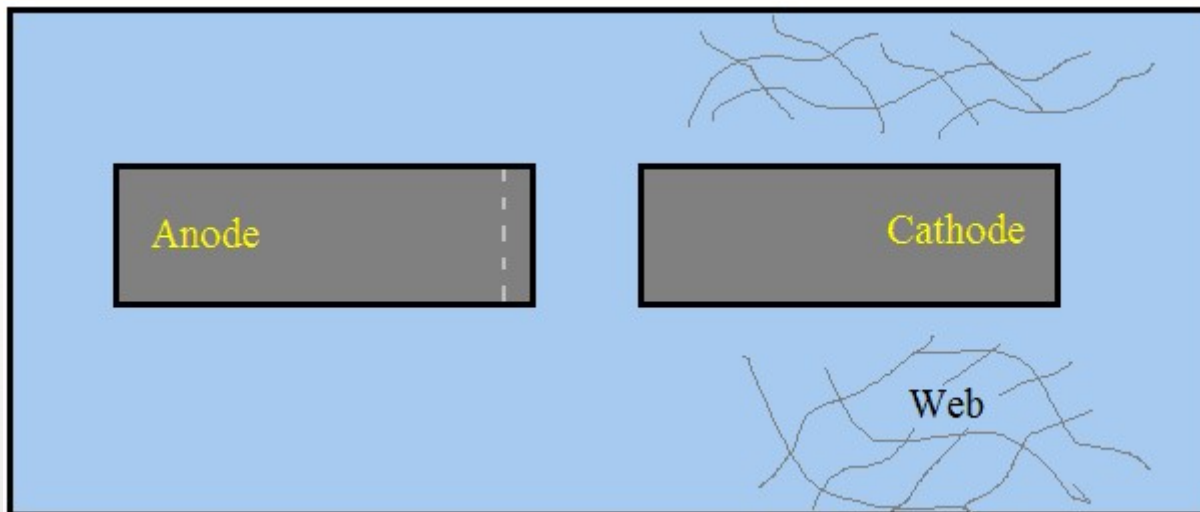
Conditions optimales de synthèse

Anode : graphite + 0,6%Ni + 0,6% Co

Gaz : hélium, $p = 60$ kPa, $V = 25$ L

$I = 80$ A,

Distance inter-électrodes : 1 mm



1.3.4 Nanotubes de carbone multiparois

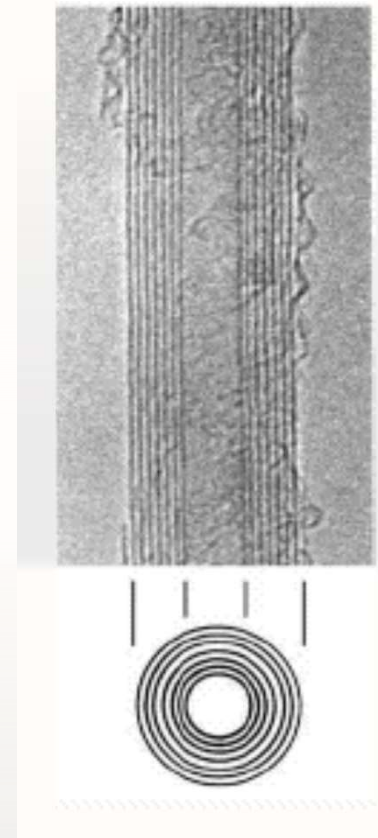
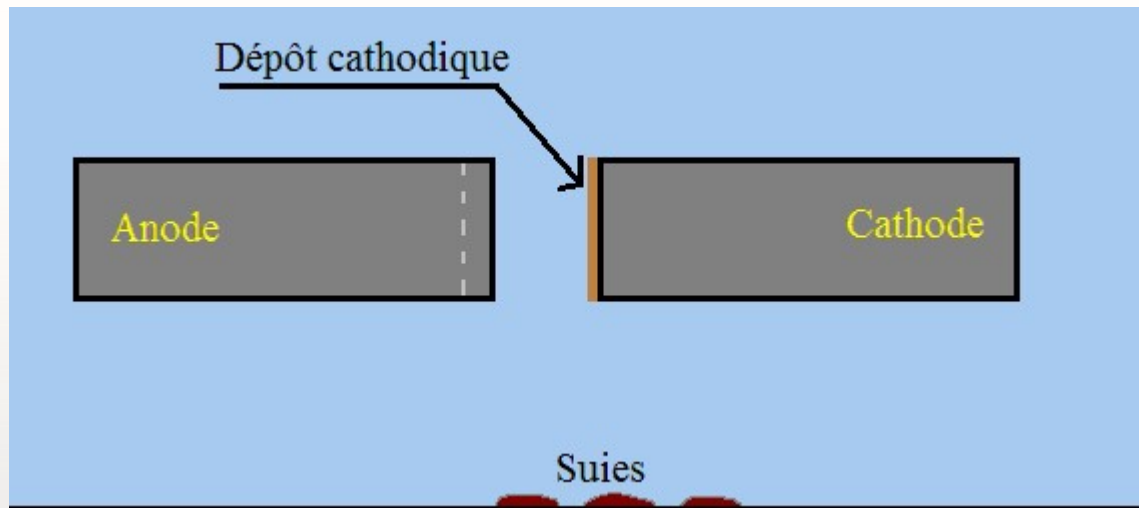
Conditions optimales de synthèse

Anode : graphite (+ 0,6%Ni + 0,6%Y)

Gaz : hélium, $p = 60$ kPa, $V = 25$ L

$I = 80$ A,

Distance inter-électrodes : 1 mm

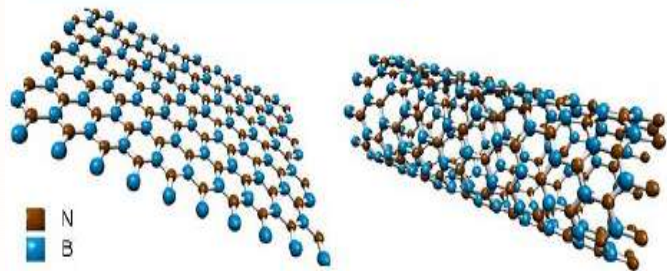


1.3.5 Nanotubes hétérogènes

Nanotube de carbone

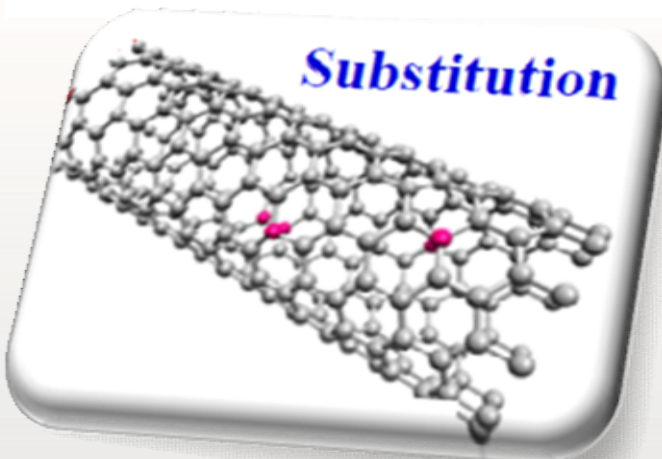
- ❑ Manque de sélectivité
- ❑ Limitation dans les applications électroniques

BN-Nanotubes



C-Nanotubes (graphène)
gap ~ **0-1eV**

BN-Nanotubes: gap ~ **6eV**



Propriétés électroniques entièrement déterminées par **la Chimie**, *non pas par la géométrie*,

			8	9	10
			O	F	Ne
13	14	15	16	17	18
Al	Si	P	S	Cl	Ar
26.98	28.09	30.97	32.07	35.45	39.95
31	32	33	34	35	36
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
69.72	72.61	74.92	78.96	79.90	83.80
49	50	51	52	53	54
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
114.8	118.7	121.8	127.6	126.9	131.3
81	82	83	84	85	86
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
204.4	207.2	209.0	209.0	210.0	222.0
113	114	115	116	117	118
Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
	289		289		293

5	6	7
B	C	N
10.81	12.01	14.01

Conditions optimales de synthèse

Substitution à l'azote (CN)

Anode : graphite + 0,6%Ni + 0,6%Y,

Gaz : 50%_{vol.} He + 50%_{vol.} N₂, p = 60 kPa,

I = 80 A,

Distance inter-électrodes : 1 mm

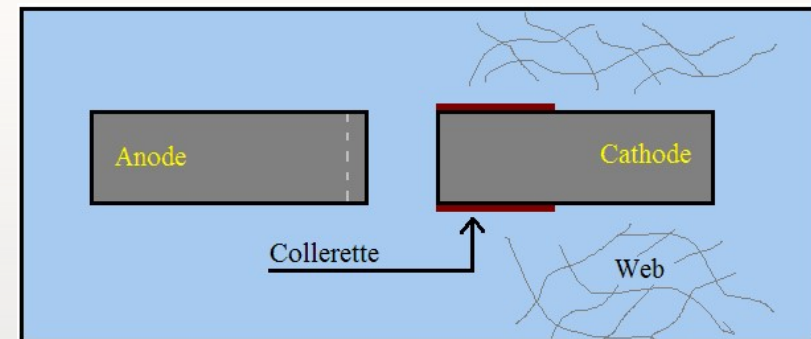
Substitution au bore (CB)

Anode : graphite + 0,6%Ni + 1,2%Y
+ 4% B

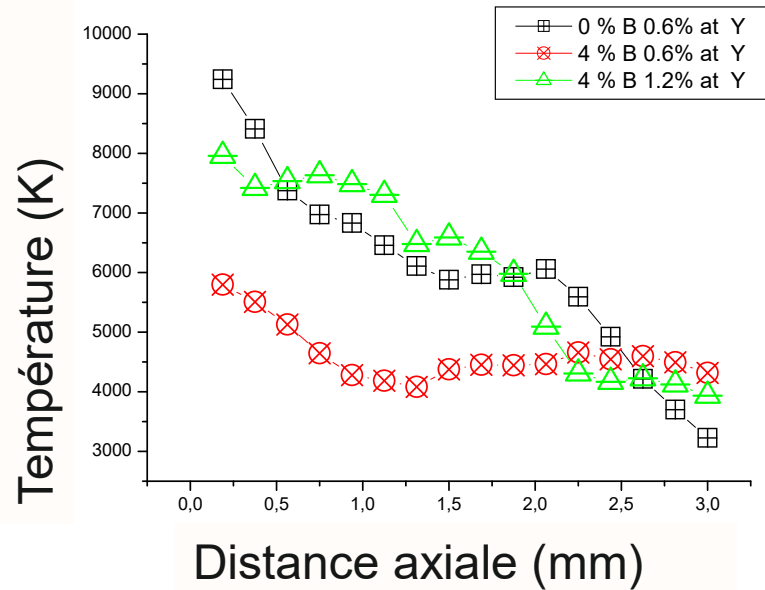
Gaz : He, p = 60 kPa,

I = 80 A,

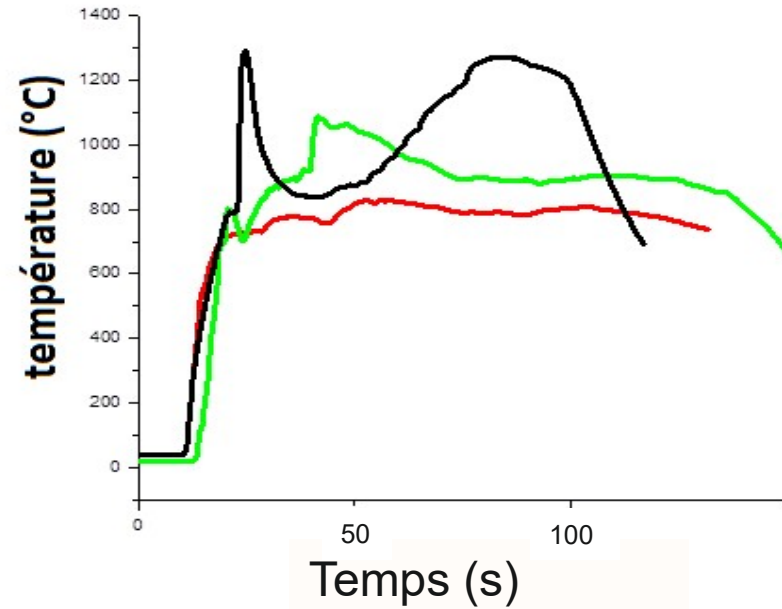
Distance inter-électrodes :
1 mm



Effet du bore



Température du plasma



Température de la zone de croissance

- Température d'excitation plus élevée (**valeur axiale jusqu'à 9000 K**) et gradient radial plus important
- Le bore a un effet important de "refroidissement" du plasma (9000 K avec 1% B - 6000K avec 4% B sur l'axe) : compensé par **l'augmentation du courant et du taux d'yttrium**.
- Influence sur la température au niveau de la zone de croissance

1.3.6 Graphène (substitué au bore)

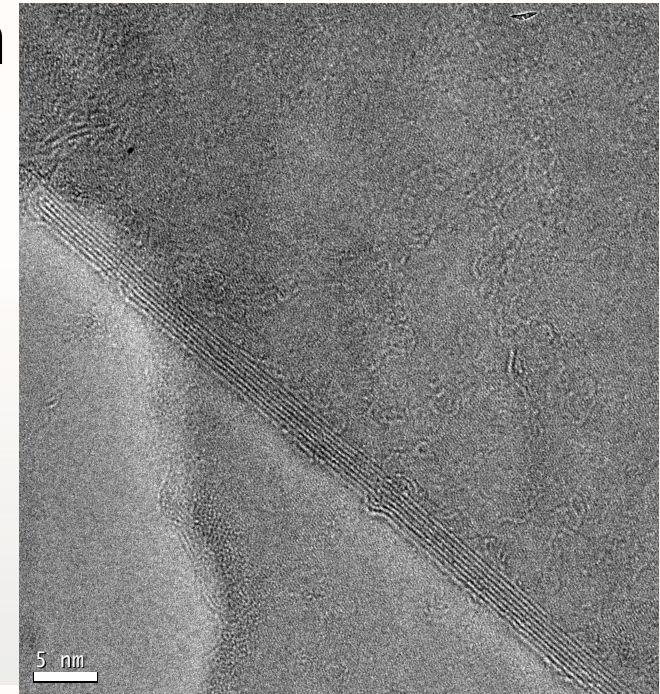
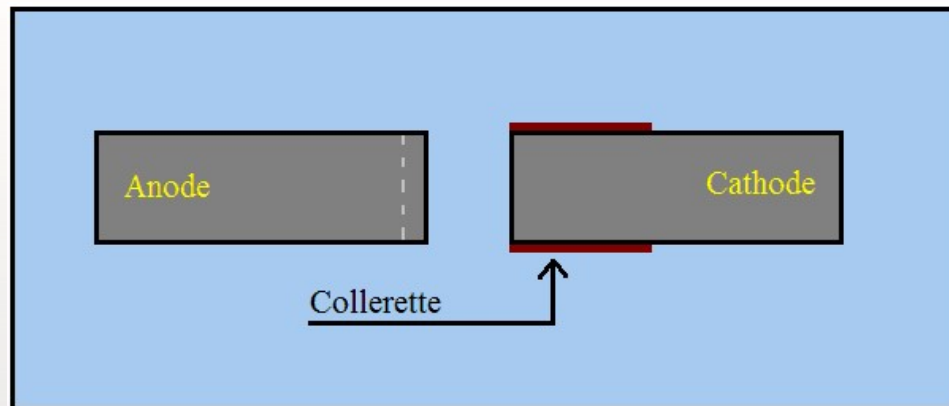
Conditions optimales de synthèse

Anode : graphite + 0,6%Ni + 0,6%Y + 4%B

Gaz : hélium + 10%_{vol.} N₂, p = 60 kPa, V = 25 L

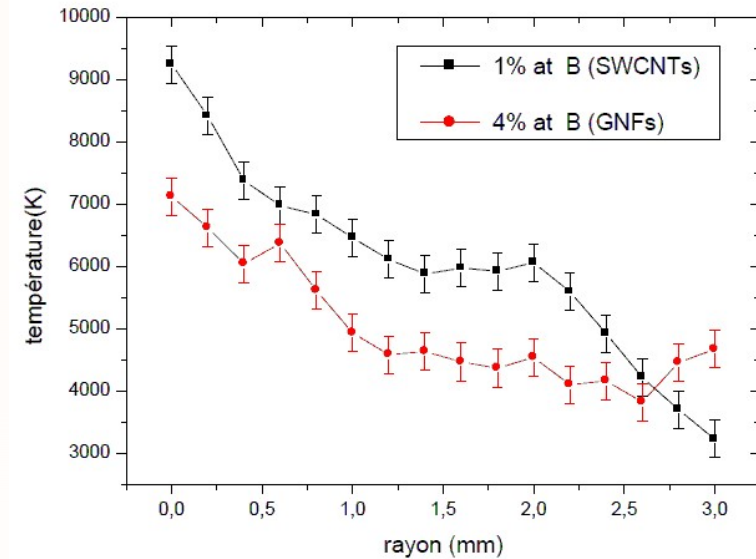
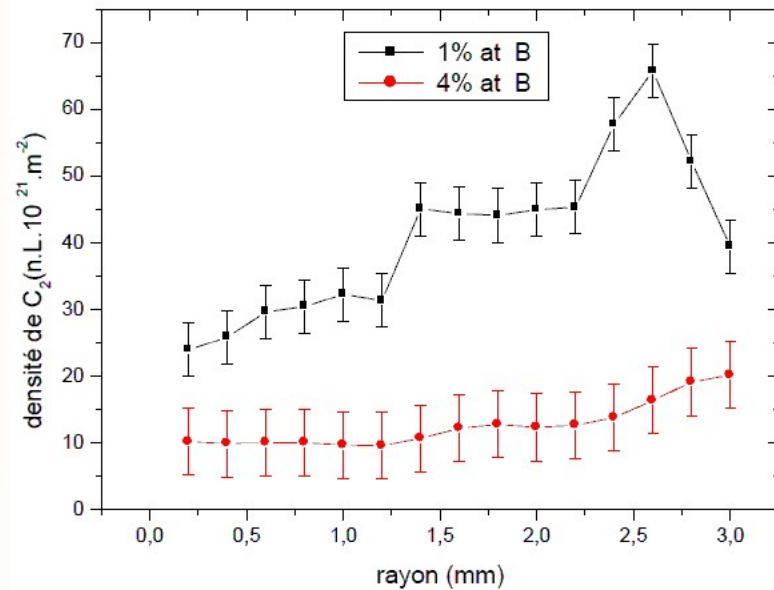
I = 80 A,

Distance inter-électrodes : 1 mm



UPS

Propriétés du plasma



Cas favorable : diminution de C₂ dans le plasma
→ formation du graphène

Température de formation plus faible

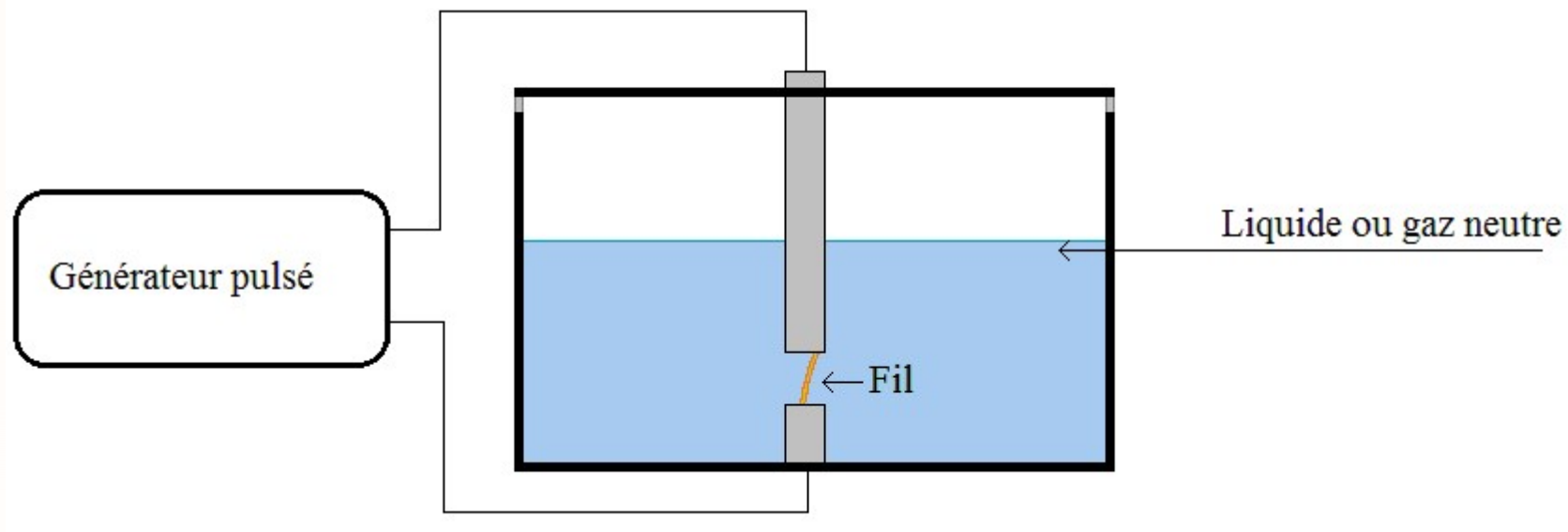
2. Nanoparticules métalliques

2.1 Synthèse :

Arc entre des électrodes métalliques consommables :

- Fil (méthode du « fil explosé »)
- Granulés
- Courant continu ou **pulsé** (de quelques centaines d'ampères à plusieurs dizaines de kA ; durée < 1 ms)
- Milieu non oxydant : gaz neutre ou liquide

2.1.1 Synthèse par explosion de fil



Une impulsion de courant pour chaque essai

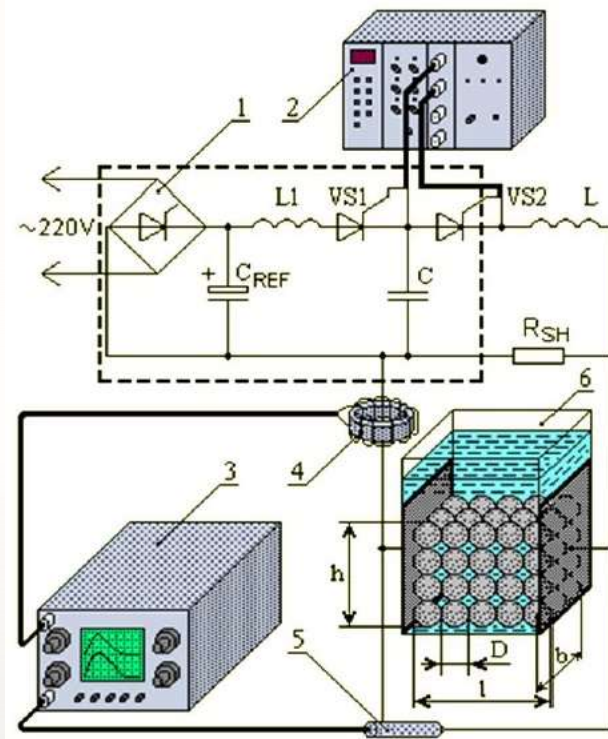
Exemple : $I_{\max} = 30 \text{ kA}$, $T = 100 \mu\text{s}$

Kawamura, G. *et al.* Production of Oxidation-Resistant Cu-Based Nanoparticles by Wire Explosion. *Sci. Rep.* **5**, 18333; doi: 10.1038/srep18333 (2015).

2.1.2 Procédés continus ou répétitifs

Courant continu : $I < 1A$

Courant pulsé : $I_{\max} = 150 A \text{ à } 1,5 kA, T = 100 \mu s, f = 100 Hz$



Métaux : Ag, Al, Cu, Mn...
Granulés : 5 mm à 1 cm

K. Lopatko, Y. Aftandiliants, A. Veklich, V. Boretskij, N. Taran, L. Batsmanova, V. Trach, T. Tugai
Problems of Atomic Science and Technology. 2015, № 1. Series: Plasma Physics (21), p. 267-270

2.2 Etude du plasma

Observation par imagerie rapide :

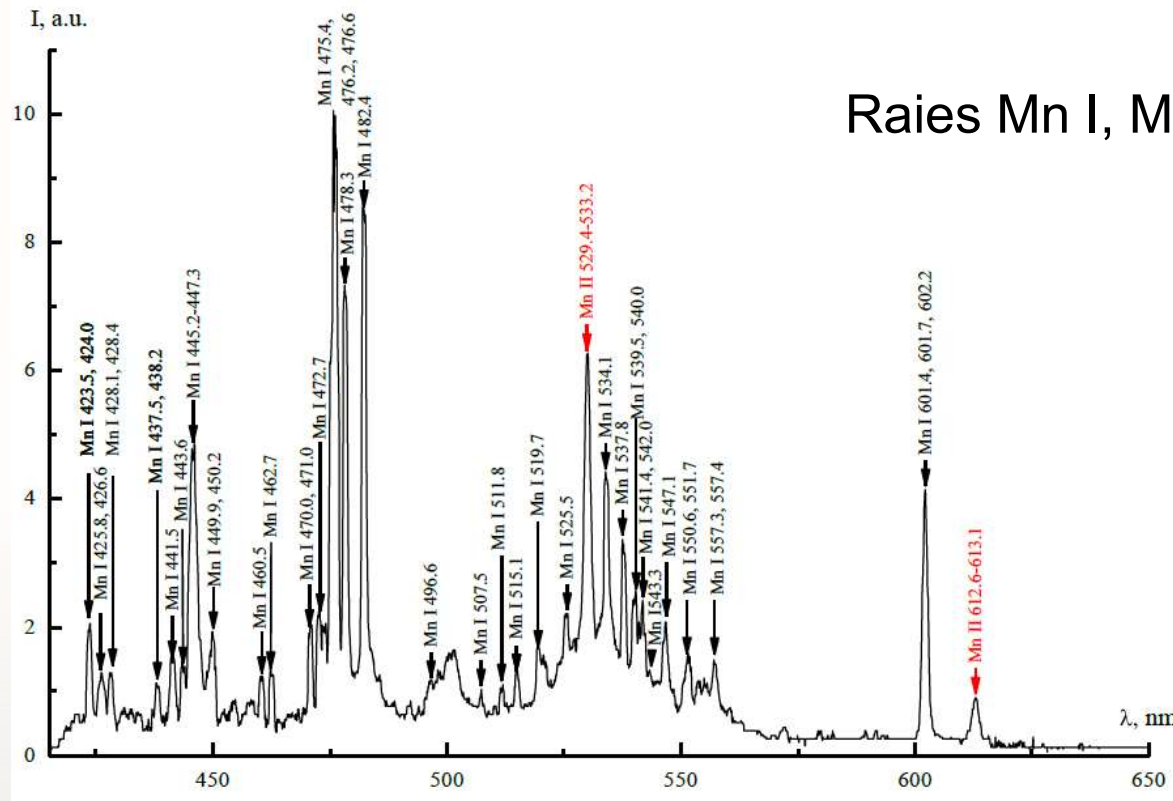
- Etude de l'érosion
- Visualisation qualitative de la répartition des éléments présents dans le plasma

Spectroscopie du plasma :

- Détection qualitative des éléments présents
- Détermination de la température
- Détermination de la densité électronique

2.3 Exemples de résultats

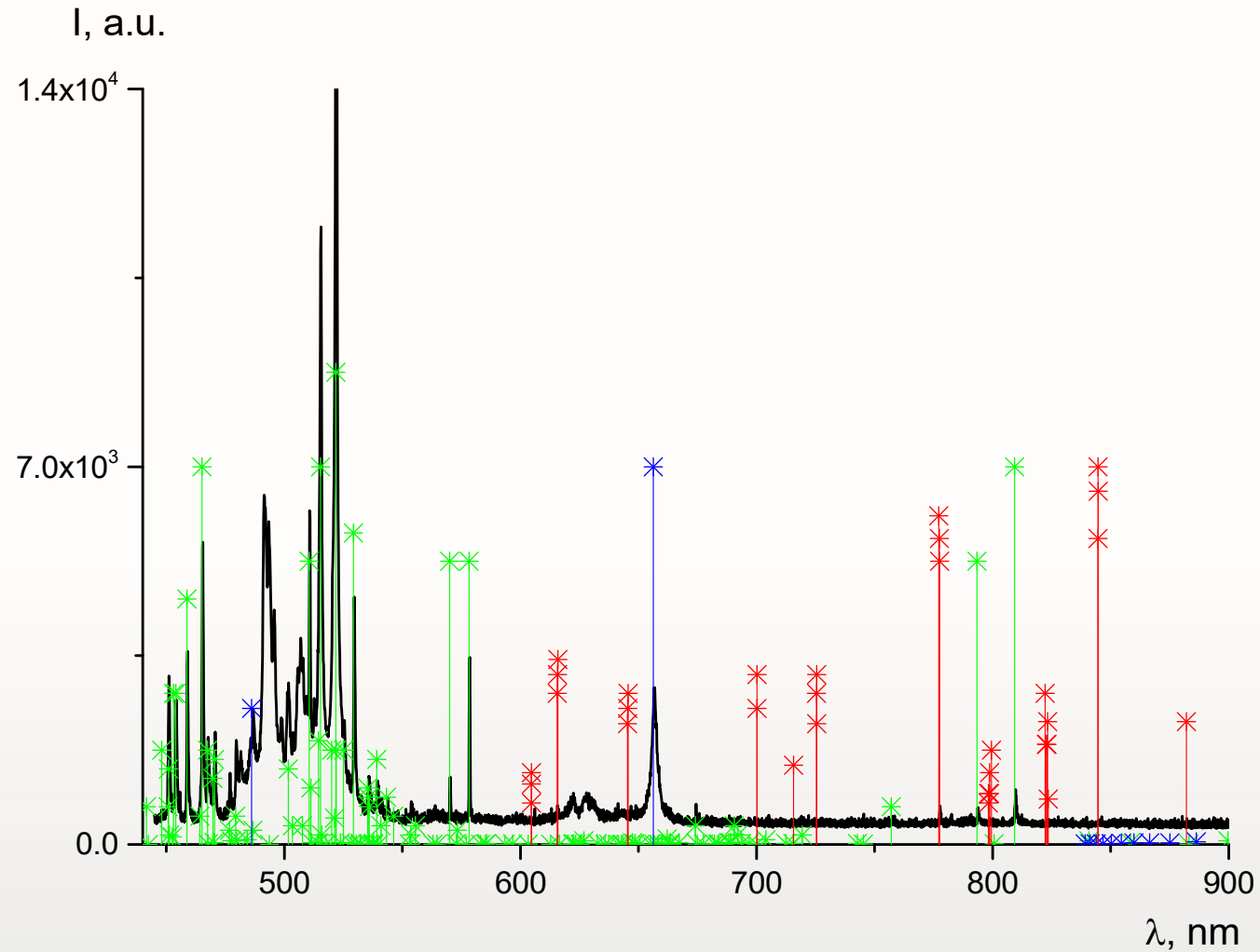
2.3.1 Décharge pulsée - manganèse



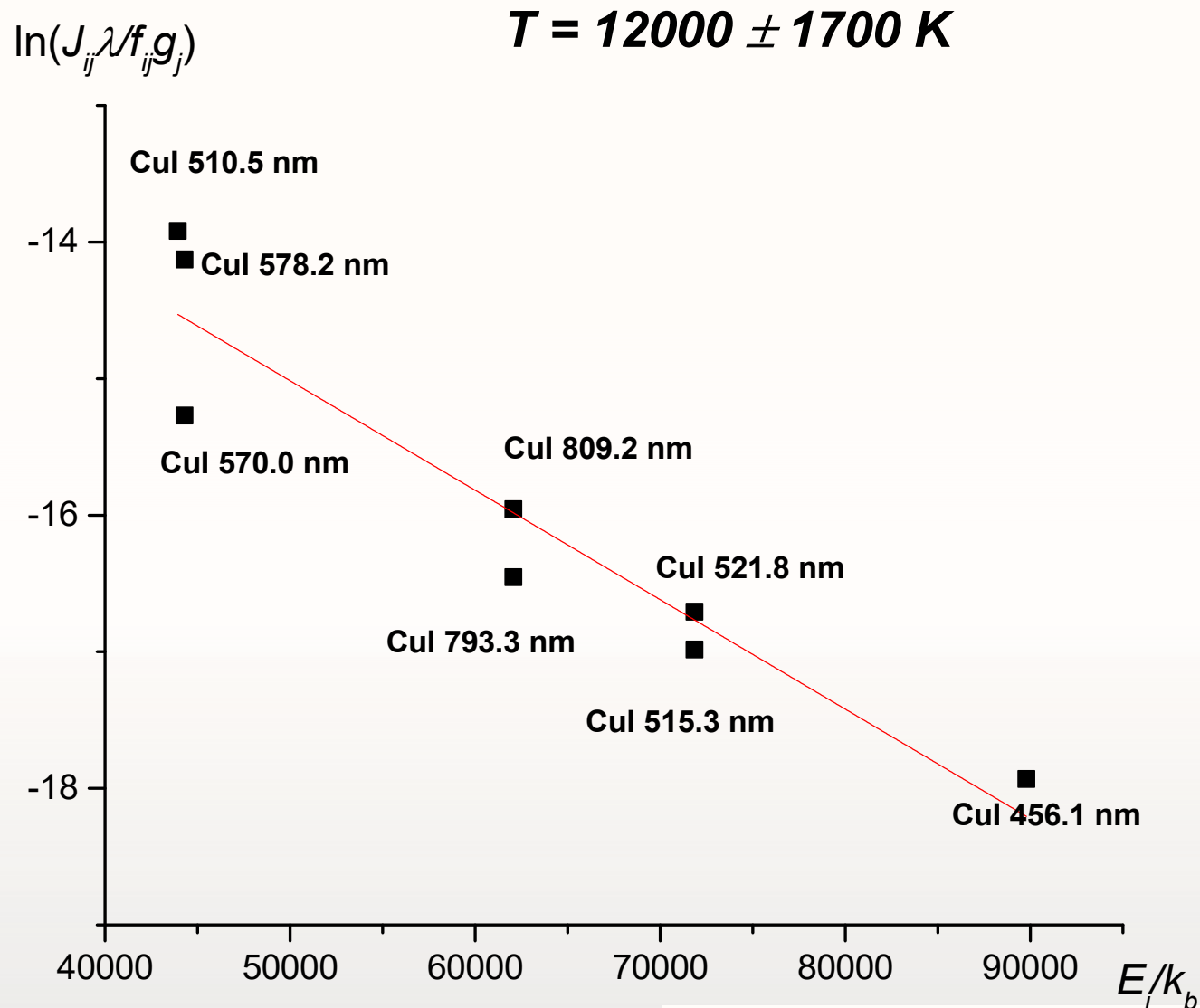
K. Lopatko, Y. Aftandiliants, A. Veklich, V. Boretskij, N. Taran, L. Batsmanova, V. Trach, T. Tugai
Problems of Atomic Science and Technology. 2015, № 1. Series: Plasma Physics (21), p. 267-270

2.3.2 Décharge pulsée - cuivre

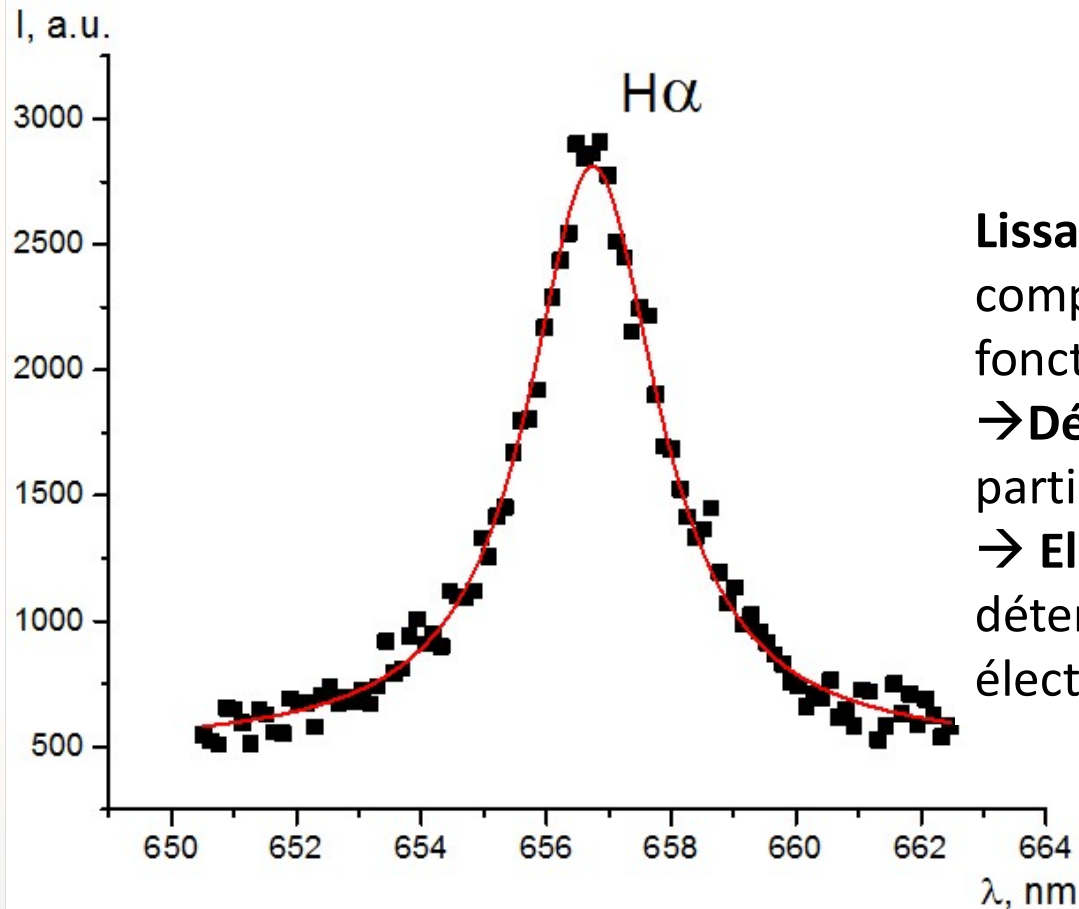
Spectre de l'arc



Température d'excitation : Graphe de Boltzmann



Densité électronique : utilisation de la raie $H\alpha$



Lissage par profil de Voigt : Prise en compte de l'effet Doppler et de la fonction d'appareil
→ **Déconvolution** pour obtenir la partie Lorentzienne
→ **Elargissement Stark** : détermination de la densité électronique

FWHM (largeur à mi-hauteur) : 2,53248 nm

3. Nanoparticules « Céramiques »

Synthèse de particules de nitrure de bore BN à l'échelle nanométrique:

- Nanopoudres
- Nanotubes

3.1 Nanopoudres BN

Conditions de synthèse

Anode : graphite

0,6%Ni + 1,2%Y

4% B

Gaz : hélium,

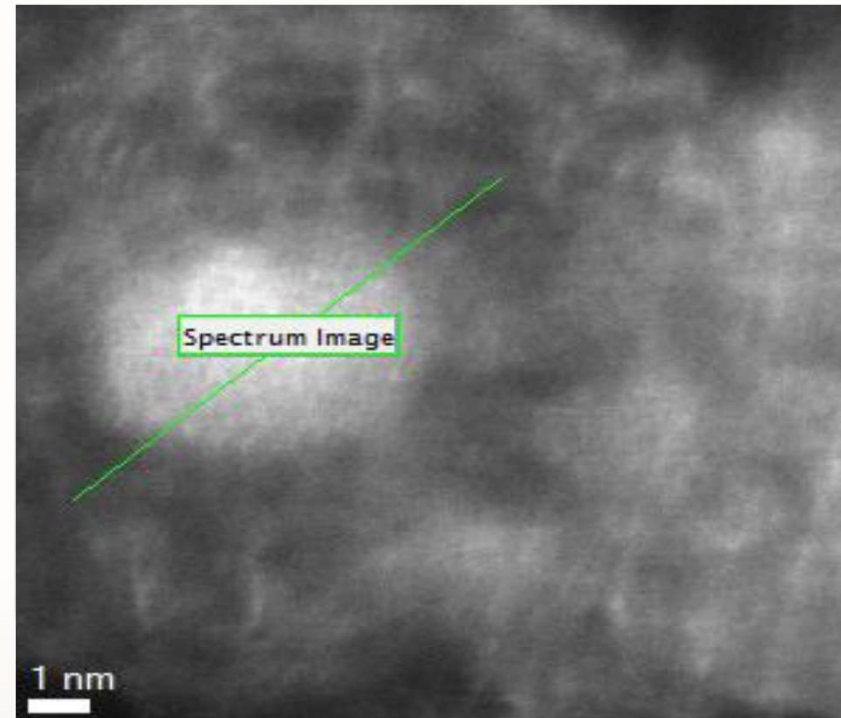
$p = 60 \text{ kPa}$

$V = 25 \text{ L}$

$I = 50 \text{ A}$,

Distance inter-électrodes :

1 mm



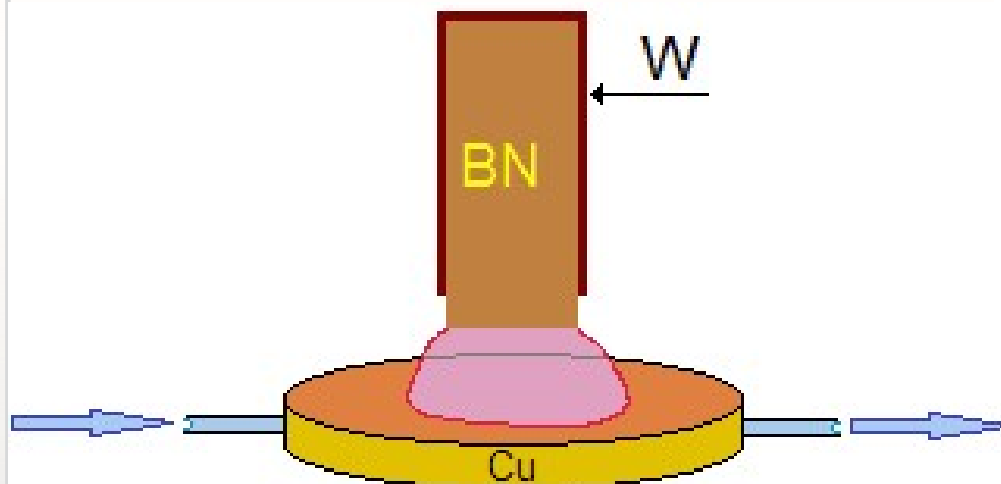
Taille des particules < 5 nm

Nanotubes

Synthèse :

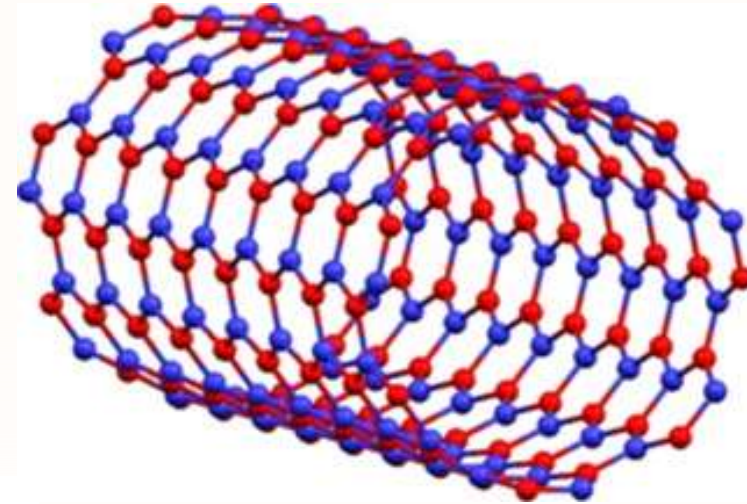
Anode : tube de tungstène remplis de nitrure de bore

Cathode : disque en cuivre refroidis



N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie and A. Zettl 1995 *Science* **269** (5226) Pages: 966-967

Structure : h-BN



H. M. Ghassemi and R. S. Yassar, *Appl. Mech. Rev* 63(2), 020804 (Feb 24, 2010) (7 pages)

$40 < I < 140 \text{ A}$
 $p \text{ atm.}$

Merci de votre attention