AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THÈSE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'UNIVERITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Physique

Présentée par

Hiba KABBARA

Elaboration de nanoparticules par décharges spark nanosecondes dans des liquides diélectriques :
compréhension des mécanismes élémentaires et synthèse de composites

Soutenance publique prévue le 20 février 2018 à Nancy devant le jury composé de :

Farzaneh AREFI-KHONSARI, Professeur, UPMC (Paris)	Rapporteur
Kremena MAKASHEVA, Chargée de recherche CNRS, Laplace (Toulouse)	Rapporteur
Jean Pascal BORRA, Directeur de recherche CNRS, LPGP (Paris)	Examinateur
Abdelkrim REDJAÏMIA, Professeur UL, IJL (Nancy)	Examinateur
Claudia LAZZARONI, Maitre de conférences CNRS, LSPM (Paris)	Examinateur
Thierry BELMONTE, Directeur de recherche CNRS, IJL (Nancy)	Directeur de Thèse
Cédric NOËL, Ingénieur de recherche CNRS, IJL (Nancy)	Co-directeur de Thèse

(Institut Jean Lamour, UMR 7198, ARTEM - CS 50840 54011 Nancy Cedex)
Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

A ceux qui me sont chers

A mes parents

Remerciements

Les recherches menées dans le cadre de cette thèse ont été réalisées au sein de l'Institut Jean Lamour (UMR 7198) à Nancy dirigé par M. Eric Gaffet succédé par M. Thierry Belmonte au début de l'année 2018. Je tiens à remercier M. le directeur pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire qu'il dirige.

Je tiens à remercier M. Michel Vilasi chef du département CP2S à l'institut. Merci encore à M. Thierry Czerwiec, chef de l'équipe ESPRITS. Je remercie vivement Mme Valérie Tamburini la gestionnaire de l'équipe pour sa disponibilité, ses conseils et l'aide appréciée qu'elle m'a apportée.

Je souhaite adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour avoir acceptés d'évaluer et de critiquer mes travaux de thèse. Merci à M. Abdelkrim Redjaïmia le président du jury, Mme Kremena Makasheva et Mme Ferzaneh Arefi les rapportrices, Mme Claudia Lazzaroni et M. Jean-Pascal Borra les examinateurs.

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance à M. Thierry Belmonte pour avoir accepté de diriger ma thèse. C'est un grand plaisir de travailler avec lui, je le remercie pour son support ayant permis le déroulement de mes travaux de recherches dans de bonnes conditions. Thierry était toujours présent pour assurer l'avancement des travaux. Les discussions avec lui, ses conseils au niveau scientifique ont permis de valoriser les résultats par plusieurs articles. Thierry était aussi plus qu'un directeur de thèse, sa présence au niveau personnel était remarquable. Grand Merci Thierry.

Je remercie M. Cédric Noël qui a co-dirigé mes travaux pendant toute la durée de la thèse. Je lui exprime ma profonde gratitude pour m'avoir fait partager ses compétences expérimentales dans le domaine de la spectroscopie d'émission optique. Ses conseils et son aide sur le plan expérimental ont assuré le déroulement des expériences dans les meilleures conditions.

Je remercie tous les membres du centre de compétences en microscopie (CC3M), M. Jaafar Ghanbaja (responsable CC3M), Mme Sylvie Migot-Choux (responsable TEM), Mme Christine Gendarme (responsable MEB) et Mme Stéphanie Bruyère pour leurs conseils.

Je tiens à remercier spécialement M. Jaafar Ghanbaja pour tout ce qu'il m'a fait, sa présence scientifique ainsi que personnelle a donné aux jours de travail un goût différent. Grâce à lui, j'ai développé des fortes connaissances en microscopie électronique. Choukrane Jaafar.

Je tiens à remercier aussi M. Abdelkrim Redjaimia, professeur à l'université de Lorraine, pour toutes ses contributions sur les caractérisations ainsi que l'exploitation de certains résultats MET et l'identification de phases cristallographiques. Abdelkrim était toujours à mon écoute et répondait avec plaisir à toutes mes questions. Merci Abdelkrim.

Merci à M. Pascal Boulet (responsable du CC X-gamma), M. Erwan Etienne (responsable de la zone chimique) et aux gens de l'atelier mécanique.

Merci à tous les membres de l'équipe 201 dont j'étais membre pendant environ trois ans. Merci à Francis Kosior (IR) pour la résolution de tous les problèmes informatiques, Gérard Henrion (DR), Gregory Marcos (IR), Thomas Gries (CR), Julien Martin (MC), Régis Peignier (technicien) et à Stéphane Cuynet (CR) pour ses conseils pertinents. Merci à tous les membres de l'équipe 202 spécialement à M. Silvère Barrat et tous les autres membres de l'institut que je ne cite pas mais auxquels je pense…

Merci à tous les doctorants et collègues avec lesquels j'ai partagé des moments agréables à l'institut ainsi qu'en dehors de l'institut. Merci aussi à M. Olivier Ferry et M. André Mézin.

Je remercie mes amis dont je cite quelques-uns : Ahmad, Fahed, Abdallah, Alaa, Benjamin, Christophe, William, Meriem, Selma, Farah, Alan… ainsi que mes copines Banana, Sofi et Fakrouna qui ont été pour moi plus que mes sœurs.

Ce travail est dédié à mes parents qui m'ont soutenue en permanence et qui m'ont offert la possibilité de poursuivre mes études jusqu'à la fin.

Au moment de la rédaction de ces remerciements, j'intègre un nouveau laboratoire (LSPM à Villetaneuse), je tiens à remercier Mme Claudia Lazzaroni et M. Alexandre Tallaire pour l'intérêt qu'ils ont porté sur mon profil et avec lesquels je pars sur des nouveaux projets professionnels.

Finalement, je remercie Dieu le Tout Miséricordieux, pour m'avoir aidé pour arriver à ce stade et je Lui demande de m'accorder plein de bonnes choses pour la suite.

Table des matières

Table des matières 1

Introduction générale 5

Chapitre I : Données bibliographiques 9

I.1. Introduction 13
I.2. Plasma dans les liquides 15
I.2.1. Claquage dans les liquides diélectriques 15
I.2.1.1. Pré-claquage et injection de charges 16
I.2.1.2. Le claquage 19
I.2.2. Méthodes de création de décharges dans les liquides 21
I.2.3. Décharge en phase liquide 23
I.2.3.1. Classement selon les caractéristiques électriques 23
I.2.3.2. Classement en fonction du liquide utilisé 25
I.2.3.3. Classement en fonction de la distance inter-électrode 28
I.2.4. Modes de propagation d'un streamer 29
I.2.5. Initiation et propagation de streamers dans les liquides- mécanismes classés selon le temps 31
I.3. Elaboration des nanoparticules 32
I.3.1. Applications et propriétés 33
I.3.1.1. Applications dans le domaine l'énergie 34
I.3.1.2. Applications catalytiques 35
I.3.1.3. Applications diverses 35
I.3.2. Méthodes de synthèses par plasma 36
I.3.2.1. Groupe I : synthèses en phase gazeuse 37
I.3.2.2. Groupe II : synthèses par croissance sur des surfaces 39
I.3.2.3. Groupe III : synthèses en phase liquide 40
I.3.3. Synthèses d'alliages 43
I.4. Conclusion 46
I.5. Références 48

Chapitre II : Dispositif expérimental et outils de caractérisation. 65

II.1. Dispositif expérimental 70
II.2. Générateur de haute tension 71
II.3. Mesures électriques 72
II.3 1. La sonde de haute tension 72
II.3.2. La sonde de courant 73
II.4. Electrodes 74
II.5. Caractérisation des matériaux 74
II.5.1. Diffractométrie des rayons X 74
II.5.2. Microscopies électroniques à balayage et en transmission 76
II.6. Caractérisation optique 78
II.7. Protocole expérimental 80
II.7.1. Préparation des électrodes 80
II.7.2. Préparation de l'enceinte utilisée 80
II.7.3. Signaux électriques 81
II.7.4. Synthèse 82
II.7.5. Quelques problèmes rencontrés 82
II.8. Références 84

Chapitre III : Synthèse de nanocristaux de type Si-Sn par décharges spark dans l'azote liquide. 87

III.1. Résumé 91
III.2. Introduction 92
III.3. Dispositif expérimental et synthèse de nanoparticules 94
III.3.1. Conditions expérimentales 94
III.3.2. Mesures de spectroscopie d'émission optique (SEO) 95
III.3.3. Préparation des observations MET 96
III.4. Résultats et discussion 97
III.4.1. Caractérisation des nanomatériaux 97
III.4.1.1. Cas R_b =10 kΩ (faible courant) 97
III.4.1.2. Cas R_b =1 kΩ (fort courant) 99
III.4.2. Caractérisation par spectroscopie d'emission optique résolue en temps 103
III.4.2.1. Cas R_b =10 kΩ 103
III.4.2.2. Cas R_b =1 kΩ 107

III.5. Conclusions et perspectives 107
III.6. References 109

Chapitre IV : Synthèse de nanocristaux de type Cu-Zn par décharges spark dans l'azote liquide. 113

IV.1. Résumé 119
IV.2. Introduction 121
IV.3. Dispositif expérimental et synthèse des nanostructures 124
IV.3.1. Conditions expérimentales 124
IV.3.2. Procédé de synthèse 125
IV.4. Résultats et discussion 126
IV.4.1 Caractérisation des nanomatériaux 126
IV.4.1.1. L'érosion du zinc 126
IV.4.1.2. Synthèse Cu puis Zn 128
IV.4.1.3. Synthèse Zn puis Cu 130
IV.4.1.4. L'érosion du laiton $Cu_{63}Zn_{37}$ 135
IV.4.1.5. L'érosion d'une pointe Cu et une autre Zn 140
IV.4.2. Spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps 142
IV.4.2.1. Cas du $Cu_{63}Zn_{37}$ et Cu-Zn 142
IV.4.2.2. Cas de Cu@Zn et Zn@Cu 149
IV.5. Conclusions et perspectives 153
IV.6. Références 155

Chapitre V : Synthèse des nanocristaux de type Cu-Ag par décharges spark dans l'azote liquide. 161

V.1. Résumé 165
V.2. Introduction 167
V.3. Conditions expérimentales et synthèse de nanostructures 169
V.4. Résultats et discussion 170
V.4.1. Caractérisation de nanomatériaux 170
V.4.1.1. Erosion des électrodes en cuivre et en argent 170
V.4.1.2. Erosion des électrodes en alliages $Cu_{28}Ag_{72}$ 172
V.4.2. Spectroscopie d'émission optique 179

V.4.3. Mécanismes de croissance 181
V.5. Conclusions et perspectives 185
V.6. Références 187

Conclusions générales 191

Perspectives 195

Introduction générale

Les recherches dans le domaine des plasmas froids ne cessent de conduire à de nouvelles applications, et ce depuis plusieurs décennies. En effet, le comportement dans ces milieux hors équilibre est de mieux en mieux compris et maîtrisé, ce qui permet de repousser les limites d'utilisation des plasmas froids pour des applications originales dans l'industrie. Citons par exemple, le domaine des traitements de surface avec notamment la modification de l'adhésion des polymères, celui de l'énergie avec le photovoltaïque ou encore celui de la médecine avec, entre autres, la stérilisation. La production des nanoparticules est devenue également un objet de recherche très étudié. Avec les travaux pionniers de U. Kortshagen à Minneapolis, de M. Sankaran à Cleveland ou de David Mariotti à Belfast, des progrès considérables ont été accomplis sur le thème de la synthèse de nanoparticules assistée par des plasmas froids, soit créés sous vide, soit à pression atmosphérique sous forme de micro-plasma.

L'utilisation de décharges en contact avec des liquides pour les stériliser ou décontaminer a permis rapidement de montrer qu'il était possible de travailler également dans des conditions proches de l'électrochimie et de produire des nanoparticules en suspension. L'utilisation de décharges directement dans les liquides pour cet objectif a fait l'objet d'études récentes. Historiquement, les décharges dans les liquides ont été principalement étudiées pour isoler les transformateurs à hautes tensions. Puis des études sur l'électro-érosion ont permis de mettre au point des machines d'usinage à très grande précision (de l'ordre du micromètre). Plus récemment, des études sur les plasmas en phase liquide formés par laser ou par sonoluminescence ont vu le jour et permis de mieux comprendre la physique de ces milieux complexes. Les plasmas dans les liquides ont en effet un comportement très singulier. Ce sont des milieux à forte pression et haute température dont le comportement s'apparente à ce que l'on nomme la matière dense et chaude (Warm Dense Matter en anglais).

Souhaitant synthétiser des nanomatériaux dans cette thèse, nous avons choisi les conditions électriques de façon à opérer sous forte tension (une dizaine de kilovolts) et fort

courant (quelques dizaines d'ampères). La distance inter-électrode a été fixée à 100 µm dans le but d'éviter le phénomène de filamentation qui affecte les streamers dans les cas de distances interélectrodes importantes. L'originalité de ce travail réside dans le choix du liquide diélectrique, l'azote liquide, connu pour être inerte dans nos conditions et dans lequel des nanoparticules métalliques peuvent ainsi être synthétisées. Les systèmes bimétalliques sur lesquelles les travaux ont été menés dans cette thèse visent à élaborer des nanoparticules d'alliages ou de composites afin d'approfondir notre compréhension globale du procédé.

Le manuscrit a été donc organisé de la façon suivante :

Le **premier chapitre** est constitué de deux parties. La première est une étude bibliographique sur les plasmas dans les liquides dans laquelle nous présentons rapidement les événements ayant lieu durant une décharge en phase liquide ainsi que l'influence des différents paramètres pouvant influencer son comportement. Nous décrivons ensuite les différentes méthodes de création de plasmas dans les liquides et les différents mécanismes proposés pour expliquer ce qu'il advient depuis l'initiation d'une décharge jusqu'à la production de nanoparticules. La deuxième partie concerne l'élaboration de nanoparticules sous forme de métaux, d'oxydes ou d'alliages. Dans cette partie, nous présentons les intérêts de produire de telles nanoparticules, leurs applications ainsi que les différents procédés permettant leurs synthèses.

Le **deuxième chapitre** décrit le dispositif expérimental utilisé pour la création de plasmas dans les liquides ainsi que pour l'élaboration de nanoparticules. Dans une première partie, nous expliquons l'utilité des différentes parties constituant le dispositif expérimental comme le générateur, le commutateur et les sondes pour les mesures électriques. Dans une deuxième partie, nous décrivons brièvement les outils utilisés pour la caractérisation du plasma d'une part, comme la spectroscopie d'émission optique, et pour la caractérisation des matériaux d'autre part, comme la microscopie à balayage et en transmission et la diffraction des rayons X. Enfin, nous présentons le protocole expérimental (la préparation des électrodes, la préparation de l'enceinte, les conditions de la synthèse, etc.). Les problèmes rencontrés durant les différentes étapes du procédé sont aussi décrits.

Dans le **troisième chapitre**, nous étudions un premier système composé de deux éléments non miscibles : Si et Sn. Le matériau de base est un alliage fritté et composite. L'électrode utilisée est formé de deux phases, une en Si pur et une autre en Sn pur. Deux cas de décharges dans l'azote liquide sont présentés, en utilisant une résistance de ballast de

1 kΩ et une autre de 10 kΩ. Les résultats obtenus dans des conditions de faible et de fort courant sont décrits en détail.

Dans le **chapitre quatre**, nous étudions un deuxième système composé de Cu et Zn sous forme d'un alliage monophasé. Le choix de ce système bimétallique résulte de la solubilité élevée d'un élément dans l'autre. Plusieurs configurations d'électrodes ont mené à des résultats inattendus. Nous avons commencé par l'étude de l'érosion de chaque élément, d'abord Cu puis Zn. L'érosion du zinc aboutit à l'obtention de nanostructures ayant une morphologie bidimensionnelle alors que le cuivre donne lieu à des nanoparticules sphériques ayant une distribution de taille similaire à celles généralement obtenues avec d'autres métaux. A partir de séries de décharges réalisées soit entre deux électrodes en alliage, soit entre deux électrodes d'éléments différents (Cu et Zn) ou deux séries de décharges successives entre deux électrodes du même élément (par exemple Zn-Zn suivi de Cu-Cu), nous avons constaté l'impossibilité de former un alliage CuZn. Des structures bidimensionnelles et des nanoparticules cœur-coquilles ont été, en revanche, synthétisées pour la première fois par ce procédé.

Dans le **cinquième et dernier chapitre**, nous avons présenté le système Cu-Ag. C'est un alliage biphasé. Les phases constituant cet alliage sont les phases des métaux purs avec une teneur (de quelques pourcents) du deuxième élément (Cu+εAg et Ag+εCu). Vu la faible solubilité d'un élément dans l'autre, les points de fusion de ces métaux restent très proches. En souhaitant produire de l'alliage CuAg, plusieurs types de nano-objets (unidimensionnel, bidimensionnel) ont pu être observés. La synthèse de différentes nanostructures par ce procédé n'est donc pas impossible mais le mécanisme de croissance de ces dernières n'est pas encore tout à fait clair.

Enfin, **les conclusions majeures** des travaux rapportés dans ce manuscrit sont établies et les principales perspectives que nous envisageons sont finalement présentées.

Chapitre I : Données bibliographiques

Table des figures

Fig I.1 : Schéma d'une série d'événements ayant lieu durant la formation d'une décharge dans un liquide diélectrique. Etape 1 : augmentation de la tension sans injection de charges. Etape 2 : Pré-claquage correspondant à l'injection de charges dans le liquide. Etape 3 : propagation du streamer caractérisé par une forte augmentation du courant. Etape 4 : Transition à l'arc caractérisée par une forte chute de tension. Une intense émission lumineuse est alors visible sous forme d'un continuum large dans le domaine UV-Visible. Etape 5 : post-décharge où débute l'émission des raies lumineuses. Etape 6 : oscillation de la bulle formée par la décharge [17]. 17

Fig I.2 : Distinction entre les différents mécanismes produits par l'accroissement du courant dans le liquide en fonction de l'intensité du champ électrique appliqué [18]..... 18

Fig I.3 : Variation de la rigidité diélectrique en fonction de la teneur en eau pour une huile neuve avec et sans l'ajout de la cellulose [19]. 18

Fig I.4 : Circuit représentant les générateurs d'impulsions a) type RC [47] b) type transistors [17]. 24

Fig I.5 : Exemple des circuits a) utilisant un générateur radiofréquence [50] b) à plusieurs électrodes [51]. 25

Fig I.6 : Différents modes de propagation des streamers positifs dans une huile minérale de transformateur (mode 1 à 4) [68]. 30

Fig I.7 : Micrographie MET et clichés de diffraction correspondant aux différentes morphologies de NPs d'Au synthétisées par plasma dans une solution de $HAuCl_4$ [161]. 41

Fig I.8 : Schéma de la production en continu par décharges dans l'azote liquide de nanotubes de carbone [165]. 42

Fig I.9 : représentation graphique de différentes configurations de nanoparticules RuPt [175]. 44

Fig I.10 : Représentation schématique des quatre stratégies permettant de modifier de façon contrôlée la surface des particules : (a) techniques de masquage / démasquage, (b) techniques utilisant des flux ou des champs directionnels réactifs, (c) des techniques d'impression par microcontact et (d) des techniques basées sur des interfaces et des contacts partiels avec un milieu réactif [177]. 45

Chapitre I : Données bibliographiques.

I.1. Introduction

Le terme « plasma » désigne un domaine de recherche de la physique précis, celui des milieux ionisés où les densités de porteurs de charge sont telles qu'il y a équilibre entre porteurs positifs et porteurs négatifs. Néanmoins, ce terme qui a été introduit pour la première fois par le physicien américain Irving Langmuir en 1927 s'entend souvent dans un sens plus général et l'on désigne à tort un gaz ionisé par le même terme, même s'il existe des zones où l'équilibre des charges n'est pas satisfait. Les plasmas ont investi de nombreux domaines d'applications, depuis les lampes jusqu'à la médecine, en passant par les couches minces ou les nanomatériaux. De nombreuses études ont été menées afin de comprendre et de maîtriser les phénomènes physiques et chimiques qui se produisent dans différentes conditions d'existence de ces milieux.

Lorsqu'ils sont créés à partir de la phase gazeuse, les plasmas produits sous un vide primaire de l'ordre de quelques millibars à quelques dizaines de millibar se manifestent par une émission de lumière homogène sur des volumes importants pouvant atteindre plusieurs dizaines voire centaines de cm^3 typiquement. Toutefois, lorsque la pression augmente, les plasmas adoptent la forme de filaments (streamer en anglais) et perdent leur homogénéité spatiale. L'initiation et la propagation des streamers ont été étudiées tout d'abord par Raether en 1939 [1] qui a lui-même introduit la notion de « filament ». Une année plus tard, une étude sur la propagation de ces filaments conducteurs initiés entre deux électrodes sera proposée par Loeb et Meek [2]. Ces deux chercheurs fourniront un cadre théorique satisfaisant à ce type de décharges et expliqueront notamment pourquoi l'ancien modèle d'avalanche électronique ne fonctionne plus pour traduire la dynamique de tels milieux.

Lorsque les décharges sont créées en phase liquide, des observations similaires à celles obtenues dans les gaz ont d'abord été effectuées. Dans un premier temps, les chercheurs se sont inspirés de la théorie dans les gaz pour comprendre les phénomènes conduisant à la propagation de ces décharges en phase liquide (on conservera par la suite le terme de

streamer en raison de la similitude des phénomènes observés). L'idée maitresse était alors que l'injection de charges initiales dans le liquide permettait la formation d'une bulle de gaz, ce qui permettait ensuite de raccrocher des concepts disponibles. Il s'avère en fait que les phénomènes sont passablement différents dans chaque cas et que la phénoménologie des décharges dans les liquides reste encore pleine de zones d'ombres [3].

Le développement des études sur les décharges dans les liquides doit beaucoup à l'électrotechnique. Au départ, les phénomènes de claquage dans des liquides diélectriques utilisés comme disjoncteur ont fait l'objet d'études approfondies pour améliorer la durée de vie des composants électriques. Ensuite, l'érosion observée des électrodes après claquage a rapidement conduit à proposer d'utiliser les décharges ainsi formées pour faire de l'électro-usinage. Aujourd'hui, ces procédés ont atteint un haut degré de sophistication et des gravures précises au micromètre sont désormais possibles. C'est l'étude de ces procédés, où l'usure des électrodes s'est avérée être extrêmement rapide, qui a permis de réfléchir à la possibilité de former de la même manière des nanomatériaux.

La compréhension des comportements spécifiques de la matière à l'échelle nanométrique a offert la possibilité de contourner des règles de physique et de chimie établies pour des matériaux massifs et que l'on croyait immuables [4]. Ainsi, l'or ne dispose d'aucune propriété catalytique, sauf s'il est sous forme de nanoparticules d'un diamètre inférieur à 2 nm typiquement. L'effet de confinement quantique, qui devient effectif sitôt que les électrons ont des longueurs d'onde de l'ordre de la dimension caractéristique du matériau, offre d'extraordinaires possibilités. Cela ouvre des perspectives d'application dans des domaines multiples comme la catalyse, la photonique, la médecine, la rhéologie, la thermique, etc.

Les méthodes utilisées pour définir le « design » de ces particules – il faut ici comprendre l'association d'une chimie particulière avec une géométrie et une cristallographie données – (métaux, oxydes, polymères, mais aussi bi-particules, composites, alliages, cœur-coquille, Janus, etc.) sont pléthores et offrent des possibilités spécifiques. Sachant que les industriels recherchent des procédés simples d'utilisation, à faible coût et haut rendement, nous avons choisi de nous intéresser à la fabrication de nanoparticules par plasma dans les liquides. Dans la première partie de ce chapitre, nous aborderons brièvement les phénomènes de pré-claquage et de claquage dans les liquides diélectriques, tels qu'on les comprend

aujourd'hui, puis une comparaison des différentes méthodes d'élaboration de nanoparticules sera présentée, avec comme intérêt spécifique, le cas des alliages métalliques.

I.2. Plasma dans les liquides

I.2.1. Claquage dans les liquides diélectriques

Hormis les électrolytes, de nombreux liquides sont diélectriques [5]. Ces liquides, lorsqu'ils servent d'isolants dans les circuits électriques, sont exposés à des conditions de haute (voire très haute) tension qui peuvent conduire à un claquage, c'est-à-dire à une rupture du milieu qui perd alors son caractère isolant. De nombreux paramètres peuvent influencer le claquage et les connaître permet souvent de repousser les limites d'utilisation des dispositifs qui les exploitent. Pour cela, les décharges dans les liquides diélectriques ont été étudiées de manière approfondie dans le domaine de l'électrotechnique surtout. En particulier, une meilleure compréhension de la relation entre claquage et isolation électrique a permis de proposer des dispositifs plus efficaces [6-9].

Outre l'étude des phénomènes de claquage dans les liquides pour l'électrotechnique, les décharges dans les liquides ont trouvé de multiples applications, comme par exemple, l'électroérosion, la fracturation de roches, l'oxydation par plasma électrolytique, la lithotripsie, la sonoluminescence, les synthèses d'explosifs, la cavitation, ou plus récemment l'élimination des polluants organiques en solution.

Citons à titre d'exemple, une série de travaux qui ont été publiés sur la génération d'espèces chimiquement actives (radicaux et molécules stables). Ces espèces sont produites par des décharges électriques dans de l'eau plus ou moins pure et viennent dégrader les polluants présents dans le liquide [10-15]. Lorsque de l'énergie électrique est injectée via la décharge, celle-ci est en partie convertie en énergie chimique, c'est-à-dire en espèces radicalaires et excitées, qui vont pouvoir réagir avec des polluants et les dégrader. Dans leurs travaux, Dang *et al.* ont étudié le comportement de streamers dans de l'eau et évalué leur rôle sur la purification des solutions aqueuses. Ils ont comparé plusieurs types de décharges et ont trouvé qu'avec des streamers impulsionnels dans l'eau, la dégradation des polluants

était due aux radicaux –OH contrairement au cas des décharges dans l'air où l'espèce active était l'ozone [16].

I.2.1.1. Pré-claquage et injection de charges

L'injection de charges est à la base des mécanismes d'amorçage des streamers dans les liquides. Pour passer de l'état de liquide à l'état de streamer, il est nécessaire d'injecter des charges lors d'une étape préalable au claquage, appelée pré-claquage. Cette étape a été très étudiée et des conclusions claires ont pu être obtenues dans le cas de l'injection d'électrons, le cas des ions étant plus complexe. En effet, on n'injecte pas d'ions au travers d'une électrode, mais on peut grâce à des champs électriques suffisamment intenses, dissocier des électrolytes (par exemple, NaCl en Na^+ et Cl^-). Dans le cas des électrons, qui a été le plus étudié, il est apparu que de nombreux paramètres expérimentaux comme la nature du liquide (polaire ou non-polaire), sa pureté (un liquide n'est jamais parfaitement pur) ou encore la pression hydrostatique qu'on peut lui appliquer, affectent fortement la manière dont les charges électriques passent de l'électrode au liquide. Le matériau de l'électrode, son rayon de courbure, son état d'oxydation interviennent aussi. La description de ces phénomènes fortement stochastiques est complexe car les propriétés des liquides (conductivité, température, …) varient considérablement d'un liquide à un autre. Pour une description de ces phénomènes, on se reportera à l'article de T. Belmonte et al. [17]. Il est donc important de comprendre ici qu'il faut préparer le claquage par une étape de pré-claquage qui correspond à de faibles oscillations de tension avant l'effondrement de la tension appliquée (Voir fig I.1).

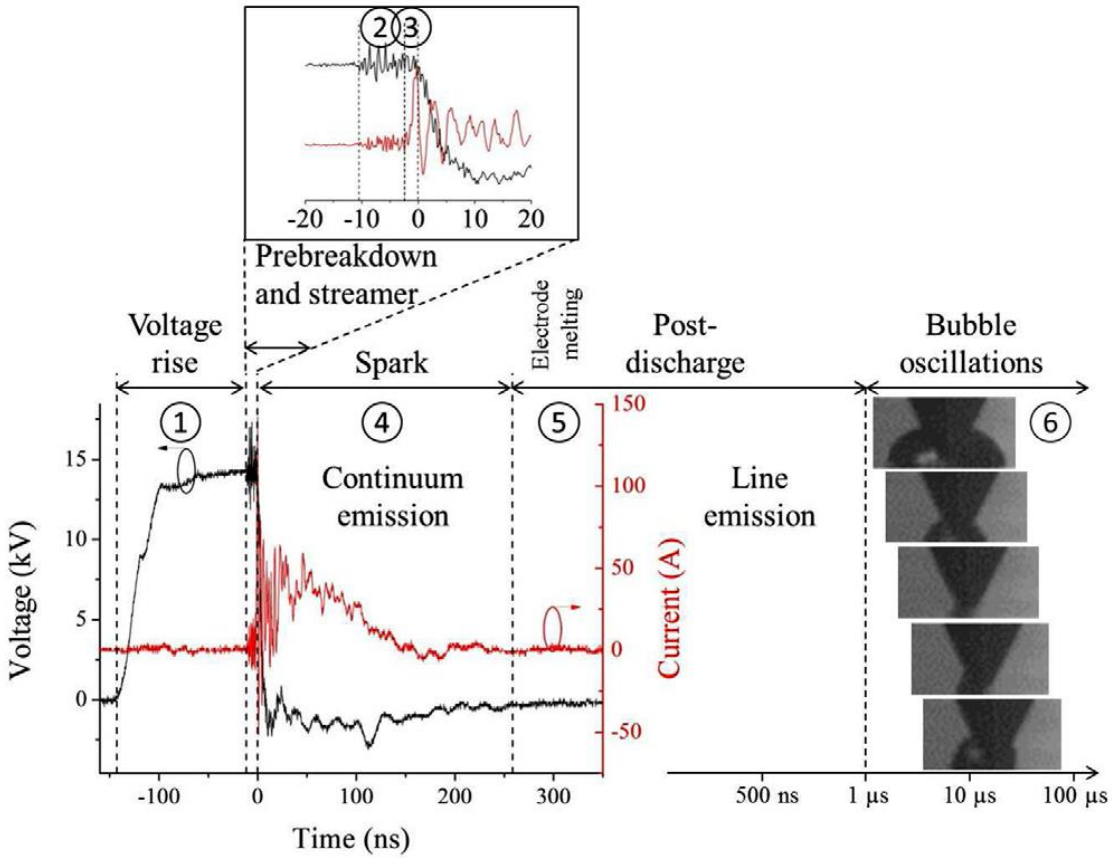


Fig I.1 : Schéma d'une série d'événements ayant lieu durant la formation d'une décharge dans un liquide diélectrique. Etape 1 : augmentation de la tension sans injection de charges. Etape 2 : Pré-claquage correspondant à l'injection de charges dans le liquide. Etape 3 : propagation du streamer caractérisé par une forte augmentation du courant. Etape 4 : Transition à l'arc caractérisée par une forte chute de tension. Une intense émission lumineuse est alors visible sous forme d'un continuum large dans le domaine UV-Visible. Etape 5 : post-décharge où débute l'émission des raies lumineuses. Etape 6 : oscillation de la bulle formée par la décharge [17].

Concernant la phase de pré-claquage, et comme nous pouvons le voir sur la fig I.2, l'augmentation de l'intensité du courant parcourant le liquide induit différents mécanismes qui peuvent être classés en fonction de l'intensité du champ électrique. Ce sont les travaux de Nikuradse conduits dès 1934 qui ont établis ces comportements [3]. Tout d'abord, à relativement basse tension, le comportement du courant est celui d'un courant ohmique (linéaire avec la tension appliquée). La résistivité apparente du liquide dépend toujours des méthodes de purification utilisées. Comme il est impossible d'atteindre une pureté absolue, il est également impossible de savoir précisément quelle serait la résistivité du liquide parfaitement pur.

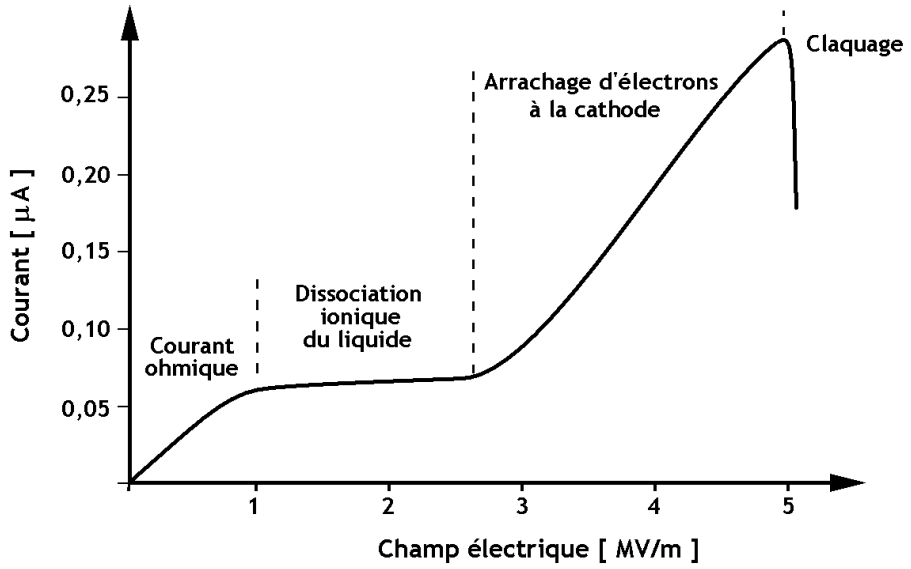


Fig I.2 : Distinction entre les différents mécanismes produits par l'accroissement du courant dans le liquide en fonction de l'intensité du champ électrique appliqué [18].

La fig I.3 montre ainsi l'évolution de la rigidité diélectrique de deux huiles différentes en fonction de leur teneur en eau. Plus la teneur en eau augmente, plus ce paramètre diminue. Par définition, la rigidité diélectrique est le champ électrique minimal qui provoque le claquage d'un isolant. Par conséquent, plus le liquide est pur, plus son claquage nécessite des champs élevés.

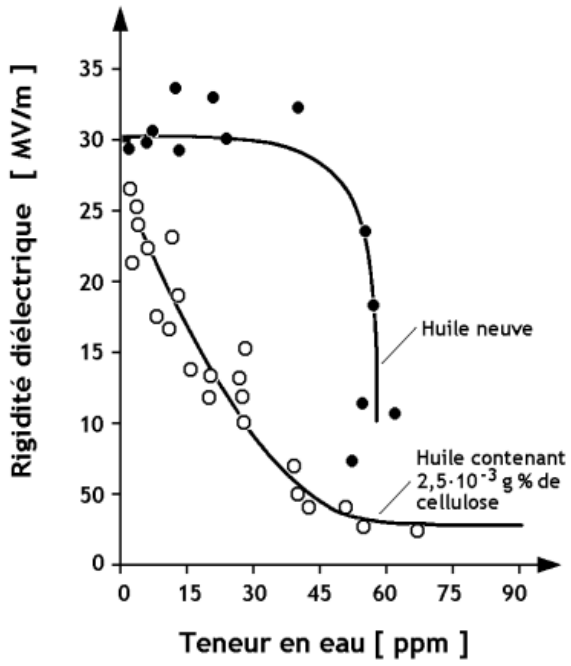


Fig I.3 : Variation de la rigidité diélectrique en fonction de la teneur en eau pour une huile neuve avec et sans l'ajout de la cellulose [19].

La seconde zone de la Figure I.2 correspond à la dissociation électrolytique sous champ intense qui conduit à la formation d'ions. Cette étape est limitante et conduit à une saturation en courant. Ce phénomène de dissociation est lié à la force ionique du liquide, qui est elle-même liée à l'énergie libre de solvatation des ions.

En ce qui concerne la troisième zone, elle correspond à une forte augmentation du courant lorsque le champ électrique dépasse un certain seuil. Dans ce régime, l'injection de porteurs de charges se fait par différents mécanismes. Le plus important d'entre eux est l'injection unipolaire. L'injection massive de porteurs de charges dans le liquide à une électrode induit rapidement un gradient de charge d'espace qui peut engendrer des mouvements de turbulence.

Ces phénomènes sont fondamentalement stochastiques. Toutefois, les streamers peuvent être amorcés aujourd'hui de manière relativement contrôlée non seulement à la pression atmosphérique, mais aussi dans les liquides grâce à l'utilisation de générateurs impulsionnels nanosecondes [20-22]. Le fait de pouvoir appliquer un champ électrique très intense en un temps suffisamment court permet d'atteindre des puissances colossales (souvent supérieures au gigawatt) qui permettent de disposer de charges suffisamment énergétiques pour claquer le milieu de manière relativement reproductible (avec une précision de quelques nanosecondes typiquement).

I.2.1.2. Le claquage

A ce jour, il n'existe aucun modèle prédictif de claquage des liquides. Les modèles de streamer trouvent aussi leur limite car les mécanismes de transformation d'une phase aussi dense qu'un liquide en une phase au moins mille fois moins dense restent inconnus, faute de données expérimentales sérieuses. L'étude du claquage en phase liquide, comparée aux gaz, fait face à plusieurs difficultés. Tout d'abord, la pression initiale est une donnée très variable selon les auteurs. Elle pourrait atteindre quelques milliers voire dizaines de milliers de bar. De telles pressions sont rendues possibles par la dissociation des molécules et l'élévation conjointe des températures jusqu'à plusieurs milliers de Kelvin. Ensuite, la formation d'espèces exotiques (excimères) associée à des phénomènes mal connus comme l'abaissement du potentiel d'ionisation, conduisent à des incertitudes fortes sur la nature des

espèces présentes. Enfin, l'opacité du milieu très dense ne permet ni diagnostic optique, ni sonde optique simple. Il est donc particulièrement délicat de proposer des modèles en l'absence de données de caractérisation élémentaires de ces premiers instants.

Loeb et Meek [2] ont montré que les streamers gazeux se propagent grâce à une séparation de charges et que les phénomènes de photo-ionisation peuvent être importants dans les mélanges de gaz. De tels phénomènes sont probablement aussi impliqués dans la propagation des streamers en phase liquide, mais cela n'a pas été vérifié jusqu'ici. Les récents travaux d'Andrey Starikovskiy ont toutefois permis d'établir qu'il existait trois situations distinctes :

- Lorsque le temps de montée du champ électrique est inférieur à la nanoseconde (de l'ordre de quelques centaines de picosecondes) et que le champ électrique appliqué est suffisamment élevé, le claquage du milieu n'est pas lié à un processus de chauffage du liquide qui pourrait ainsi se transformer en vapeur et former une bulle de gaz favorable au claquage. Ce serait la formation par électrostriction d'une onde de pression, qui précède une onde de dépression où la décharge peut s'amorcer, qui serait le mécanisme principal.
- Lorsque le temps de montée est de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes, l'effet thermique est prédominant et le claquage se produit alors par effet thermique, c'est-à-dire dans une bulle de gaz.
- Entre les deux, cas qui nous concerne avec des fronts de montée de quelques nanosecondes, les deux contributions existent.

Lorsque le streamer a traversé l'espace inter-électrodes, une transition à l'arc est observée. Selon la durée de la décharge et la nature du milieu, l'équilibre thermodynamique peut (cas de l'arc) ou pas (cas d'une décharge spark) être atteint. On parle donc plus volontiers de décharge que de plasmas car la condition d'équilibre n'est pas toujours satisfaite. Par ailleurs, l'érosion des électrodes qui résulte de cette phase spécifique permet la formation de nanoparticules à très grande vitesse, comme nous le montrerons ultérieurement.

I.2.2. Méthodes de création de décharges dans les liquides

Les décharges peuvent être créées dans des liquides selon différentes méthodes. Sano *et al.* [23] ont créé leur plasma par des décharges directes entre deux électrodes en graphite immergées dans de l'eau déionisée. En effet, si la haute tension fournie n'est pas suffisamment élevée (dans leur cas 16-17 V), le plasma se crée en mettant en contact les deux électrodes et en rompant ce contact, ce qui entraîne l'apparition d'un arc de rupture. D'autre part, il existe des dispositifs sans électrode comme le laser [24] ou les générateurs d'ondes acoustiques [25] qui sont aussi utilisés pour la création de décharges. F. Gaitan et L. Crum [26] ont eu recourt à ce dernier procédé : les ondes acoustiques entrainent la génération et la croissance de bulles de gaz dans un liquide, bulles qui finissent par imploser en émettant un flash de lumière (décharge). En résumé, en générant une intensité suffisante, cette dernière peut induire une cavité dans le liquide (zone de moindre densité) qui claquera rapidement. Le comportement de cette décharge peut être affecté par la présence d'électrodes dans le liquide. Pour un matériau d'électrode donné, l'injection de charge, la fusion et la production de vapeur subséquente peuvent changer radicalement les mécanismes de dissipation d'énergie. Pour cette raison, le tungstène est le matériau le plus couramment utilisé pour limiter l'usure dans les procédés d'usinage par décharge électrique, également appelé électroérosion (*EDM : Electro-discharge Machining*) [27].

Les mécanismes d'interaction entre la décharge et les électrodes sont encore assez peu compris, bien que des progrès importants aient été réalisés dans ce domaine : les mécanismes (le transfert d'énergie du plasma à l'électrode, l'échauffement des électrodes, l'érosion de la matière, …) ne sont pas seulement complexes mais aussi couplés [28-31]. Des mécanismes similaires à ces derniers peuvent être présents dans les processus d'arc comme les arcs cathodiques sous vide étudiés notamment par A. Anders [32] d'une part et l'ablation laser dans les liquides [33] d'autre part. Par exemple, à des échelles de temps égales, les mêmes phénomènes conduisent naturellement aux mêmes effets : la fusion d'un solide, quelle que soit la source d'échauffement qui l'entraîne, sera décrite de manière similaire [28,34,35]. Cependant, certains aspects se révèlent très importants pour choisir un processus par rapport à d'autres. Les échelles de temps ultra-courtes accessibles par les lasers impulsionnels ne peuvent en général pas être atteintes par d'autres procédés, même s'il existe

des décharges à des échelles inférieures à la nanoseconde déjà réalisés par Starikovskiy *et al.* en 2011 [36] et Shneider *et al.* en 2012 [37]. Les gammes de pression dans lesquelles les décharges se développent sont aussi probablement très différentes. Cela affecte fortement les processus chimiques dû au fait que les énergies d'ionisation puissent être diminuées à pression élevée [38]. En raison de la complexité des processus d'interaction liquide-surface, certains développements sont encore limités par des questions fondamentales. Par exemple, pour l'application des décharges dans les liquides à la synthèse de nanoparticules par érosion des électrodes, un niveau de contrôle élevé des distributions de taille des nanoparticules est nécessaire ainsi qu'une meilleure compréhension des processus de formation des nanoparticules (NPs) synthétisées [39]. Par comparaison, le forage ou le perçage de nano-pores par nano-EDM offre un taux d'enlèvement ou d'érosion des matériaux plus important, une distribution en taille plus petite, et une meilleure répétabilité [40,41]. Prenons un autre exemple, la fracturation électrohydraulique est réalisée par des décharges d'arc pulsé [42] pour augmenter la perméabilité intrinsèque des matériaux cimentaires par des ondes de choc compressives. La dissipation de l'énergie dans le plasma doit être aussi grande que possible pour obtenir une pression maximale [43]. Les dommages induits dans le matériau conduisent à une augmentation de la taille moyenne des pores, au développement des fissures et par conséquent à l'augmentation de la perméabilité de l'échantillon. Toujours à titre d'illustration, dans l'oxydation par plasma électrolytique [44], la croissance d'une surface d'oxyde cristallin à partir d'une pièce à traiter immergée dans un électrolyte nécessite que l'arc passe à travers la couche d'oxyde. Pour cela, les couches obtenues par ce procédé seront en général composées de deux sous-couches, l'une très poreuse (d'environ 2/3 de l'épaisseur totale) et l'autre plus compacte. La couche dense présentera un très bon état de surface après enlèvement de la couche poreuse. Ce mécanisme de base est fortement étudié pour mieux contrôler la tenue à la corrosion et à l'usure des couches formées. Enfin, mentionnons également les disjoncteurs à bain d'huile où la conception et le choix du matériau des électrodes revêtent une importance capitale pour améliorer la durée de vie du composant en fonctionnement [45].

I.2.3. Décharge en phase liquide

Les décharges dans les liquides peuvent être regroupées selon différents critères. Les caractéristiques électriques (type de tension délivrée, courant injecté…), le liquide utilisé ou encore la distance inter-électrode sont des paramètres pouvant permettre de classer les types de décharges. D'autres paramètres peuvent aussi être utilisés pour cela comme la vitesse de propagation et la forme des streamers.

I.2.3.1. Classement selon les caractéristiques électriques

Les études sur l'usinage par électroérosion sont fortement dépendantes du type de générateur de courant ou de tension utilisé. En effet, les caractéristiques électriques du générateur doivent permettre d'établir le déclenchement d'une décharge et assurer son maintien pendant un temps donné et, éventuellement, contrôler (c'est-à-dire réguler et/ou limiter) la tension ou le courant pendant cette étape. Lorsque le système est pulsé, il est aussi nécessaire de contrôler le temps off de l'impulsion appliqué. Dans ce dernier cas, les différentes étapes doivent être répétées autant de fois que nécessaire.

Dans un liquide diélectrique, des tensions élevées sont requises pour provoquer un claquage. Cette haute tension dépend fortement des propriétés du dispositif expérimental, principalement de la rigidité diélectrique du liquide et de la distance inter-électrodes. Des tensions plus faibles peuvent également être utilisées si la décharge est créée à partir du contact direct entre les deux électrodes, l'arc étant formé lorsque celles-ci se séparent. Ces deux stratégies conduisent néanmoins à des étapes initiales différentes dans les processus de la décharge. Le comportement stochastique de cette dernière entraîne une grande incertitude dans la reproductibilité des expériences. À ce stade, il est plus précis de parler d'une « tension de claquage ». Cela induit que la conductance est une caractéristique intrinsèque et constante du liquide, ce qui ne peut être vrai que si volume du liquide est nettoyé, filtré et renouvelé constamment de manière à ce que les impuretés résiduelles soient négligeables et n'évoluent pas de façon à ce que les décharges voient toujours le même liquide. Cette condition est extrêmement difficile à remplir sans prétraitement sophistiqué du liquide et de son récipient

pour éliminer la poussière, les particules, les gaz dissous, les électrolytes, etc. (voir, par exemple, Bonifaci *et al.*[46]). En effet, si la constante de vitesse de l'interaction entre un électron et une impureté quelconque est, par exemple, de l'ordre de 10^{-8} $cm^3.s^{-1}$, et si l'on suppose une durée de vie d'un électron de 10^{-4} s typiquement, la concentration d'impuretés ne doit pas dépasser $10^{-9}mol.l^{-1}$, ce qui est particulièrement faible [17]. L'injection de charge est une meilleure option pour décrire le claquage. En effet, il existe deux principaux types de générateurs qui sont couramment utilisés. Le premier type comporte les générateurs d'impulsions de type R, C (Fig I.4.a). Le circuit électrique présenté pour ce type de générateur contient un générateur de courant continu, une résistance et un condensateur. Ces générateurs fournissent un courant de décharge de courte durée avec des pics d'intensités élevés. Dans ce cas, la fréquence de décharge est variable, l'énergie fournie par le condensateur en raison d'une tension de claquage non constante est aussi variable, les inversions de polarité possibles, etc. Le second type comporte les générateurs d'impulsions de type transistor (Fig I.4.b). Le circuit électrique est représenté par un générateur de courant continu et des –résistances et des transistors– mises en parallèle. Ils offrent une fréquence de décharge stable ou une énergie constante. Dans ce cas, l'obtention d'une courte durée d'impulsion avec une énergie constante est difficile, ce qui rend le premier type de générateur plus facilement disponible pour de nombreuses opérations comme les opérations de micro-usinage.

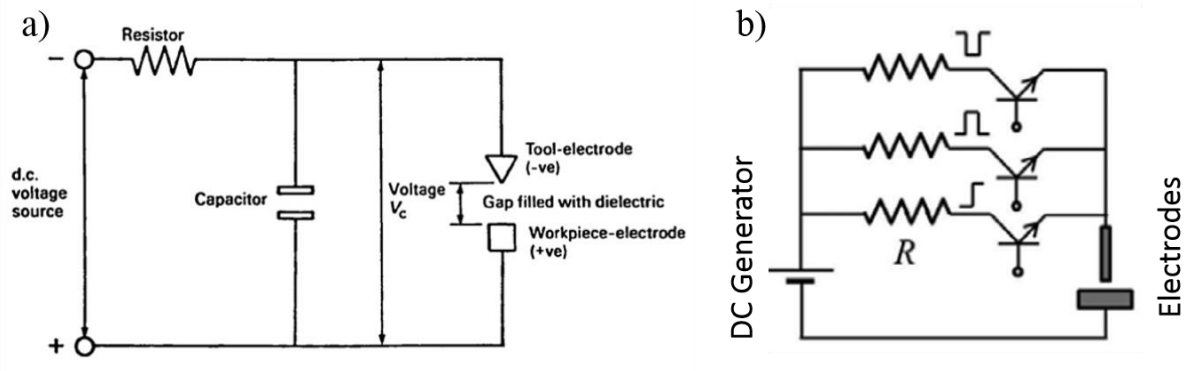


Fig I.4 : Circuit représentant les générateurs d'impulsions a) type RC [47] b) type transistors [17].

La durée d'impulsion est un facteur très important. En effet, l'érosion des électrodes est directement proportionnelle à la quantité d'énergie appliquée pendant cette durée [48]. Cette durée doit être extrêmement contrôlée, car combinée à l'intensité du pic de courant,

elle permet un contrôle de l'énergie appliquée. Cela induit que plus la durée d'impulsion est longue, plus le volume de matière des électrodes érodé est grand. En pratique, le processus est généralement limité en énergie par les capacités du générateur utilisé. Cela signifie qu'une durée d'impulsion très longue n'engendre plus forcément un volume érodé plus élevé. D'après Kumar *et al.* [49], il y a une durée d'impulsion optimale pour des électrodes données (et faites dans un matériau donné). Au-delà, deux processus peuvent se produire suivant la durée supplémentaire de l'impulsion. D'abord, le taux d'érosion commence à baisser. Une durée d'impulsion plus élevée peut ainsi réduire l'érosion à zéro pendant une période donnée. Au-delà encore de cette période, l'augmentation de la durée de l'impulsion entraîne l'augmentation du volume de l'électrode par un processus de placage, les éléments arrachés étant redéposés sur l'électrode érodée. Nous pouvons également trouver d'autres types de générateurs (Fig I.5), tels que les générateurs radiofréquences [50], ou un arrangement plus complexe comprenant plusieurs électrodes pour traiter la céramique ou les matériaux isolants [51].

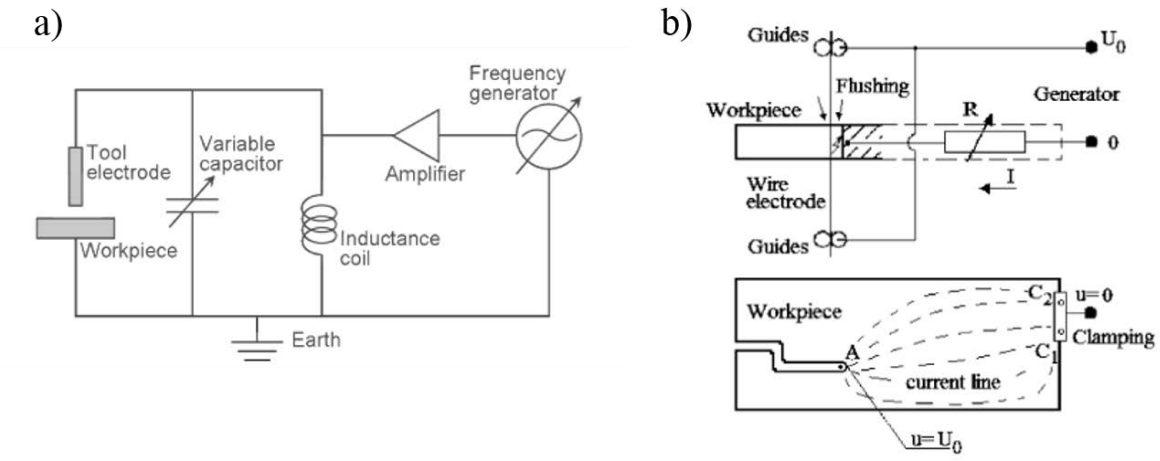


Fig I.5 : Exemple des circuits a) utilisant un générateur radiofréquence [50] b) à plusieurs électrodes [51].

I.2.3.2. Classement en fonction du liquide utilisé

De même, en fonction de la nature du liquide diélectrique dans lequel elles sont créées, les décharges peuvent présenter des propriétés très différentes. Le choix d'un liquide joue donc un rôle essentiel dans les transformations que subit la surface d'une électrode. En effet, de nombreuses propriétés du liquide affectent le comportement du liquide choisi : la masse

et la structure moléculaires du liquide d'une part [52,53] et la viscosité [54,55], le point d'ébullition [56], la conductivité électrique et la permittivité d'autre part [57].

En général, nous pouvons classer les liquides diélectriques en deux catégories : liquides polaires et liquides non-polaires. Les liquides non-polaires comme les gaz liquéfiés, l'hexane, le benzène et les huiles minérales possèdent une faible permittivité. Les liquides polaires sont, eux, caractérisés par une permittivité très élevée. Dans cette catégorie, deux groupes peuvent être distingués selon que le liquide peut être auto-dissocié ou non. Le premier groupe comporte les liquides comme l'eau ou l'éthanol qui ont une permittivité élevée. Une partie de leurs molécules se dissocie spontanément et se recombine partiellement en donnant une certaine résistivité. Le second contient les liquides qui ont aussi une permittivité élevée, comme le nitrobenzène ou le propylène, ou une faible permittivité, comme le chlorobenzène.

Liquide	ε_r	Mobilité des ions ($m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)	λ ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)	m.p.–b.p. (K)	μ ($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$)	B.S. ($MVcm^{-1}$)
Liquides non-polaires						
Azote liquide	1.44	2.50×10^{-7}	0.137	63.1–77.4	1.66×10^{-4}	1.6–1.9
Hélium liquide	1.05	4.62×10^{-6}	0.0198	b.p.: 4.2	3.32×10^{-6}	0.7
Benzène	2.3	2.76×10^{-7}	0.167	279.2–353.2	6.50×10^{-4}	1.1
Huile Végétale	3.2	1.60×10^{-10}	0.17	260 – > 660	0.985	1.0
Liquides polaires						
Eau pure	80	2.00×10^{-7}	0.609	273.2–373.2	1.00×10^{-3}	0.65
Ethanol	23	2.10×10^{-7}	0.171	159.2–351.5	1.20×10^{-3}	1.65
Chlorobenzène	5.69	2.54×10^{-8}	0.132	228.2–404.6	1.06×10^{-3}	0.95
Propylène carbonate	64.4		0.165	224–515	2.48×10^{-3}	2.2
Nitrobenzène	35	2.00×10^{-7}	0.149	278.8–484.1	1.96×10^{-3}	0.5–1

Tab I.1 : Quelques exemples des liquides polaires et non-polaires [17].

Influence de la permittivité

D’une part, dans le cas des liquides non-polaires, la permittivité ne dépend pas de la fréquence de la décharge. Cette caractéristique leur permet d’être de bons candidats pour les transformateurs électriques. Au contraire, dans le cas des liquides polaires, la permittivité change fortement avec la fréquence. Par exemple, à 1 MHz, la permittivité de l'eau n'est que de 5. Elle atteint 78 en baissant la fréquence à 50 Hz [58].

Influence de la polarité

La nature polaire ou non-polaire des liquides affecte, en plus, fortement le transport et la répartition des charges aux interfaces. Par conséquent, cela affecte également le claquage. En fait, dans certains cas (comme les hydrocarbures), l’échauffement du liquide, composé de molécules polaires soumises à une forte intensité de champ peut favoriser la formation d'une bulle de gaz [59]. Plus récemment, Qian *et al.* [60] ont montré que l'existence de microbulles peut déclencher un claquage. Les branches (ramifications) des streamers et la formation de structures « dendritiques » aléatoires peuvent être expliquées en présence d'une distribution non homogène de microbulles dans le liquide. L'émission d'électrons par effet de champ suivie d'une ionisation par impact électronique dans une micro-bulle est un processus important dans l'initiation des décharges [61]. Le claquage du côté cathodique (streamers négatifs) et l'émission d'électrons sont causés par une augmentation continue du champ électrique local lorsque le streamer se développe. Ce processus étant général, l'émission d'électrons provenant de la cathode ne serait pas affectée par le matériau de l'électrode. D'autre part, les streamers initiés à partir des anodes (streamers positifs) traversent des distances plus importantes et ont des branches plus épaisses. Cette différence de comportement entre les streamers positifs et les streamers négatifs est principalement associée à la différence de mobilité entre ions et électrons. Les densités de courant (respectivement les tensions de claquage) maximales sont effectivement plus élevées (respectivement inférieures) dans les liquides polaires. Les faibles densités de courant dans les liquides non-polaires nécessitent d'autres mécanismes de claquage, en particulier à des échelles de courte durée, comme l'apparition de micro-fissures par des contraintes mécaniques générées par le champ électrique si elles sont suffisamment importantes [62],

comme nous l'avons déjà évoqué avec les travaux de Starikovskiy. Notons également que, dans les liquides non-polaires, la dissociation des ions peut être significative si la permittivité est faible [63].

Influence de la viscosité

Enfin, la viscosité du liquide peut participer aux processus de dissipation d'énergie. Bien que la croissance des filaments des décharges positives dans les liquides soit insensible à la viscosité, toute décharge négative est fortement influencée par la viscosité, le mécanisme de propagation de la décharge étant suffisamment lent pour que le mouvement du liquide devienne significatif [54]. La viscosité est l'un des deux principaux paramètres affectant la dissipation de l'énergie dans la bulle oscillante créée par la décharge. La seconde est la compressibilité du liquide, dont l'influence dépend de la pression hydrostatique dans le liquide [64]. Les deux paramètres affectent le temps requis pour que le liquide revienne à la surface de l'électrode. Rappelons ici que le champ électrique affecte la viscosité des liquides polaires, mais seulement de manière modérée [65].

I.2.3.3. Classement en fonction de la distance inter-électrode

Il est connu que pour un liquide donné, plus nous augmentons la distance entre les électrodes, plus il est nécessaire d'augmenter la haute tension appliquée pour atteindre le claquage. En fonction de cette distance, nous pouvons distinguer deux groupes de décharges : les streamers qui peuvent ne pas franchir l'espace inter-électrodes et la décharge spark ou l'arc qui est produit après que le streamer a franchi l'espace inter-électrodes.

La notion de streamer désigne la décharge qui s'initie à partir d'une électrode mais ne traverse pas le gap pour arriver à la contre-électrode. Si le gap est assez grand, le streamer se ramifie pour adopter une structure arborescente. En revanche, si la distance inter-électrodes est suffisamment faible (quelques dizaines de micromètres), la possibilité que le phénomène de ramification se produise est négligeable et un seul filament sera produit à la fois.

La décharge spark (nommée aussi décharge électrohydraulique) est une décharge impulsionnelle qui traverse le gap pour atteindre la contre-électrode en émettant un bruit. Cette décharge correspond à un canal ionisé fortement conducteur permettant le passage d'un courant de quelques centaines d'ampères. Elle se distingue d'un arc en ce sens que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. C'est un processus fondamentalement transitoire.

I.2.4. Modes de propagation d'un streamer

Les phénomènes de claquage dans les liquides sont généralement caractérisés par des filaments lumineux se propageant à la vitesse allant d'environ 100 $m.s^{-1}$ jusqu'à plus de 100 $km.s^{-1}$.

En fonction de leur vitesse de propagation, les plasmas peuvent être aussi classés suivant différents modes de propagation. D'abord avec Hebner [66], la classification des streamers se limitait à trois modes de propagation. Cette première classification proposée en 1987 a ensuite été mise à jour par Ushakov [67] et O. Lesaint [68]. D'après ces deux derniers auteurs, il existe quatre différents modes pour lesquels la transition de l'un à l'autre se produit en augmentant la tension appliquée. Le premier mode se caractérise par une vitesse subsonique de l'ordre de 10^2 à 10^3 $m.s^{-1}$ et par un courant de l'ordre de 10^{-4} A dans les huiles. La forme de ce streamer est globalement hémisphérique et son intensité d'émission lumineuse est faible. Dans le second mode, le nombre des canaux, qui s'étendent sur une section plus importante, augmente. La vitesse de propagation du streamer dans ce cas est de l'ordre de 10^4 $m.s^{-1}$ (dans le cas d'une décharge dans l'huile de transformateur, le second mode dépasse la vitesse du son dans le milieu) et son intensité lumineuse est plus importante en comparaison du mode précédent. Au-delà d'une certaine tension seuil (>190 kV), le troisième mode apparait. Le nombre des canaux augmente et la vitesse du streamer est alors de l'ordre de 10^4 $m.s^{-1}$ et dure de 1 à 3 µs. Dans le cas où les canaux se propagent avec une vitesse dépassant les 10^5 $m.s^{-1}$, une transition vers le quatrième mode aura lieu et les canaux remplissent une grande partie de l'espace inter-électrodes.

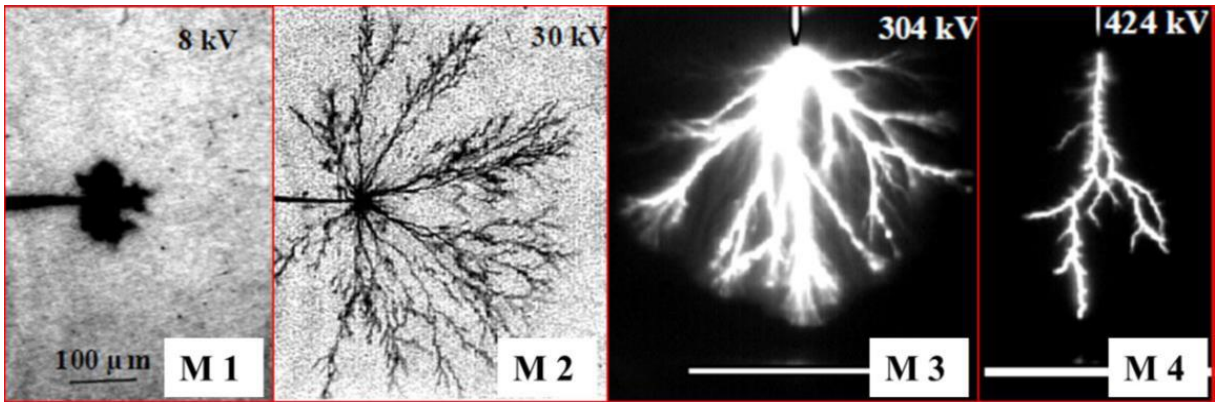


Fig I.6 : Différents modes de propagation des streamers positifs dans une huile minérale de transformateur (mode 1 à 4) [68].

La conduction est due à l'injection des charges par les électrodes puis à leur transport dans le liquide.

Les mécanismes d'injection de charges, qui dépendent fortement du champ électrique (qui est typiquement de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de $MV.m^{-1}$) sont aussi nombreux que le nombre de combinaison d'interfaces possibles entre électrode et liquide. On trouve par exemple :

• L'émission du type Fowler–Nordheim (émission de champ) pour des électrodes massives métalliques (comme le platine ou l'or) immergées dans un liquide diélectrique,

• L'effet tunnel à travers des électrodes à surfaces semi-conductrices (une barrière Schottky comme les oxydes de fer ou de cuivre),

• L'émission de Poole–Frenkel par des électrodes à surfaces isolantes (comme l'alumine ou la silice),

• L'émission d'électrons Auger (due à la relaxation d'un trou créé par l'émission d'électrons tunnel).

Dans des conditions particulières, lorsque le liquide est chauffé par exemple, l'émission thermo-ionique (causée par le chauffage de l'électrode—effet Schottky) pourrait jouer un rôle selon le travail de sortie du métal.

I.2.5. Initiation et propagation de streamers dans les liquides- mécanismes classés selon le temps.

Après la description des différentes méthodes de création des plasmas et des phénomènes d'injection de charges, nous allons aborder les processus d'initiation et de propagation des streamers dans les liquides diélectriques. En effet, l'étude des différents phénomènes physiques d'initiation, de maintien et d'arrêt des plasmas ou des décharges créées en phase liquide est très difficile étant donné les différents domaines pouvant intervenir, de la physique des plasmas à la thermodynamique, de l'hydrodynamique à la cavitation en passant par les phénomènes aux interfaces gaz-plasma-électrode-liquide [69].

Après la montée en tension qui contraint mécaniquement le liquide, la phase de pré-claquage débute. Cette étape est caractérisée par l'injection des charges dans le liquide et par leur propagation dans le liquide diélectrique. Ces charges, selon la polarité du métal constituant les électrodes, de la nature du liquide et de sa pureté, créent des turbulences dans le liquide. D'après Bruggeman *et al.* [70], l'injection des charges se fait la plupart du temps à partir d'un défaut saillant (on parle de protrusion) de l'électrode.

Le streamer guidé par le champ électrique se propage pour arriver à la contre-électrode. Ce phénomène se produit à une vitesse élevée qui dépasse plusieurs fois la vitesse du son dans les liquides. D'après Kolb *et al.* [71], un streamer peut traverser une distance d'environ 100 µm en quelques nanosecondes. La propagation du streamer peut engendrer des séries d'ondes de choc successives. On suppose aujourd'hui (faute de vérification expérimentale dans ces conditions optiquement épaisses) qu'au démarrage du streamer, l'électrode s'érode en émettant de la vapeur dans l'espace inter-électrode. La protrusion qui sert à l'amorce du streamer explose probablement. Une fois le streamer arrivé à la cathode, un canal conducteur relie les deux électrodes et la tension diminue. L'intensité du courant augmente alors fortement. C'est à ce moment que l'émission lumineuse d'un fond continu intense peut être mesurée dans la région de l'UV-visible. Le milieu est alors très dense et optiquement épais. Le continuum émis peut être dû à la combinaison des plusieurs facteurs : la recombinaison électron-ion, l'émission de bremsstrahlung et l'émission de corps noir. La

contribution de chacun dépend de la densité des électrons, de la température du gaz et de sa longueur d'onde.

Après la décharge vient ensuite la phase de post-décharge. Durant cette étape, la décharge s'est éteinte, la tension et le courant sont nuls. Sur les spectres d'émission, l'intensité du rayonnement continu chute, due à la chute de la température électronique, et on peut apercevoir des raies d'émission provenant des éléments des électrodes et/ou du liquide. Durant cette étape, un puit de métal liquide à la surface des électrodes se forme. Des gouttelettes sont éjectées à cause de la pression exercée par le canal sur le puit formé. Ces gouttelettes subissent ensuite une trempe dans le liquide et retombent sur la surface des électrodes sous forme de débris. Lorsque le puit disparaît, les émissions de vapeur s'arrêtent assez rapidement, la pression diminue jusqu'à une valeur qui peut être inférieure à la pression atmosphérique [72] et la température du milieu diminue également. Une bulle de gaz se forme dans l'espace inter-électrode. Durant cette dernière étape, la bulle formée se dilate et s'effondre successivement sous la pression du liquide. Elle s'évacue ensuite de l'espace inter-électrode en oscillant. Ce phénomène d'oscillation de la bulle est dû à la relaxation de l'énergie déposée par le plasma dans le volume du liquide. Il a été décrit par plusieurs modèles comme celui de Rayleigh-Plesset en 1949 et celui de Gilmore en 1952 (qui est un raffinement du précédent tenant compte de la compressibilité du liquide). Finalement, le système revient à l'équilibre. Il faut mentionner ici qu'après chaque décharge, l'érosion de la matière et la création des cratères sur la surface des électrodes modifient l'écart entre les électrodes, d'où la nécessité de l'ajuster en continu lors d'une série de décharges suffisamment longue, sans quoi les conditions expérimentales évoluent.

I.3. Elaboration des nanoparticules

Comme nous avons pu le voir, l'étude des décharges dans les liquides présente de nombreux aspects fondamentaux complexes qui limitent leur compréhension. D'un point de vue applicatif, ces décharges présentent toutefois de nombreuses possibilités dont l'une est l'élaboration de nanoparticules, thème que nous allons aborder dans cette seconde partie.

Les nanoparticules, dont on peut s'accorder sur le fait que leur dimension minimale caractéristique est inférieure à 100 nm [73], possèdent des propriétés identiques à celle du matériau massif correspondant, mais en offrant un rapport surface / volume beaucoup plus grand, ce qui les rend attrayantes pour de nombreuses applications. Toutefois, lorsque la dimension caractéristique de ces particules devient suffisamment faible, *i.e.* de l'ordre du rayon d'un exciton dans un matériau massif, de nouvelles propriétés apparaissent qui permettent d'imaginer de nouvelles applications [74]. Par exemple, il est possible d'obtenir des propriétés hybrides telles qu'une température de fusion inférieure à celle du matériau massif [75], des changements des propriétés thermophysiques [76] et des propriétés catalytiques [77]. Par exemple, la température de fusion de l'or massif est d'environ 1064 °C. Cette valeur se réduit considérablement et dépend inversement de la taille des nanoparticules d'Au si leur diamètre devient inférieur à 10 nm [78]. En plus, l'or devient catalytique lorsque le diamètre des nanoparticles est inférieur à 2 nm [79]. Ces nanoparticules peuvent ensuite être utilisées pour des applications fonctionnelles sous différentes formes : films granulaires, nanocomposites ou alliages par exemple. Dans ce qui suit, nous aborderons tout d'abord quelques applications très étudiées aujourd'hui. Ces applications comprennent les plots quantiques, les matériaux luminescents, les capteurs, les matériaux thermoélectriques, optiques ou magnétiques, le photovoltaïque, les applications antibactériennes, etc. Ensuite, nous décrirons les diverses techniques expérimentales permettant la synthèse de nanoparticules en phase gazeuse ou liquide. Enfin, l'état de l'art concernant la synthèse des nanoparticules d'alliages en phase liquide sera présenté.

I.3.1. Applications et propriétés

Les nanoparticules peuvent être présentées selon leur composition : métaux purs, oxydes, composites ou alliages. Cela conduit à des propriétés spécifiques que nous illustrerons à travers des applications comme l'énergie, la catalyse et autres.

I.3.1.1. Applications dans le domaine l'énergie

De nombreux types de matériaux peuvent être utilisés pour des applications de stockage d'énergie, pour le photovoltaïque et la fabrication des cellules solaires comme par exemple des nanoparticules semi-conductrices (Si, Ge, [80-84] etc.), des nanoparticules métalliques (Ag, Al, [85,86] etc.), des oxydes [87-89], des polymères conducteurs, du graphène, etc. Chaque type de matériaux présente des avantages et des inconvénients.

Le silicium est le matériau de fabrication des semi-conducteurs le plus largement utilisé. Sa bande interdite indirecte (1,1 eV) limite son rendement de conversion des photons et limite son efficacité en tant que convertisseur photovoltaïque. Des études ont été réalisées pour changer le gap du silicium. Ainsi, des nanocristaux d'alliages avec des bandes interdites réduites amélioreraient l'absorption des photons de plus basse énergie et pourraient conduire au développement de nouveaux types de cellules solaires avec des effets de multiplication de porteurs (*carrier multiplications : CM*) [90]. Puisque la multiplication des porteurs nécessite un fort confinement quantique, l'utilisation d'alliages peut déplacer le seuil où l'effet de multiplication des porteurs est observé vers des énergies photoniques plus basses et donc améliorer potentiellement les rendements de conversion des cellules solaires [91]. Ainsi, le dopage du silicium par un autre matériau comme l'étain pourrait améliorer considérablement l'efficacité de conversion des photons. V. Švrček *et al.* [92] ont synthétisé des nanocristaux de SiSn par ablation laser d'une cible amorphe de SiSn. Ils ont déduit par des analyses de photoluminescence à température ambiante qu'en dopant le silicium par de l'étain, le nouveau matériau possèdera une bande interdite réduite par rapport à celui du Si pur, ce qui le rend plus efficace pour le photovoltaïque. Les caractéristiques structurelles des nanocristaux SiSn présente aussi un grand potentiel pour la photonique, les sources lumineuses, la détection d'agents biologiques, la purification de l'eau pour n'en citer que quelques-uns. C'est pour ces raisons que le système Si-Sn a été sélectionné pour nos travaux sur la synthèse d'alliages.

I.3.1.2. Applications catalytiques

Le deuxième système que nous avons choisi présente un grand intérêt pour des applications catalytiques. Les nanoparticules métalliques et bimétalliques possèdent des propriétés uniques, ce qui en fait des matériaux de choix pour différents types d'applications, notamment la catalyse, en particulier pour la réalisation de catalyseurs sélectifs efficaces, de capteurs [93-95], de marqueurs optiques, de filtres, … [96-98]. En effet, la synthèse et la caractérisation de matériaux bimétalliques ont toujours été une source d'inspiration pour les chimistes pour concevoir de nouvelles façons de préparer des catalyseurs bimétalliques pour des réactions d'hydrogénation, d'oxydation, de réduction, etc. Le cuivre, le zinc et leurs oxydes présentent des propriétés catalytiques très importantes. Ainsi, ces matériaux ont été parmi les plus étudiés pour ce genre d'applications. T. Fujitani *et al.* ont étudié le rôle de ZnO et de la formation de l'alliage CuZn dans un catalyseur Cu/ZnO pour la synthèse du méthanol par hydrogénation de CO_2 [99]. ZnO joue un rôle clé dans ce processus en augmentant la dispersion du cuivre et en permettant la formation de l'alliage CuZn lors de la conversion de CO_2. En augmentant la quantité de ZnO, le catalyseur Cu/ZnO évolue pour former de l'aurichalcite[1], ce qui entraine une amélioration de la dispersion de Cu et augmente ainsi le taux de formation du méthanol. De plus, Dang-Bao *et al.*, parmi d'autres, se sont intéressés à l'utilisation des nanoparticules bimétalliques CuZn pour la synthèse du méthanol par différentes voies vu leur grand intérêt catalytique [100-102]. Enfin, des travaux expérimentaux ont été menés afin de mieux comprendre les différents processus élémentaires à l'interface Cu/ZnO pour améliorer son activité catalytique [103,104].

I.3.1.3. Applications diverses

Le troisième système de NPs a été choisi en raison de sa pertinence dans un grand nombre d'applications. Les nanoparticules d'argent peuvent être utilisées dans diverses applications (comme le photovoltaïque [85,86], la catalyse [105] les applications dans le domaine de la biologie (spécialement les applications anti-bactériennes [106,107])). L'argent,

[1] L'aurichalcite est une espèce minérale formée de carbonate anhydre de cuivre et de zinc.

connu pour ses propriétés fascinantes, possède une conductivité électrique élevée (63×10^6 $S.m^{-1}$) et une conductivité thermique de 429 $W.m^{-1}.K^{-1}$. De même, son activité antibactérienne lui permet d'être un bon candidat pour des applications biologiques de désinfection et de stérilisation. En effet, Valodkar *et al.* ont étudié l'activité catalytique des nanoparticules de Cu, d'Ag et de l'alliage Cu-Ag. Ils ont trouvé que les nanoparticules d'alliages présentent une excellente activité antibactérienne même en présence d'une faible concentration des bactéries [107]. Taner *et al.* ont eux aussi mené des travaux sur l'étude de l'activité catalytique de l'alliage Cu-Ag [105] et sont parvenus à des conclusions similaires.

Ce métal noble a été utilisé pour former des nanoparticules bimétalliques de Cu-Ag dans le but d'améliorer leurs résistances à l'oxydation [108]. L'alliage Cu-Ag a aussi été étudié par Chowdhury *et al.* pour l'amélioration de la luminescence à l'aide d'un métal (*MEL : Metal Enhanced Luminescence*). En effet, l'argent présente un pic de résonance plasmonique de surface intense et étroit. En lui ajoutant un autre élément, il est possible de contrôler le spectre de résonance plasmonique de surface, ce qui pourrait potentiellement permettre d'améliorer la luminescence (MEL) [109].

I.3.2. Méthodes de synthèses par plasma

Après cette brève description de quelques applications des nanoparticules, passons maintenant à la représentation des différentes méthodes de synthèse. Afin de restreindre la liste de ces méthodes à un nombre raisonnable de cas, nous nous sommes spécifiquement concentrés sur les procédés assistés par plasma. Les méthodes de synthèse de nanoparticules à partir de plasmas peuvent se diviser en trois groupes principaux. Dans le premier groupe se trouvent toutes les méthodes de synthèse en phase homogène : il s'agit des processus basés sur la germination homogène en phase gazeuse (pulvérisation par faisceau d'ions, vaporisation d'un solide par un laser...), les processus d'ablation laser des solides ou la pyrolyse… Le deuxième groupe contient les méthodes basées sur la croissance sur des surfaces et le dernier comprend les méthodes de synthèses en phase liquide.

I.3.2.1. Groupe I : synthèses en phase gazeuse

En phase gazeuse, il existe une grande variété de procédés assistés par plasma qui peuvent être groupés selon la température, la pression du gaz, la fréquence ou la présence/absence d'électrodes. La plupart des méthodes de synthèse des nanoparticules dans les gaz sont basées sur la germination homogène en phase gazeuse ou condensation, la croissance, la coagulation et l'agglomération.

La température est un facteur essentiel affectant les propriétés des NPs élaborées. Les procédés de haute température (> 1000 K) favorisent la présence de formes cristallines. Le déplacement des nanoparticules ayant cru par condensation dans le plasma permet leur coagulation, ce qui conduit à un élargissement de leur distribution en taille [110]. L'agglomération de ces objets conduits ensuite à former des chapelets [111] caractéristiques qu'il est difficile par la suite de fragmenter par ultrasonication notamment. Cet effet de coagulation est indésirable et peut être réduit grâce à une étape efficace de trempe directement après la zone de plasma. Cette trempe est indispensable pour les procédés à haute température. En outre, une augmentation du flux de gaz réduit l'élargissement la distribution en taille d'une façon significative [112].

Le mécanisme général de germination résulte de la formation de radicaux libres par dissociation par impact électronique d'un précurseur choisi et introduit dans un plasma. Ces radicaux entre alors en collision, et réagissent pour former des germes. Les germes évoluent (croissent), par ajout de nouveaux radicaux ou par dépôt à leur surface. Les germes peuvent aussi s'agglomérer par collision avec d'autres germes de tailles différentes. La germination des NPs peut être un atout car elle permet de mélanger plusieurs précurseurs et donc de former des NPs bimétalliques ou des alliages [113]. La toute première démonstration d'une germination en phase gazeuse à partir d'un microplasma a été la synthèse de nanocarbones réalisée par Shimizu *et al.* [114] en utilisant deux électrodes. Le microplasma a été alimenté par un générateur UHF (*Ultra High Frequency*) dans un mélange gazeux de CH_4 et d'Ar.

De même, les procédés en phase gazeuse peuvent être regroupés en plusieurs catégories suivant la fréquence de la source d'excitation. Chaque catégorie possède des avantages et des inconvénients. En premier, on trouve les procédés utilisant des électrodes alimentées par une source AC (*Alternatif Current*), DC (*Direct Current*) ou RF (*Radio-Frequency*) [115-120]. Ils fonctionnent à pression atmosphérique et donc à haute température

(> 1000 K). Les inconvénients de ces procédés sont la nécessité d'un système de refroidissement (circuit d'eau) pour les électrodes et une contamination possible par ces mêmes électrodes. En second, on trouve les procédés sans électrode alimentés par des sources RF. Dans ces procédés, les plasmas ont la spécificité d'être couplés par un système inductif [121-125] ou capacitif [126-129]. Parmi les avantages dont ils disposent, on trouve une distribution en taille des NPs assez étroite et une absence d'impuretés provenant des électrodes pour les sources inductives. Dans le troisième groupe, on trouve les procédés micro-ondes qui fonctionnent à faible pression [130-134] et à pression atmosphérique [135-139]. Ces procédés sont également sans électrode et permettent d'obtenir des nanoparticules sans contamination. Ils sont utilisés pour synthétiser des structures de type cœur-coquille en raison de la facilité de les produire en série. En général, les processus opérant à pression atmosphérique (fonctionnant généralement à haute température s'ils ne sont pas pulsés) sont facilement transposables à des applications industrielles. Les NPs obtenues sont le plus souvent cristallines mais elles possèdent typiquement des distributions de tailles assez larges en raison des gradients marqués (de densité électronique ou de température par exemple) qui existent dans ce genre de plasmas. De même, dans le cas d'une DBD, l'agglomération des NPs peut aussi dépendre de l'énergie des filaments, de leur nombre et de leurs temps de transit à travers l'espace inter-électrodes [140]. De plus, dans la plupart des cas, une agglomération significative est observée. L'élargissement de la distribution en taille ainsi que l'évolution de la taille des NPs ont déjà été expliquées par des modèles numériques [110] et étudiées en détail grâce aux travaux de référence de J.P. Borra [141].

En dernier, de nouveaux procédés apparaissent qui en sont aux premiers stades de développement. Dans ce groupe, les procédés à flamme [142,143] combinée avec des champs électriques transversaux sont les plus prometteurs, car ils fournissent des produits ayant des distributions de tailles étroites. Les procédés à flamme permettraient la production de grandes quantités de nanoparticules mais ils restent encore très peu étudiés à ce jour. On pourra se référer à la revue de D. Vollath pour plus d'informations sur les différentes catégories de procédés mentionnés ci-dessus [144].

Bien qu'il soit possible de synthétiser une grande diversité de nanoparticules avec les procédés que nous venons de décrire, et ce sans utilisation de surfactants, la synthèse en

phase gazeuse apparaît généralement compliquée à maîtriser et coûteuse car à faible rendement.

I.3.2.2. Groupe II : synthèses par croissance sur des surfaces

Dans ce paragraphe, nous décrivons les méthodes basées sur la croissance de nanoparticules sur des surfaces. Nous ne traiterons que des procédés sous vide aujourd'hui les mieux maîtrisés. La diffusion d'atomes ou de petits germes sur des substrats adéquats peut conduire à la formation de nanoparticules sous forme d'amas. Un exemple connu est la croissance de type Stranski-Krastanov qui est utilisée par exemple pour la croissance des plots quantiques de matériaux de type III-V (*III-V QDs : III-V Quantum Dots*) [145,146].

La méthode de dépôt physique en phase vapeur *(PVD : Physical Vapor Deposition)* est connue pour permettre la croissance de films minces à partir d'un flux de vapeur émis par une cible bombardée par des ions. Récemment, Wang *et al.* ont utilisé cette méthode pour la synthèse de films minces colonnaires nanocomposites d'oxydes de cuivre. Dans leurs travaux, ils ont rapporté la croissance auto-assemblée de films minces formés de colonnes verticales alignées d'oxydes de cuivre Cu_2O+ Cu_4O_3 sur des substrats en verre et en silicium par pulvérisation cathodique réactive à température ambiante [147].

En plus du dépôt physique (PVD), une méthode chimique est utilisée pour la synthèse des couches minces : la CVD *(CVD : Chemical Vapor Deposition)* ou en français le dépôt chimique en phase vapeur. Ce procédé consiste à exposer un substrat à un ou plusieurs précurseurs qui réagissent ou se décomposent en produisant un dépôt à la surface du substrat. Il est utilisé pour la synthèse de films minces de matériaux de haute performance et de grande pureté, et il est communément utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs.

En outre, ces procédés peuvent être assistés par plasma, on parle de la PECVD *(PECVD : Plasma-Enhanced CVD)*. Plusieurs décennies se sont écoulées depuis la création de la synthèse de nanodiamants par PECVD. Depuis lors, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été rapportées. La croissance de diamants par PECVD n'est pas influencée par la thermodynamique mais par la chimie et la cinétique des réactions en phase vapeur et en surface [148]. Récemment, S. Gottlieb *et al.* ont décrit pour la première fois la croissance

simultanée de nanodiamants et de graphène sur des substrats en cuivre par un procédé PECVD. Des couches de graphène et des nanodiamants ont été synthétisés à partir d'un mélange gazeux de CH_4 et d'H_2. Les auteurs de ces travaux ont trouvé que le ratio des intensités d'émissions C_2/H_{α} était un paramètre agissant sur la croissance de différents allotropes du carbone. Ce paramètre influencerait la croissance des diamants mais pas celle du graphène. Une augmentation du ratio C_2/H_{α} conduit ainsi à une formation plus importante nanosphères de diamant. En revanche, ce ratio est inversement proportionnel aux nombre de sphères produites par unité de volume [149].

Ces procédés restent techniquement complexes à utiliser et demandent des investissements assez lourds pour une utilisation industrielle.

I.3.2.3. Groupe III : synthèses en phase liquide

Lorsque nous évoquons la phase liquide, nous pensons généralement aux différentes méthodes de synthèses chimiques et plus spécialement à celles reposant sur des réactions chimiques dans des solvants. Ces méthodes conduisent à la formation de colloïdes dans lesquelles l'agglomération des nanoparticules formées peut être évitée en recourant à des surfactants et à des ligands. Ces méthodes consistent la plupart des temps à produire une réaction entre le liquide environnant et des électrodes (comme dans la synthèse électrochimique) ou des précurseurs ou à réduire une espèce ou un matériau donné ou même une solution (réduction chimique, thermolyse, etc.).

Dans ce groupe, on trouve également les plasmas en phase liquide. Utiliser des décharges en phase liquide est un procédé de plus en plus étudié pour la fabrication de nanoparticules. Les décharges peuvent permettre la décomposition d'une solution chimique, afin de produire des nanoparticules provenant de la solution elle-même. Citons par exemple la synthèse de NPs de manganèse par réduction d'une solution de chlorure de manganèse tétrahydraté [150]. Par ailleurs, D. Mariotti *et al.* [113] ont fait la liste, dans leur revue, des différentes méthodes utilisant les interactions plasma-liquide pour former des NPs. Les études des plasmas générés dans ou à la surface d'un liquide remontent à une centaine d'années avec les travaux pionniers de Gubkin, Hickling, Harada et al. [151-157]. La plus ancienne

expérience de plasmas en contact avec les liquides pour la synthèse des NPs a été réalisée avec un jet de plasma AC formé avec de l'H_2 à la surface d'une solution aqueuse diluée de H_2PtCl_6 [158]. La présence d'H_2 est nécessaire pour la formation des NPs. En effet, les radicaux d'hydrogène générés dans le plasma réduisent les sels de Pt et qui servent à la formation des particules. Plus récemment, des jets plasmas d'hélium à pression atmosphérique ont été utilisés pour la réduction des sels métalliques sans utilisation d'H_2 [159,160]. Ceci est particulièrement intéressant car les nanoparticules métalliques sont produites dans des conditions ambiantes sans utilisation des réducteurs chimiques ce qui rend l'approche biocompatible. D'autre part, plusieurs morphologies de NPs d'or ont été obtenues en variant les paramètres du procédé comme le temps de réaction [159] ou le pH [161] (fig I.7).

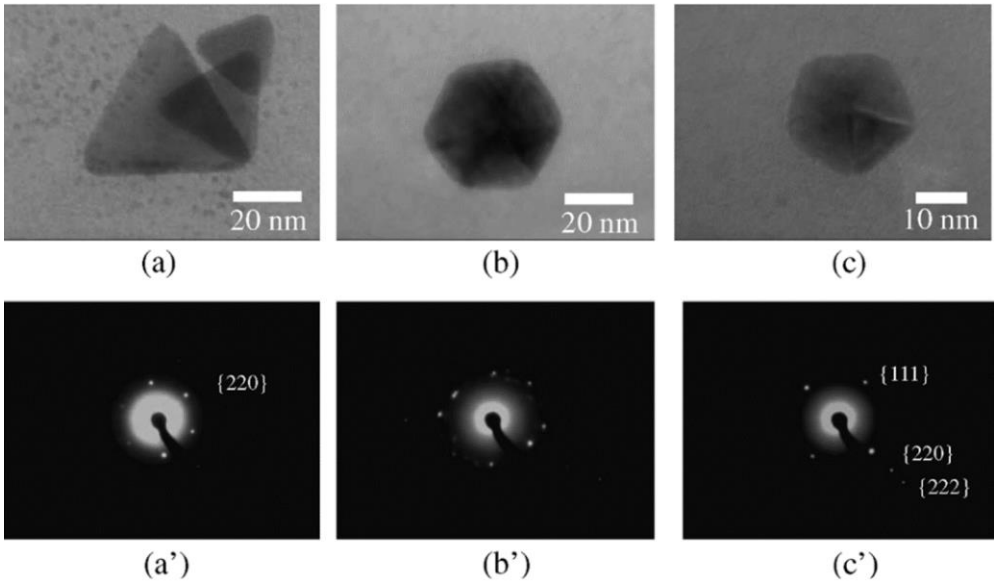


Fig I.7 : Micrographie MET et clichés de diffraction correspondant aux différentes morphologies de NPs d'Au synthétisées par plasma dans une solution de $HAuCl_4$ [161].

Le mécanisme de réduction des solutions de sels métalliques reste encore confus, surtout quand H_2 n'est pas utilisé. Sankaran *et al.* ont travaillé avec un plasma DC fonctionnant comme cathode et formé à la surface d'un liquide électrolyte dans lequel une électrode métallique émergée est utilisée comme anode. Les réactions d'oxydation à l'anode conduisent à la dissolution du métal et à la formation des cations qui seront réduits par le microplasma à la cathode pour former des NPs métalliques.

Dans le cas de l'érosion des électrodes, il apparaît que le choix des paramètres du plasma et du liquide donne lieu à une large sélectivité de procédé. Cette approche est largement adoptée [162-164]. La plupart des travaux ont été réalisés en utilisant un système de contrôle permettant de garder constante la distance inter-électrode au cours du temps. Ishigamiab *et al.* [165] ont synthétisé des nanotubes de carbone à parois multiples par décharge électrique dans de l'azote liquide. L'arc extrêmement stable est produit entre une anode en graphite 1/4" et une cathode en graphite 1/2" (fig I.8) alimentées par un courant continu de 60 A à 20-25 V. La consommation d'azote liquide était d'environ 0,2 l/min. La vitesse de production totale du matériau riche en nanotubes était de 44 mg/min par cm^2 de surface anodique.

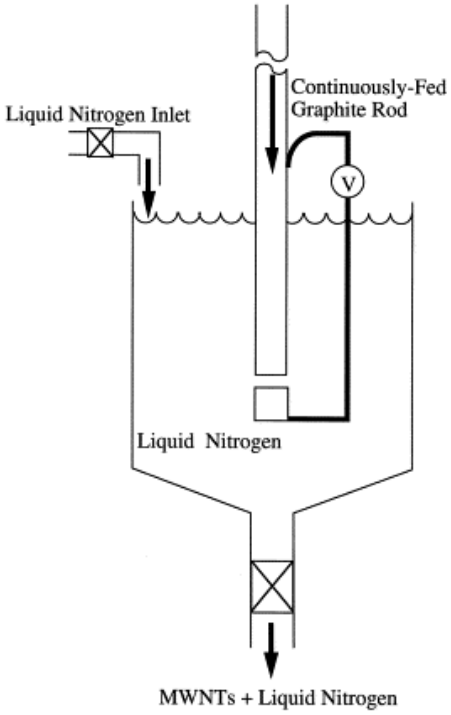


Fig I.8 : Schéma de la production en continu par décharges dans l'azote liquide de nanotubes de carbone [165].

En dopant les électrodes, et en choisissant proprement les conditions expérimentales et le liquide, une grande variété de nanostructures peut être synthétisée : nanotubes, nanofils, etc. Prenons à titre d'illustration la synthèse de nanodiamants. L'injection d'énergie dans le milieu (typiquement de l'ordre de 60 $MJ.kg^{-1}$ [166]) doit être supérieure à l'énergie de sublimation du graphite (59,7 $MJ.kg^{-1}$) [167]. Prenons un autre exemple, dans le cas des

matériaux non carbonés, la charge injectée dans le système peut contrôler la taille de l'impact créé sur les électrodes [28] et par la suite l'émission des vapeurs métalliques dans la décharge.

Enfin, par comparaison avec d'autres procédés, les décharges électriques en phase liquide présentent beaucoup d'avantages dont, par exemple, les conditions ambiantes dans lesquelles la synthèse se fait, sans avoir besoin d'utiliser de pompes à vide, de joints, de chambres refroidies à l'eau ou de systèmes de purge des gaz [165]. Le faible coût et le rendement élevé [168] de ce type de procédé sont alors des arguments importants.

I.3.3. Synthèses d'alliages

Le domaine des alliages métalliques à l'échelle nanométrique ou nanoalliages se réfère à des nanoparticules métalliques composées d'au moins deux éléments. Leurs propriétés physiques et chimiques sont définies par leur taille et leur stœchiométrie. De plus, les propriétés des nanoalliages peuvent non seulement combiner les propriétés des différents éléments purs, mais elles peuvent surtout donner lieu à des propriétés nouvelles. Le domaine des nanoalliages est apparu au 19ème siècle, bien avant le début des nanotechnologies : le sujet le plus ancien est la variation des propriétés optiques en fonction de la taille de nanoparticules AuAg, sujet qui a été étudié par Michael Faraday en 1857 [169,170].

Récemment, ce domaine s'est étendu à l'étude des alliages d'autres métaux comme le nickel et les métaux nobles (par exemple, AuRe [171,172] ou CoPt [173]), en raison de leurs applications catalytiques. Les nanoalliages doivent être distingués des nanoparticules métalliques cœur-coquille contenant deux ou plusieurs métaux. Cependant, ces deux termes peuvent être parfois confondus dans la littérature. Des simulations réalisées par Tojo *et al.* afin d'étudier les mécanismes de formation des nanoparticules synthétisées dans des microémulsions ont permis de déterminer les principaux mécanismes conduisant à la formation de nanoalliages ou de nanoparticules de cœur-coquille. D'après leurs travaux en utilisant des sels métalliques de $[AuCl_4]^-$ et $[PtCl_6]^{2-}$, une structure cœur-coquille est obtenue lorsque les cinétiques de réduction des deux métaux sont très différentes alors qu'un nanoalliage est obtenu si les deux cinétiques de réduction sont similaires [174].

Alayoglu *et al.* ont synthétisé différents types des nanoparticules du système bimétalliques Ru,Pt : nanoalliages, cœur-coquilles et monoparticules liées (dites bimétalliques), par des méthodes de réduction. Leur but était de tester l'effet catalytique de diverses configurations possibles du systèmes (Pt, Ru) (fig I.9) [175].

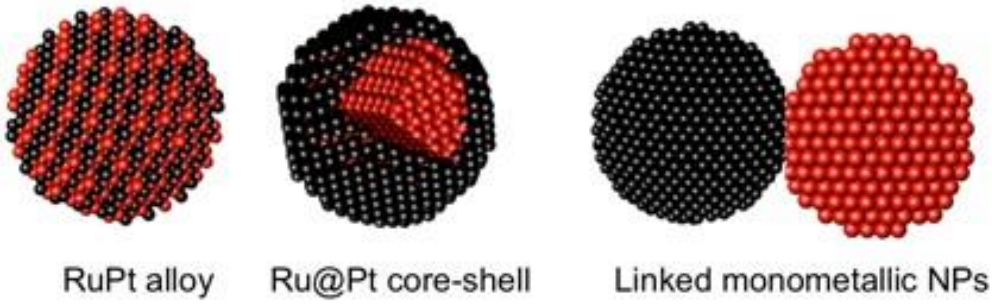


Fig I.9 : représentation graphique de différentes configurations de nanoparticules RuPt [175].

En plus de ces configurations, un intérêt est porté sur la production des nanoparticules de type 'Janus' : ce terme décrit des nanoparticules dont les surfaces des deux hémisphères sont différentes chimiquement. Les nanoparticules de type Janus possèdent un certain nombre de propriétés uniques liées à leur structure asymétrique et/ou à leur fonctionnalisation.

Bien qu'il y ait relativement peu d'études sur les propriétés des nanoparticules de type Janus, leur auto-assemblage contrôlé a été observé à plusieurs reprises, ainsi qu'une forte activité de surface. Les nanoparticules Janus ont été utilisées avec succès pour augmenter la compatibilité entre des phases incompatibles [176]. A. Perro *et al.*, ont proposé différentes techniques de modification de surface pour la synthèse des nanoparticules Janus (Fig I.10) [177].

De même, des nanoparticules d'alliages peuvent être obtenues par des procédés plasma en phase liquide. Récemment, Panuthai *et al*. [178] ont étudié l'alliage cuivre-zinc. Ils ont utilisé les décharges d'arc submergées dans les liquides pour synthétiser des nanoparticules sphériques à partir d'électrodes en laiton avec différentes teneurs en cuivre (90Cu/10Zn et 65Cu/35Zn) dans trois liquides diélectriques différents (éthylène glycol, éthanol et eau déionisée). Ces NPs sont constituées soit de Cu, soit de Cu-Zn ou soit de ZnO sans cuivre ni oxyde de cuivre. La distribution en taille des nanoparticules dépend légèrement du liquide. En effet, les plus petites NPs ont été obtenues dans l'éthylène glycol (5 à 15 nm) et les plus

grandes dans l'eau (20 à 50 nm). En utilisant l'ablation laser, Svrcek *et al.* ont synthétisé des nanocristaux d'alliages SiSn à partir d'une cible silicium-étain amorphe immergée dans l'eau. Le plasma, généré dans le liquide par les impulsions laser, est caractérisé par un confinement spatial avec une pression très élevée (de l'ordre du GPa), ce qui a permis la croissance de ces nanocristaux totalement hors équilibre [92]. En plus des alliages, des nanoparticules bimétalliques peuvent être obtenues par des décharges impulsionnelles en phase liquide. Pootawang *et al.* [179] ont utilisé des décharges impulsionnelles entre des électrodes de Pt et d'Ag dans une solution contenant de l'eau, du chlorure de sodium NaCl et du dodécylsulfonate de sodium. Ils ont ainsi pu synthétiser des particules bimétalliques d'Ag/Pt sous forme de nanocomposites.

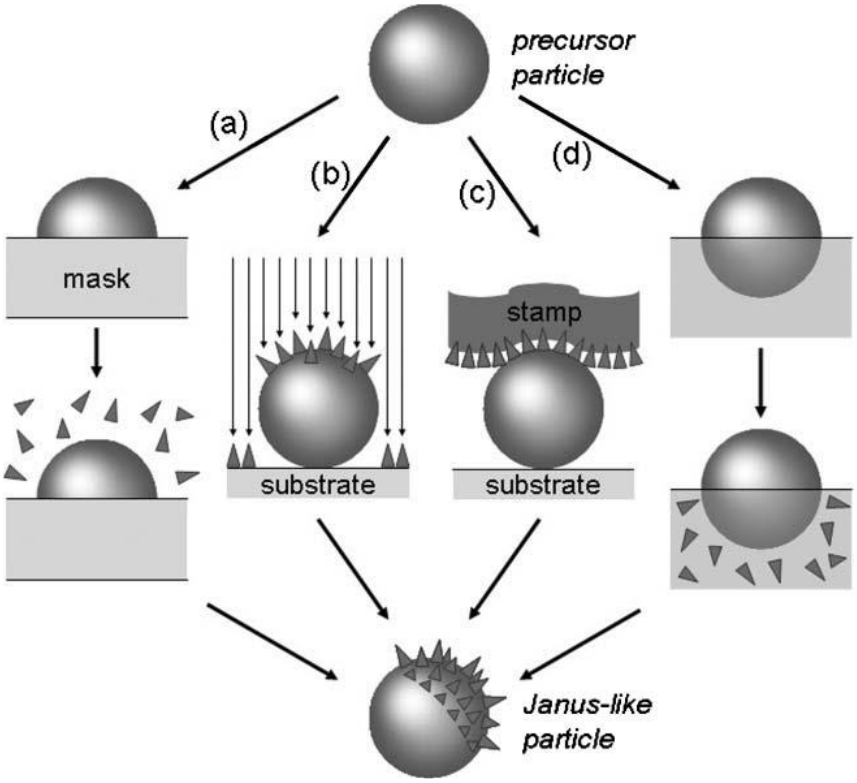


Fig I.10 : Représentation schématique des quatre stratégies permettant de modifier de façon contrôlée la surface des particules : (a) techniques de masquage / démasquage, (b) techniques utilisant des flux ou des champs directionnels réactifs, (c) des techniques d'impression par microcontact et (d) des techniques basées sur des interfaces et des contacts partiels avec un milieu réactif [177].

Les nanoparticules de type cœur-coquille ont aussi été élaborées avec succès par des procédés d'arc dans les liquides. Karahaliou *et al.* [180] ont synthétisé des NPs cœur-coquille de $CuO@Ta_2O_5$ par décharges d'arcs électriques dans l'eau. Entre deux électrodes, l'une en

graphite et l'autre en acier inoxydable (contenant du Cu et du Ta), des décharges ont été créées afin d'obtenir des NPs cœur-coquille de $CuO@Ta_2O_5$. Les mécanismes de cette synthèse restent à clarifier.

Plusieurs techniques existent donc pour la synthèse de nanoparticules d'alliages sous différentes configurations et pour diverses applications. Le choix de l'une ou l'autre dépend non seulement des caractéristiques des nanoparticules souhaitées mais aussi de la simplicité du procédé et de son faible coût. D'après ce qui a été illustré précédemment, il apparaît que les décharges dans les liquides sont les procédés sans doute les plus simples et les moins chers conduisant à la formation de NPs pouvant adopter tout type de morphologie.

I.4. Conclusion

Les plasmas appliqués à la production des nanoparticules offrent des potentialités considérables au niveau industriel. De plus, les plasmas dans les liquides sont un objet d'étude présentant un énorme intérêt pour la compréhension des différents phénomènes physiques dont ils sont le siège. De l'étude de la défaillance des liquides diélectriques dans les transformateurs à hautes tensions à la dépollution de l'eau, une connaissance approfondie du comportement du liquide et du plasma s'avère souvent indispensable.

Au début de ce chapitre, en ce qui concerne la partie plasma, nous avons présenté une brève description des évènements ayant lieu pendant une décharge en phase liquide (l'augmentation de la tension, l'injection des charges et sa dépendance au champ électrique et au type des électrodes utilisées, la propagation du streamer, etc.) ainsi que les différents éléments influençant cette décharge (les caractéristiques électriques, le liquide utilisé et la distance inter-électrode). Les différentes méthodes de création des plasmas dans les liquides ont aussi été abordées et regroupées en trois catégories (décharges entre deux électrodes immergées dans un liquide, décharges entre une électrode et une surface d'électrolyte ou décharges générées par des sources sans électrode). Enfin, un schéma des différents mécanismes, de l'initiation à la production des nanoparticules, a été proposé.

Dans une deuxième partie, nous avons présenté les intérêts que présente l'étude de la production de nanoparticules. A l'échelle nanométrique, il est nécessaire de comprendre les

phénomènes observés pour pouvoir synthétiser des NPs avec des propriétés contrôlables. Les nanoparticules et leur utilisation sous forme de métaux, d'oxydes ou d'alliages se sont révélées d'un intérêt majeur dans différents domaines : le photovoltaïque, la catalyse, etc. En plus de la grande variété des applications possibles, un aperçu général des différents procédés de synthèse en phase gazeuse et en phase liquide a été présenté.

Plusieurs procédés ont été présentés qui permettent la synthèse de nanoparticules. L'accent a été mis sur la synthèse d'alliages pouvant être utilisés dans différentes applications. Le choix de l'un ou l'autre procédé dépend non seulement des propriétés des NPs recherchées mais aussi de la complexité de la synthèse et de son coût.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons plus spécifiquement à la formation de nanoalliages par des décharges électriques dans les liquides en raison de leur intérêt applicatif, mais aussi afin d'essayer de mieux comprendre comment contrôler la formation de tels matériaux aujourd'hui élaborés de façon totalement empirique.

I.5. Références

[1] H. Raether, Entwicklung der Elektronen in den Funkenkanal. *Z. Phys*. **112** (1939) 464 – 489.

[2] M.J. Meek, A theory of spark discharge. *Phys Rev* **57** (1940) 722-728.

[3] A. Nikuradse, Das flussige Dielektikum (*Berlin: Verlag Julius Springer*) (1934).

[4] H. You, Sh. Yang, B. Ding and H. Yang, Synthesis of colloidal metal and metal alloy NPs for electrochimical energy applications. *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 2880-2904.

[5] R. Tobazeon and A Denat- D2430 V2.

[6] I.V Lisitsyn, H. Nomiyama, S. Katsuki and H. Akiyama, Thermal Processes in a Streamer Discharges. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul*. **6**(1999) 351-356.

[7] A. Béroual, M. Zahn, A. Badent, K. Kisi, A. J. Schwabe, H. Yamashita, K. Yamazawa, M. Danikas, W. G. Chadband, Y and Torshin, Propagation and Structure of Streamer in Liquid Dielectrics. *IEEE Electr. Insul. Magazine* **14** (1998) 6-17.

[8] A. Béroual, Electronic and Gaseous Processes in the Prebreakdown Phenomena of Dielectric Liquids. *J. Appl. Phys*. **73** (1993) 4528-4534.

[9] H.M. Jones and E. E Kunhardt, Prebreakdown Currents in Water and Aqueous Solutions and Their Influence on Pulsed Dielectric Breakdown. *J. Appl. Phys.***78** (1995) 3308-3314.

[10] J S Clements, M. Sato and R.H. Davis, Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reactions Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water. *IEEE Trans. Indust. Appl*. **23** (1987) 224.

[11] A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce and W.C. Finney, Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *J. Hazard. Mater*. **41** (1995) 3.

[12] B. Sun, M. Sato and J.S. Clements, Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water. *J. Electrost.* **39** (1997) 189.

[13] B. Sun, M. Sato, A. Harano and J.S. Clements, Non-uniform pulse discharge-induced radical production in distilled water. *J. Electrost*. **43** (1998) 115.

[14] P. Šunka, V. Babický, M. Člupek, P. Lukeš, M. Šimek, J. Schmidt and M. Černák, Generation of chemically active species by electrical discharges in water. *Plasma Sources Sci. Technol*. **8** 1(999) 258.

[15] D.R. Grymonpré, A.K. Sharma, W.C. Finney and B.R. Locke, The role of Fenton's reaction in aqueous phase pulsed streamer corona reactors. *Chem. Eng. J.* **82** (2001) 189.

[16] T. H. Dang, A. Denat, O. Lesaint and G. Teissedre, Degradation of organic molecules by streamer discharges in water: coupled electrical and chemical measurements. *Plasma Sources Sci. Technol.***17** (2008) 024013.

[17] T. Belmonte, A. Hamdan, F. Kosior, C. Noël and G. Henrion, Interaction of discharges with electrode surfaces in dielectric liquids: application to nanoparticle synthesis. *Journal of Physics D: Applied Physics* **47** (2014) 224016.

[18] http://www.surprises.ch/HT/annexes/24.pdf

[19] A.A. Zaky et R. Hawley, Conduction and breakdown in mineral oil. Peter Peregrinus Ltd., 1973.

[20] I. V Lisitsyn, H. Nomiyama, S. Katsuki and H. Akiyama, Thermal Processes in a Streamer Discharges. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul* **6** (1999) 351-356.

[21] I. V Lisitsyn, H. Nomiyama, S. Katsuki and H. Akiyama, Streamer Discharge Reactor for water treatment by pulsed power. *Rev. Sci. Instrum* **70** (1999) 3457-3462.

[22] V M. Bystritskii, T. K. Wood, Y. Yankelevich, S. Chaunan, D. Yee and E Wessel, Pulsed Power for Advanced Waste Water Remedialion. Proc. 11th International Pulsed Power Conference, altimore. *IEEE Catalog* **97** (1997) 79- 84.

[23] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou and G. A. J. Amaratunga, Nanotechnology: Synthesis of carbon 'onions' in water. *Nature* **414** (2001) 506-507.

[24] A. Vogel and S. Busch, Shock wave emission and cavitation bubble generation by picosecond and nanosecond optical breakdown in water. *The Journal of the Acoustical Society of America* **100** (1996) 148.

[25] D. Felipe Gaitan and Lawrence A. Crum, Sonoluminescence from single bubbles. *The Journal of the Acoustical Society of America* **87** (1990) S141.

[26] D.F. Gaitan et L.A. Crum, Sonoluminescence from single bubbles. *J. Acoust. Soc. Am.* **87** (1990) S141.

[27] D.K. Chung, H.S. Shin, M.S. Park, B. H. Kim and C.N. Chu, Recent researches in micro electrical machining. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* **12[2]** (2011) 371-380.

[28] A. Hamdan, F. Kosior, C. Noel, G. Henrion, J.-N. Audinot, T. Gries and T. Belmonte, Plasma-surface interaction in heptane. *J. Appl. Phys.* **113** (2013a) 213303.

[29] S. H. Yeo, W. Kurnia and P. C. Tan, Electro-thermal modelling of anode and cathode in micro-EDM. *J. Phys. D: Appl. Phys*. **40** (2007) 2513 – 2521

[30] S. Das, M. Klotz, and F. Klocke, EDM simulation: finite element-based calculation of deformation, microstructure and residual stress. *Journal of Materials Processing Technology* **142** (2003) 434 – 451.

[31] F. Heiman, P. Sibillot and R. Coelho, New observations of pre-breakdown events in n-hexane in a point-plane configuration. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **9** (1976) 95 – 106.

[32] A. Anders, The evolution of ion charge states in cathodic vacuum arc plasmas: a review. *Plasmas Sources Sci. Technol.***21** (2012) 035014.

[33] H. Zeng, X-W. Du, S.C. Singh, S.A. Kulinich, S. Yang, J. He and W. Cai, Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review. *Adv Funct Mater* **22** (2012)1333–1353.

[34] P.M. Raj, S. Sarkar, S. Chakraborty, G. Phanikumar, P. Dutta and K. Chattopadhyay, Modelling of transport phenomena in laser surface alloying with distributed species mass source. *Int J Heat Fluid Flow* **23** (2002) 298.

[35] W. Zhang, G.G. Roy, J.W. Elmer and T. DebRoy, Modelling of heat transfer and fluid flow during gas tungsten arc spot welding of low carbon steel. *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 3022.

[36] A. Starikovskiy, Y. Yang, Y.I. Cho and A. Fridman, Non-equilibrium plasma in liquid water: dynamics of generation and quenching. *Plasma Sources Sci Technol*. **20** (2011) 024003.

[37] M.N. Shneider, M. Pekker and A. Fridman, Theoretical study of the initial stage of sub-nanosecond pulsed breakdown in liquid dielectrics. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul* **19** (2012) 1579.

[38] M. Nantel, G. Ma, S. Gu, C. Y. Côté, J. Itatani, and D. Umstadter, Pressure Ionization and Line Merging in Strongly Coupled Plasmas Produced by 100-fs Laser Pulses. *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 4442.

[39] N. Sano, Low-cost synthesis of single-walled carbon nanohorns using the arc in water method with gas injection. *J. Phys. D: Appl. Phys*.**37** (2004) L17.

[40] K.R. Virwani, A.P. Malshe and K.P. Rajurkar, Understanding Sub-20 nm Breakdown Behavior of Liquid Dielectrics. *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 017601.

[41] M.P. Jahan, K.R. Virwani, K.P. Rajurkar and A.P. Malshe, A comparative study of the dry and wet nano-scale electro-machining. *Procedia CIRP* **6** (2013) 626–631.

[42] W. Chen, O. Maurel, T. Reess, A.S. De Ferron, C. La Borderie, G. Pijaudier-Cabot, F. Rey-Bethbeder and A. Jacques, Experimental study on an alternative oil stimulation technique for tight gas reservoirs based on dynamic shock waves generated by Pulsed Arc Electrohydraulic Discharges. *J. of Petr. Sci. and Eng.* **88–89** (2012) 67–74.

[43] O. Maurel, T. Reess, M. Matallah, A. De Ferron, W. Chen, C. La Borderie, G. Pijaudier-Cabot, A. Jacques and F. Rey-Bethbeder, Electrohydraulic shock wave generation as a means to increase intrinsic permeability of mortar. *Cement Concr. Res*. **40** (2010) 1631.

[44] F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwiec, G. Henrion, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola and J. Beauvir, Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process. *Surf. Coat. Technol*.**201** (2007) 8677.

[45] C.H. Flurscheim, Power Circuit Breaker Theory and Design (London: Peter Peregrinus) 1985.

[46] N. Bonifaci, A. Denat et V. Atrazhev, Ionization phenomenon in high-density gaseous and liquid argon in corona discharge experiments, *J. Phys. D: Appl.Phys.* **30** (1997) 2717.

[47] J.A. McGeough, Advanced Methods of Machining. *1st ed. Chapman and Hall, USA* (1988) ISBN 0-412-31970-5.

[48] H.K. Kansal, S. Singh and P. Kumar, Parametric optimization of powder mixed electrical discharge machining by response surface methodology. *J. Mater. Process. Technol.* **169** (2005) 427-436.

[49] S. Kumar, R. Singh, T.P. Singh and B.L. Sethi, Surface modification by electrical discharge machining: a review. *J. Mater. Process. Technol*. **209** (2009)3675-3687.

[50] A. Okada, J.A. McGeough, D. MacMillan and B. Flynn, Machining characteristics of EDM by radio-frequency plasma, *CIRP Ann.- MAnuf. Technol.* **55** (2006) 167-170.

[51] J. Kozak, K.P. Rajurkar and N. Chandarana, Machining of low electrical conductive materials by wire electrical discharge machining (WEDM). *J. Mater. Process. Technol.* **149** (2004) 266-271

[52] T. Scütte, The influence of the molecular packing on electrical breakdown strength of liquids, *Proc. Nordic Insulation Symp. (Vaasa, Finland)* (1994) 147-160.

[53] Y. Nakao, T. Yamazaki, K. Miyagi, Y. Sakai and H. Tagashira, The effect of molecular structure on prebreakdown phenomena in dielectric liquids under a nonuniform field. *Electr. Eng. Japan* **139** (2002) 1-8.

[54] W.G. Chadband, Electrical breakdown-from liquid to amorphous solid, *J. Phys. D: Appl. Phys* **24** (1991) 56-64.

[55] P.K. Waston, W.G. Chadband and M. Sadeghzadeh-Araghi, The role of electrostatic and hydrodynamic forces in the negative-point breakdown of liquid dielectrics, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **26(4)** (1991) 543-550.

[56] F.M.J. McCluskey and A. Denat, Bubble Formation in Synthetic Insulating Liquids in a Pulsed Divergent Electric Field. *IEEE Trans. Dielectr. ELectr. Insul.* **1** (1994) 672-679.

[57] J. Nieto-Salazar, O. Lesaint, A. Denat A and A. Robledo-Martinez, *Proc. Int. Symp. on High Voltage Engineering (Delft, The Netherlands)* (2003) 1.

[58] M.S. Naidu and V. Kamaraju*, High Voltage Engineering (New Delhi: Tata McGraw-Hill)* (2009) 75.

[59] P. Gournay and O. Lesaint, On the gaseous nature of positive filamentary streamers in hydrocarbon liquids. II: Propagation, growth and collapse of gaseous filaments in pentane. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** (1994) 2117-2127.

[60] J. Qian, R.P. Joshi, J. Kolb, K.H. Schoenbach, J. Dickens, A. Neuber, H. Krompholz, E. Schamiloglu and J. Gaudet, Microbubble-based model analysis of liquid breakdown initiation by a submicrosecond pulse. *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 113304.

[61] J. Qian, R.P. Joshi, E. Schamiloglu, J. Gaudet, J.R. Woodworth and J. Lehr, Analysis of polarity effects in the electrical breakdown of liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys*.**39** (2006) 359.

[62] T.J. Lewis, A new model for the primary process of electrical breakdown in liquids. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **5** (1998) 306

[63] R Tobazeon, Prebreakdown phenomena in dielectric liquids. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **1** (1994) 1132.

[64] F. Jomni, F. Aitken and A. Denat, Dynamics of microscopic bubbles generated by a corona discharge in insulating liquids: influence of pressure. *J. Electrostat*. **47** (1999) 49.

[65] E.N. Da C. Andrade and C. Dodd, The effect of an electric field on the viscosity of liquids. *Proc. R. Soc. Lond. A* **204** (1951) 449.

[66] The Liquid State and Its Electrical Properties- R. E. Hebner, Measurement of electrical breakdown in liquids. *Plenum Press* (1987) 519–537.

[67] V.Y. Ushakov, V.F. Klimkin and Korobeynikov, Impulse Breakdown of liquids Power Systems. S*pringer* (2007).

[68] O. Lesaint, Prebreakdown phenomena in liquids: propagation 'modes'and basic physical properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** (2016) 144001.

[69] W. G. Graham, K. R. Stalder, Plasmas in liquids and some of their applications in nanoscience. *Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing* **44 [17]** (2011) 174037.

[70] P. Bruggeman and C. Leys, Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *J. Phys. D: Apply. Phys.* **42** (2009) 053001.

[71] J. F. Kolb, R. P. Joshi, S. Xiao and K. H. Schoenbach, Streamers in water and other dielectric liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys*.**41** (2008) 234007.

[72] A. Hamdan, C. Noel, F. Kosior, G. Henrion and T. Belmonte, Dynamics of bubbles created by plasma in heptane for micro-gap conditions. J. Acoust. Soc. Am. **134** (2013b) 991.

[73] M.E. El-Shall and A.S. Edelstein, Formation of clusters and nanoparticles from a supersaturated vapor and selected properties *Nanomaterials : synthesis, properties and applications. Institute of physics Publishing, Bristol, U.K*. (1996) 13-54.

[74] F. E. Kruis, H. Fissan and A. Peled, Synthesis of nanoparticles in the gaz phase for electronic, optical and magnetic applications. *J. Aerosol Sci.* **29** (1998) 511-535.

[75] A.N. Goldstein, C.M. Echer and A.P. Alivisatos, Meting in semiconductor nanocrystals. *Science* **256** (1992) 1425-1427.

[76] X.Y. Qin, B.M. Wu, Y.L. Du, L.D Zhang and H.X. Tang, An experimental study of thermal diffusivity of nanocrystalline Ag *Nanostruct. Materials* **7** (1996) 383-391.

[77] H.W. Sarkas, S.T. Arnold, J.H. Hendricks, L.H. Kidder, C.A. Jones and K.H. Bowen, An investigation of catalytic activity in mixed metal oxide nanophase materials. *Z. Phys.D* **26** (1993) 46-50.

[78] P.R. Couchman and W.A. Jesser, Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals. *Nature* **269** (1977) 481-483.

[79] B. Hvolbæk, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, H. Falsig, C. H. Christensen, and J. K. Nørskov, Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nanotoday* **2[4]** (2007) 14-18.

[80] H.S. Choi, S. J. Kim, H. W. Choi, C.-E. Park, Y. J. Gao, Y. Hang, S.-Y. Jeong, J.-P. Kim, J.-S. Bae, C.-R. Cho, Enhanced cycle stability of silicon nanoparticles coated with nitrogen-

doped carbon layer for lithium-ion battery anode. *Current Applied Physics* **17** (2017) 1087-1093.

[81] J. Sourice, A. Quinsac, Y. Leconte, O. Sublemontier, W. Orcher, C. Haon, A. Bordes, E.D. Vito, A. Boulineau, S.J.S. Larbi, N.H. Boime, C. Reynaud, One-Step synthesis of Si@C nanoparticles by laser pyrolysis: high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 6637-6644.

[82] A. Kohandehghan, K. Cui, M. Kupsta, E. Memarzadeh, P. Kalisvaart, D. Mitlin, Nanometer-scale Sn coatings improve the performance of silicon nanowire LIB anodes, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 11261–11279.

[83] S. Ossicini, M. Amato, R. Guerra, M. Palummo, and O. Pulci, Silicon and Germanium Nanostructures for Photovoltaic Applications: Ab-Initio Results. *Nanoscale Res Lett*. **5[10]** (2010) 1637–1649.

[84] L. Hu and G. Chen, Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications. *Nanolett*. **7[11]** (2007) 3249-3252.

[85] K.R. Catchpole and A. Polman, Plasmonic solar cells, *Opt. Express* **16** (2008) 21793-21800.

[86] R. Watanabe and K. Miyano, Metal nanoparticles in a photovoltaic cell: Effect of metallic loss, *AIP ADVANCES* **1** (2011) 042154.

[87] H.W. Kang, J. Leem, S.Y. Yoon and H.J. Sung, Continuous synthesis of zinc oxide nanoparticles in a microfluidic system for photovoltaic application. *Nanoscale* **6[5]** (2014) 2840-6.

[88] P. Sutradhar and M. Saha, Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using tomato *(Lycopersicon esculentum)* extract and its photovoltaic application. *Journal of Experimental Nanoscience* **11[5]** (2016)314-327.

[89] T. Gershon, Metal oxide applications in organic-based photovoltaics. *Materials Science and Technology* **27[2]** (2011) 1357-1371.

[90] M. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson and A. J. Nozik, Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals. *Nano Lett.* **7** (2007) 2506-2512.

[91] A. J. Nozik, Multiple exciton in semiconductor quantum dots. *Chem. Phys. Lett.* **457** (2008) 3-11.

[92] V. Švrček, D. Mariotti, R.A. Blackley, W. Zhou, T. Nagai, K. Matsubara, M. Kondo, Semiconducting quantum confined silicon–tin alloyed nanocrystals prepared by ns pulsed laser ablation in water*, Nanoscale* **5** (2013) 6725–6730.

[93] L. Wang, Y. Kang, Y. Wang, B. Zhu, S. Zhang, W. Huang and S. Wang, CuO nanoparticle decorated ZnO nanorod sensor for low-temperature H_2S detection. *Mater. Sci. Engin. C* **32** (2012) 2079–2085.

[94] S. J. Kim, C. W. Na, I. S. Hwang and J. H. Lee, One-pot hydrothermal synthesis of CuO–ZnO composite hollow spheres for selective H_2S detection. *Sens. Actuators B: Chem.* **168** (2012) 83–89.

[95] Q. Qi, T. Zhang, Y. Zeng and H. Yang, Humidity sensing properties of KCl doped Cu–Zn/CuO–ZnO nanoparticles. *Sens. Actuators B: Chem.* **137** (2009) 21–26.

[96] M.S. Garza, B.I. Kharisov, J.M. Barbarin, Optimization of the synthesis of methyl iodide using sponge iron. *Ind. Eng. Chem. Res*. **40(24)** (2001) 5675-5679.

[97] J. Arenas-Alatorre, A. Goméz-Cortés, M. Avalos-Borja and G.Diaz, Surface Properties of Ni-Pt/SiO_2 Catalysts for N_2O Decomposition and Reduction by H_2. *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 2371-2376.

[98] C. Chu and Z. Su, Facile synthesis of AuPt alloy nanoparticles in polyelectrolyte multilayers with enhanced catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. *Langmuir* **30[50]** (2014) 15345-15350.

[99] T. Fujitani and J. Nakamura, The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts. *Catalysis Letters* **56** (1998) 119–124.

[100] T. Dang-Bao, D. Pla, I. Favier and M. Gómez, Bimetallic Nanoparticles in Alternative Solvents for Catalytic Purposes. *Catalysts* **7** (2017) 207.

[101] R. Ladera, F. J.Pérez-Alonso, J. M. González-Carballo, M. Ojeda, S. Rojas and J. L. G.Fierro, Catalytic valorization of CO_2 *via* methanol synthesis with Ga-promoted Cu–ZnO–ZrO_2 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **142–143** (2013) 241–248.

[102] F. Le Peltiera, P. Chaumettea, J. Sausseyb, M. M. Bettaharb, J. C. Lavalleyb, In situ FT-IR and kinetic study of methanol synthesis from CO_2/H_2 over $ZnAl_2O_4$ and Cu–$ZnAl_2O_4$ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **132** (1998) 91–100.

[103] A. Zychma, R. Wansing, V. Schott, U. Köhler, C. Wöll, M. Muhler and A. Birkner, Elucidating elementary processes at Cu/ZnO interfaces: A microscopical approach. *Phys. Status Solidi B* **250[6]** (2013) 1071-1080.

[104] N. Topsøe and H. Topsøe. On the Nature of Surface Structural Changes in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts. *Top. Catal.* **8** (1999) 267−270.

[105] J. Wang, J. Liu, X. Guo, L. Yan, S. F. Lincoln, The formation and catalytic activity of silver nanoparticles in aqueous polyacrylate solutions. *Front. Chem. Sci. Eng*. **10** (2016) 432.

[106] M. Taner, N. Sayar, I.G. Yulug and S. Suzer, Synthesis, characterization and antibacterial investigation of silver–copper nanoalloys. *Journal of Materials Chemistry* **21[35]** (2011) 13150–13154.

[107] M. Valodkar, S. Modi, A. Pal and S Thakore, Synthesis and anti-bacterial activity of Cu, Ag and Cu–Ag alloy nanoparticles: a green approach. *Materials Research Bulletin*, **46[3]** (2011) 384–389.

[108] N. R. Kim, K. Shin, I Jung, M. Shim and H.M. Lee, Ag–Cu bimetallic nanoparticles with enhanced resistance to oxidation: a combined experimental and theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry C* **118[45]** (2014) 26324–26331.

[109] S. Chowdhury, V.R. Bhethanabotla and R. Sen, Silver-copper alloy nanoparticles for metal enhanced luminescence. *Applied Physics Letters* **95[13]** (2009) 131115.

[110] J. Feng, L. Huang, L. Ludvigsson, M.E. Messing, A. Maisser, G. Biskos and A. Schmidt-Ott. General Approach to the Evolution of Singlet Nanoparticles from a Rapidly Quenched Point Source. *J. Phys. Chem. C* **120[1]** (2016) 621–630.

[111] C. Chazelas, J.F. Coudert, J. Jarrige, P. Fauchai. Synthesis of ultra fine particles by plasma transferred arc: Influence of anode material on particle properties. *Journal of the European Ceramic Society* **26** (2006) 3499–350.

[112] Tekna Plasmas Systems Inc. 2007.

[113] D Mariotti and R. M. Sankaran, Microplasmas for nanomaterials synthesis. *J. Phys. D: Appl. Phys*. **43** (2010) 323001.

[114] Y. Shimizu, T. Sasaki, T. Ito, K. Terashima and N. Koshizaki, Fabrication of spherical carbon via UHF inductively coupled microplasma CVD. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) 2940.

[115] B.A. Cruden, A.M. Cassell, Q. Ye, M. Meyyappan, Reactor design considerations in the hot filament/direct current plasma synthesis of carbon nanofibers. *J Appl Phys* **94** (2003)4070–4078.

[116] G. Cota-Sanchez, G. Soucy, A. Huczko, H. Lange, Induction plasma synthesis of fullerenes and nanotubes using carbon black-nickel particles. *Carbon* **43** (2005) 3153–3166.

[117] J.V. Marzik, R.J. Suplinskas, R.H.T. Wilke, P.C. Canfield, D.K. Finnemore, M. Rindfleisch, J. Margolies, S.T. Hannahs, Plasma synthesized doped B powders for MgB_2 superconductors. *Physica C* **423** (2005) 83–88.

[118] L. Tong, R.G. Reddy, Synthesis of titanium carbide nano-powders by thermal plasma. *Scripta Materialia* **52** (2005) 1253–1258.

[119] Y. Wang, Y. Qin, G. Li, Z. Cui, Z. Zhang, One-step synthesis and optical properties of blue titanium suboxide nanoparticles. *J Cryst Growth* **282** (2005) 402–406.

[120] T.S. Ko, S. Yang, H.C. Hsu, C. P. Chu, H. F. Lin, S.C. Liao, T.C. Lu, H.C. Kuo, W.F. Hsieh, S.C. Wang, ZnO nanopowders fabricated by dc thermal plasma synthesis. *Mater Sci Eng B* **134** (2006) 54–58.

[121] J. Grabis, A. Kuzjukevics, D. Rasmane, M. Mogensen, S.J. Linderoth, Preparation of nanocrystalline YSZ powders by the plasma technique. *J Mater Sci* **33** (1998) 723–728.

[122] J. Mohai, I. Szepvölgyi, M. Bertot, J. Mohai, T. Gubicza, T. Ungar, Thermal plasma synthesis of zinc ferrite nanopowders. *Solid State Ion* **141–142** (2001) 163–168.

[123] S. Son, R. Swaminathan, M.E.J. McHenry, Structure and magnetic properties of RF thermal plasma synthesized Mn and Mn–Zn ferrite nanoparticles. *Appl Phys* **93** (2003) 7495–7497.

[124] J. Szépvölgyi, I. Mohail, J. Gubicza, I. Sáray, RF plasma synthesis of ferrite nanopowders from metallurgical wastes. *Key Eng Mater* **264–268** (2004) 2359–2362.

[125] I. A. Castillo, R.J. Munz, Inductively coupled plasma synthesis of CeO_2-based powders from liquid solutions for SOFC electrolytes. *Plasma Chem Plasma Process* **25** (2005) 87–107.

[126] I. Matsui, Preparation of magnetic nanoparticles by pulsed plasma chemical vapor synthesis. *J Nanopart Res* **8** (2006) 429–443.

[127] R.J. Buss, Rf-plasma synthesis of nanosize silicon carbide and nitride. (1997) SAND97–0039.

[128] U. Kortshagen, U. Bhandarkar, Modeling of particulate coagulation in low pressure plasmas. *Phys Rev E* **60** (1999) 887–898.

[129] H. Anderson, T. Kodas, D.T. Smith, Vapor phase processing of powders: plasma synthesis and aerosol decomposition. *Ceram Bull* **68** (1989) 996–1000.

[130] D. Vollath, K.E. Sickafus, Synthesis of nanosized ceramic powders by microwave plasma reactions. *Nanostruct Mater* **1** (1992a) 427–437.

[131] D. Vollath, D.V. Szabó, Synthesis of nanopowders by the microwave plasma process—basic considerations and perspectives for scaling-up. *In: Choy KL (ed) Innovative processing of films and nanocrystalline powders. Imperial College Press*, London (2002).

[132] D. Vollath, D.V. Szabó, The microwave plasma process—a versatile process to synthesize nanoparticulate materials. *J Nanopart Res* **8** (2006) 417–418.

[133] D. Vollath, K.E. Sickafus, Synthesis of nanosized ceramic nitride powders by micro-wave supported plasma reactions. *Nanostruct Mater* **2** (1993) 451–456.

[134] M. Shimada, Y. Azuma, Y. Okuyama, Y. Hayashi, E. Tanabe, Plasma synthesis of light emitting gallium nitride nanoparticles using a novel microwave-resonant cavity. *Jpn J Appl Phys* **45** (2006) 328–332.

[135] J.R. Brenner, J.B.L. Harkness, M.B. Knickelbein, G.K. Krumdick, C.L. Marshall, Microwave plasma synthesis of carbon-supported ultrafine metal particles. *Nanostruct Mater* **8** (1997) 1–17.

[136] R. Kalyanaraman, S. Yoo, M.S. Krupshankara, T.S. Sudarshan, R.J. Dowding, Synthesis and consolidation of iron nanopowders. Nanostruct Mater 10 (1998) 1379–1392.

[137] V.N. Troitskiy, I.A. Domashnev, E.N. Kurkin, O.M. Grebtsova, V.I. Berestenko, I.L. Balikhin, S.V. Gurov, Synthesis and characteristics of ultra-fine superconducting powders in the Nb–N, Nb–N–C, Nb–Ti–N–C systems. *J Nanopart Res* **5** (2003) 521–528.

[138] J.L.H. Chau, M.K. Hsu, C.C. Hsie, C.C. Kao, Microwave plasma synthesis of silver nanopowders. *Mater Lett* **59** (2005) 905–908.

[139] C.L.H. Chau, M.K. Hsu, C.C. Kao, Microwave plasma synthesis of Co and SiC-coated Co nanopowders. *Mater Lett* **60** (2006) 947–951.

[140] J.-P.Borra, N.Jidenko, J.Hou, A.Weber. Vaporization of bulk metals into single-digit nanoparticles by non-thermal plasma filaments in atmospheric pressure dielectric barrier discharges. *Journal of Aerosol Science* **79** (2015) 109–125.

[141] J.P Borra, Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges: powders production, coatings and filtration. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 19–54.

[142] S.E. Pratsinis, Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Prog Energy Combust Sci* **24** (1998) 197–219.

[143] H. Kammler, Synthesis of oxide nanoparticles with closely controlled characteristics. PhD thesis (2002) ETH Zürich #14622.

[144] D. Vollath, Plasma synthesis of nanopowders. *J Nanopart Res* **10** (2008) 39–57.

[145] J. C. Zhang, B. Meyler, A. Vardi, G. Bahir, and J. Salzman, Stranski–Krastanov growth of GaN quantum dots on AlN template by metalorganic chemical vapor deposition. *J. of Appl. Phys.* **104** (2008) 044307.

[146] D. Simeonov, E. Feltin, J.-F. Carlin, R. Butté, M. Ilegems, and N. Grandjean, Stranski-Krastanov GaN⁄AlN quantum dots grown by metal organic vapor phase epitaxy. *J. of Appl Phys* **99** (2006) 083509.

[147] Y. Wang, J. Ghanbaja, S. Bruyère, F. Soldera, D. Horwat, F. Mücklich and J. F. Pierson, Room temperature self-assembled growth of vertically aligned columnar copper oxide nanocomposite thin films on unmatched substrates. *Scientific REPORTS* **7** (2017) 11122

[148] N. Tokuda, Homoepitaxial Diamond Growth by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Novel Aspects of Diamond, Topics in Applied Physics* **121** (2015) 1-29.

[149] S. Gottlieb, N. Wöhrl, S. Schulz, V. Buck, Simultaneous synthesis of nanodiamonds and graphene via plasma enhanced chemical vapor deposition (MW PE-CVD) on copper. *Springerplus* **5** (2016) 568.

[150] H.G. Kim, H. Lee, S.J. Kim, D.H. Kim, J.S. Kim, S.Y. Kang and S.C. Jung, Synthesis of manganese nanoparticles in the liquid phase plasma. *J Nanosci Nanotechnol.* **13[9]** (2013) 6103-8.

[151] J. Gubkin, Electrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung. *Ann. Phys*.**32** (1887) 114.

[152] A. R. Denaro and A. Hickling, Glow-Discharge Electrolysis in Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc*.**105** (1958) 265.

[153] A. Hickling and M.D. Ingram, Glow-discharge electrolysis. *J. Electroanal. Chem*. **8** (1964) 65.

[154] K. Harada and T. Iwasaki, Syntheses of amino acids from aliphatic carboxylic acid by glow discharge electrolysis. *Nature* **250** (1974) 426.

[155] K. Harada and S. Suzuki, Formation of amino acids from elemental carbon by contact glow discharge electrolysis. *Nature* **266** (1977) 275.

[156] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou and G. A. J. Amaratunga, Nanotechnology: Synthesis of carbon 'onions' in water. *Nature* **414** (2001) 506.

[157] K. Baba, T. Kaneko and R. Hatakeyama, Ion irradiation effects on ionic liquids interfaced with rf discharge plasmas. *Appl. Phys. Lett*. **90** (2007) 201501.

[158] I. G. Koo, M. S. Lee, J.H. Shim, J. H. Ahn and W. M. Lee, Platinum nanoparticles prepared by a plasma-chemical reduction method. *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 4125.

[159] K. Furuya, Y. Hirowatari, T. Ishioka and A. Harata, Protective Agent-free Preparation of Gold Nanoplates and Nanorods in Aqueous $HAuCl_4$ Solutions Using Gas–Liquid Interface Discharge. *Chem. Lett.* **36** (2007) 1088.

[160] H. Furusho, K. Kitano, S. Hamaguchi and Y. Nagasaki, Preparation of Stable Water-Dispersible PEGylated Gold Nanoparticles Assisted by Nonequilibrium Atmospheric-Pressure Plasma Jets. *Chem. Mater.* **21** (2009) 3526.

[161] J. Hieda, N. Saito and O. Takai, Exotic shapes of gold nanoparticles synthesized using plasma in aqueous solution. *J. Vac. Sci. Technol. A* **26** (2008) 854.

[162] D. Bera, G. Johnston, H. Heinrich and S. Seal, A parametric study on the synthesis of carbon nanotubes through arc-discharge in water. *Nanotechnology* **17** (2006) 1722

[163] N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K. B. K. Teo and G.A. J. Amaratunga, Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. *J. Appl. Phys*. **92** (2002) 2783

[164] N. Sano, Low-cost synthesis of single-walled carbon nanohorns using the arc in water method with gas injection. *J. Phys. D: Appl. Phys*. **37** (2004) L17.

[165] M. Ishigamiab, J. Cumingsab, A. Zettlab and S. Chenc, A simple method for the continuous production of carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* **319** (2000) 457-459.

[166] N. I. Kuskova, A. D. Rud', V. Yu Baklar' and L. I. Ivashchuk, Physical aspects of the formation of various allotropic modifications of nanocarbon during electric explosion. *Tech. Phys*. **55** (2010) 1288.

[167] N. I. Kuskova, A. D. Rud', V.N. Uvarov, L.I. Ivashchuk, A.E. Perekos, L. Z. Boguslavskii and V. I. Oreshkin, Electroexplosive methods of synthesis of carbon nanomaterials. *Metallofiz. Noveish. Tekhnol*. **30** (2008) 833.

[168] T. Charinpanitkul, K. Kanjanaprapakul, N. Leelaviwat, N. Kurukitkoson and K.-S. Kim, Effect of arc current on characteristics of nanocarbons prepared by cryogenic arc discharge method. *J. Indust. Eng. Chem*. **16** (2010) 912.

[169] Michael Faraday, The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Phil. Trans. R. Soc. Lond*. **147** (1857) 145-181.

[170] J. Wilcoxon, Optical Absorption Properties of Dispersed Gold and Silver Alloy Nanoparticles. *J. Phys. Chem*. **113(9)** (2009) 2647-2656.

[171] Z. Jiang, J. Zhang, G. Wen, A. Liang, Q. Liu, C. Kang X. He, Aptamer-modified AuRe nanoalloy probe for trace Hg^{2+} using resonance scattering as detection technique. *Chin. J. Chem*. **28(7)** (2010) 1159-1164.

[172] A. Liang, J. Li, C. Jiang, Z. Jiang, Highly selective resonance scattering detection of trace thrombin using aptamer-modified AuRe nanoprobe. *Bioprocess and Biosystems Engineering* **33** (2010) 1087-1094.

[173] A. Demotrere, R. Losno, C. Petit, J.-P. Quisefit, Composition study of CoPt bimetallic nanocrystals of 2 nm. *Anal. Bioanal. Chem*. **397(4)** (2010) 1485-1491.

[174] C. Tojo, D. Buceta and M. A. López-Quintela, Bimetallic nanoparticles synthesized in microemulsions: A computer simulation study on relationship between kinetics and metal segregation. *Journal of Colloid and Interface Science* **510** (2018) 152–161.

[175] S. Alayoglu, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis and B. Eichhorn, Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature Materials* **7** (2008) 333.

[176] M. Lattuada, T.A. Hatton, Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles. *Nano Today* **6** (2011) 286.

[177] A. Perro, S. Reculusa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami and E. Duguet, Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 3745.

[178] N. Panuthai, R. Savanglaa, P. Praserthdam, and S. Kheawhom, Characterization of copper–zinc nanoparticles synthesized via submerged arc discharge with successive reduction process. *Jap. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 05HA11.

[179] P. Pootawang, N. Saito, O. Takai, and S.-Y. Lee, Synthesis and characteristics of Ag/Pt bimetallic nanocomposites by arc-discharge solution plasma processing. *Nanotechnol.* **23** (2012) 395602.

[180] P. K. Karahaliou, P. Svarnas, S. N. Georga, N. I. Xanthopoulos, D. Delaportas, C. A. Krontiras, I. Alexandrou, CuO/Ta_2O_5 core/shell nanoparticles synthesized in immersed arc-discharge: production conditions and dielectric response. *J. Nanopart. Res.* **14** (2012) 1297.

Chapitre II : Dispositif expérimental et outils de caractérisation.

Table des figures

Fig II.1 : Dispositif expérimental utilisé dans le cas de la synthèse de nanoparticules de type Si-Sn. 70

Fig II.2 : Effet de la résistance de ballast sur la forme de l'impulsion de haute tension. 72

Fig II.3 : Impulsion mesurée sur l'électrode reliée à la haute tension : Deux essais identiques sont présentés permettant d'apprécier la reproductibilité des mesures 73

Fig II.4 : Courant mesuré entre l'électrode relié à la masse et la masse : Deux essais identiques sont présentés permettant d'apprécier la reproductibilité des mesures 73

Fig II.5 :Schéma représentatif de la géométrie Bragg-Brentano. 75

Fig II.6 :Vue détaillée du diffractomètre D8 Advance molybdène. 76

Fig II.7 : Vue générale du microscope en transmission de haute résolution ARM200F. 78

Fig II.8 : Différentes parties constituant le monochromateur (Jobin-Yvon TRIAX 550) [9]. 79

Fig II.9 : Signaux électriques. 81

<u>Chapitre II :</u> Dispositif expérimental et outils de caractérisation.

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de nanoparticules. Ensuite, nous parlerons brièvement des différentes méthodes adoptées pour la caractérisation du plasma et pour la caractérisation des nanoparticules synthétisées.

II.1. Dispositif expérimental

La synthèse de nanoparticules (NPs) par décharges spark dans des liquides diélectriques est un procédé efficace pour la production de nanostructures en grandes quantités et à faible coût [1]. Le dispositif expérimental utilisé dans cette thèse est représenté fig II.1. Par comparaison avec d'autres techniques de production de nanoparticules [2-6], ce dispositif est de conception simple et présente l'avantage de ne pas nécessiter de groupe de pompage ou de laser onéreux. De plus, la synthèse en phase liquide permet de diminuer les risques liés à la production des NPs et leur diffusion dans l'air ambiant (risque sanitaire).

Brièvement, un générateur de haute tension continue alimente un commutateur de haute tension rapide, piloté par un générateur de signaux à basse fréquence. Cet ensemble permet d'appliquer une impulsion de haute tension, dont on peut faire varier la fréquence, l'amplitude et la largeur d'impulsion, sur une électrode donnée, la seconde étant toujours reliée à la masse.

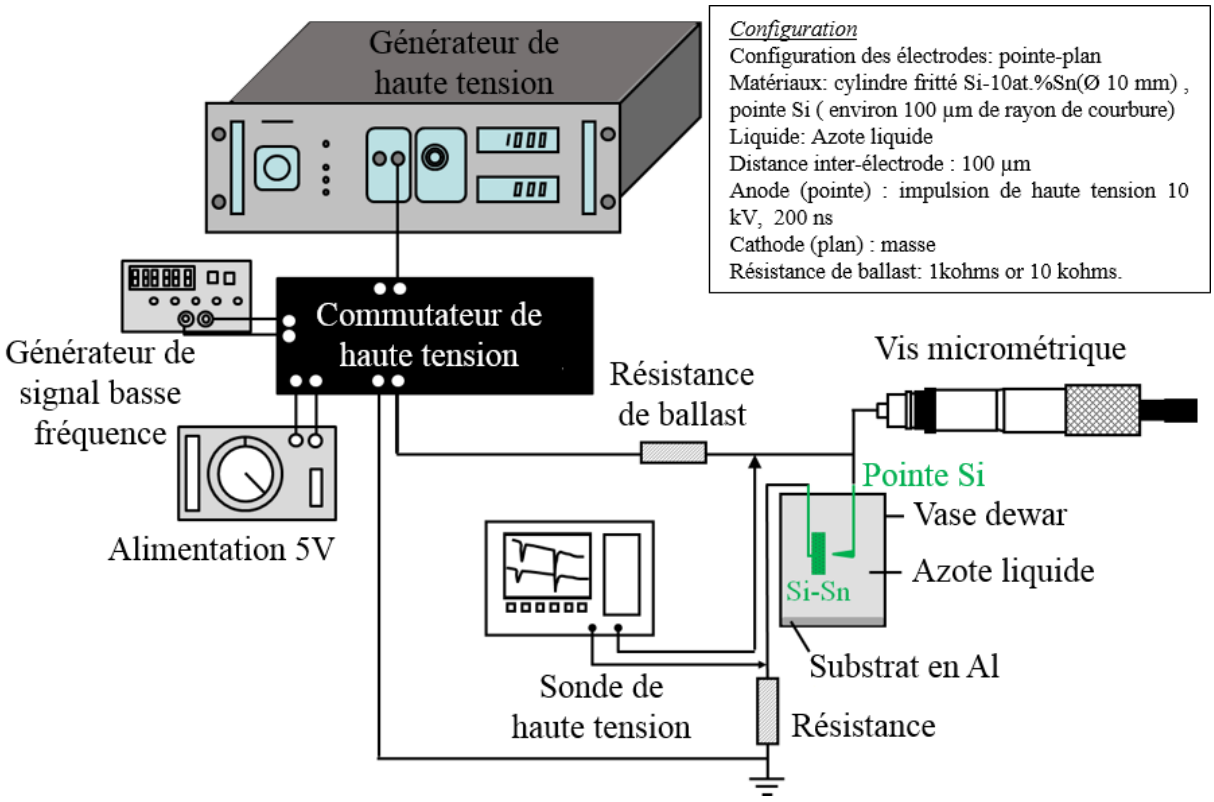


Fig II.1 : Dispositif expérimental utilisé dans le cas de la synthèse de nanoparticules de type Si-Sn.

Les deux électrodes sont immergées dans un liquide diélectrique de 100 mL de volume. Le liquide utilisé est de l'azote liquide, un liquide cryogénique de faible coût. Le choix de ce liquide résulte de ce que l'azote est inerte[2] contrairement aux autres liquides diélectriques comme l'heptane ou l'éthanol qui contiennent du carbone et peuvent conduire à la formation de nanoparticules carbonées en plus des nanoparticules synthétisées à partir des matériaux des électrodes. Ce liquide diélectrique a une température d'ébullition de 77 K et est manipulé dans un bécher de type Dewar pour limiter l'évaporation et l'ébullition du liquide durant les expériences.

II.2. Générateur de haute tension

Le générateur de haute tension utilisé est un générateur de tension continue de la marque TECHNIX (modèle SR15-R-1200) pouvant délivrer une tension maximale de 15 kV. Pour générer une tension impulsionnelle, ce dernier alimente un commutateur de la marque BEHLKE (modèle HTS-301-03-GMS) qui délivre un courant maximal de 2×30 A sous une tension maximale de 2×30 kV et dont la partie commande est alimentée par une alimentation stabilisée de 5 V. L'impulsion de haute tension est contrôlée par un générateur de signal à basse fréquence (Thurbly Thandar Instruments (40 MHz) TGA 1242). L'utilisation du commutateur permet de créer une impulsion de quelques dizaines de nanosecondes. L'utilisation d'une résistance de ballast permet de contrôler le temps de montée d'une impulsion (voir fig II.2) [7]. En effet, ce dernier croit lorsque la résistance augmente utilisé [8]. En changeant la valeur de cette résistance, l'énergie injectée varie également. Cela permet d'étudier l'influence de l'énergie injectée dans la décharge sur ses propriétés et sur les nanoparticules synthétisées. Afin d'obtenir des décharges reproductibles dans le temps, nous avons travaillé dans la plupart des cas sans résistance de ballast : c'est dans ce cas que le temps de montée est le plus court et l'on obtient le meilleur contrôle du démarrage de la décharge. Ceci a été nécessaire afin de caractériser nos décharges par spectroscopie d'émission optique.

[2] L'inertie de l'azote en présence d'un plasma contenant des vapeurs métalliques est à ce jour inexpliquée. On s'attendrait à obtenir des nitrures. Ce type de matériau n'a jamais été obtenu.

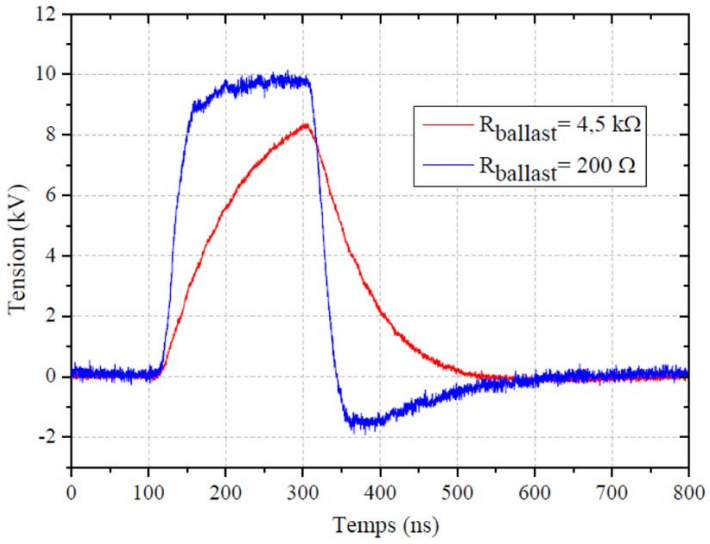


Fig II.2 : Effet de la résistance de ballast sur la forme de l'impulsion de haute tension.

II.3. Mesures électriques

Les mesures électriques ont été réalisées par l'intermédiaire d'une sonde de haute tension et d'une sonde de courant. Les deux sondes sont reliées à un oscilloscope de type LeCroy 104MXs-B de fréquence d'acquisition de 10GSa/s pour une bande passante de 1 GHz afin de visualiser et sauvegarder les mesures réalisées au cours des expériences.

II.3 1. La sonde de haute tension

La sonde de haute tension est de type Agilent N2771A 15 kV. Elle est placée juste avant l'électrode reliée à la haute tension (après la résistance ballast lorsqu'elle est présente). Cette sonde nous permet de mesurer la tension aux bornes de la décharge, c'est-à-dire la tension appliquée entre l'électrode et la masse, au cours de temps. Elle a un facteur d'atténuation de 1000 et une bande passante de 50 MHz. Sa résistance et sa capacité d'entrée sont de 1 GΩ et 6-20 pF respectivement.

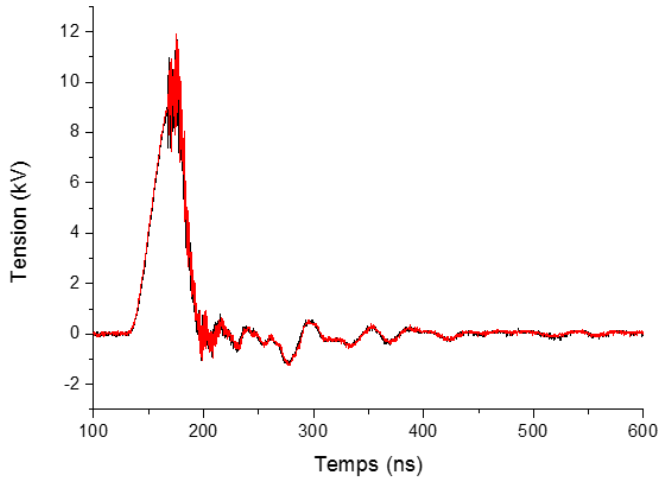


Fig II.3 : Impulsion mesurée sur l'électrode reliée à la haute tension : Deux essais identiques sont présentés permettant d'apprécier la reproductibilité des mesures

II.3.2. La sonde de courant

La sonde de courant est de type Agilent 1147A. Cette sonde permet de mesurer le courant traversant la décharge au cours de temps. Elle est placée entre l'électrode reliée à la masse et la masse. Elle a une sensibilité de 1 V pour 10 A et une bande passante de 50 MHz.

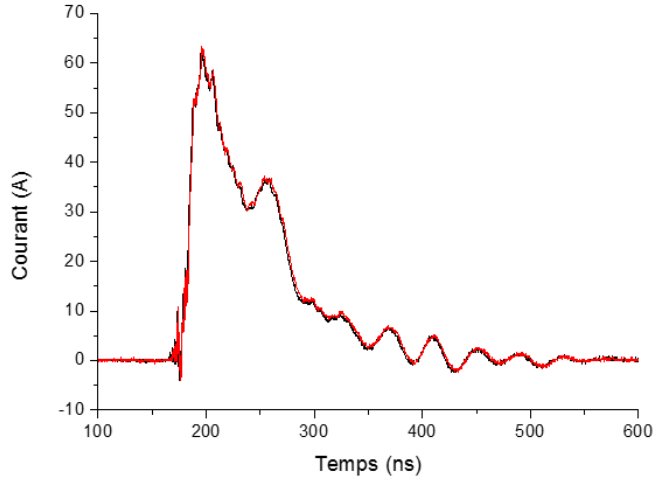


Fig II.4 : Courant mesuré entre l'électrode relié à la masse et la masse : Deux essais identiques sont présentés permettant d'apprécier la reproductibilité des mesures

II.4. Electrodes

Nous avons travaillé avec deux configurations des électrodes différentes : la première en pointe-plan et la deuxième en pointe-pointe. Les électrodes utilisées sont des fils de métaux purs à au moins 99.95% (Cu, Zn, Ag) ou des alliages ($Cu_{63}Zn_{37}$, $Cu_{28}Ag_{72}$) de 1 mm de diamètre fournis par la société GoodFellow. L'électrode plane est en matériau fritté constitué de Si et de Sn et élaboré par frittage flash dont la composition est Si-10%at.Sn.

II.5. Caractérisation des matériaux

II.5.1. Diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des électrodes utilisées ainsi que sur les NPs synthétisées. La diffractométrie des rayons X a permis de remonter aux phases constituant les fils, à leurs structures cristallines et à leurs orientations cristallographiques.

Les mesures ont été réalisées à l'aide de deux diffractomètres : un D8 Advance $CuK_{\alpha 1}$ et un D8 Advance MoK_{α} de la société Bruker. Le D8 Advance $CuK_{\alpha 1}$ en géométrie Bragg-Brentano est équipé d'un monochromateur de Ge (111) et permet de discriminer la longueur d'onde des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Cet appareil est en configuration $\Theta/2\Theta$, comme l'indique la fig II.5. La longueur d'onde du faisceau incident est λ =1.54056 Å (soit 8.05 keV).

Le principe de Bragg-Brentano consiste à éclairer l'échantillon par un faisceau divergent pour éclairer une partie non négligeable de l'échantillon et qui reconverge ensuite sur le cercle goniométrique. L'échantillon est alors placé sur un système de rotation qui fait un angle Θ avec le faisceau incident tandis que le détecteur, qui est placé à un angle de 2Θ, reçoit le faisceau réfléchi et mesure son intensité en fonction de l'angle. Ce diffractomètre fonctionne en réflexion et est précis en angle et en intensité.

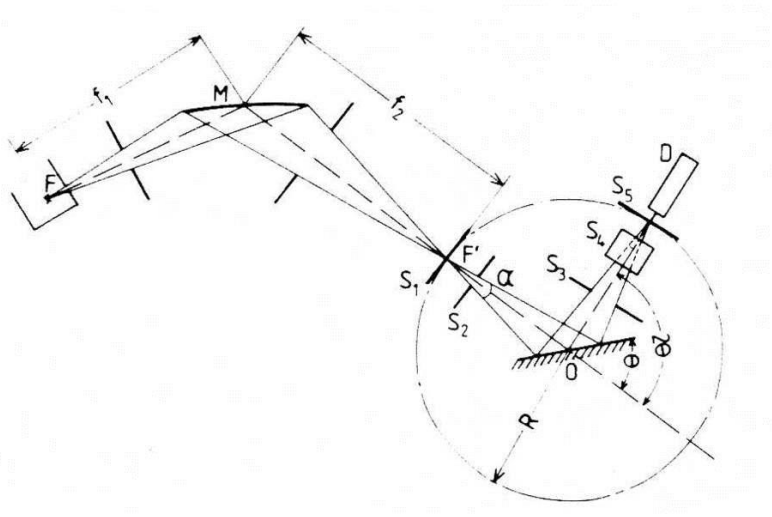


Fig II.5 :Schéma représentatif de la géométrie Bragg-Brentano.

Le diffractomètre D8 Advance MoK$_\alpha$ est équipé d'une source de rayonnement de molybdène et est également équipé d'un monochromateur. Il fournit une longueur d'onde plus courte (0,7093 Å soit 17,48 keV) que le rayonnement d'une source de cuivre. Le rayonnement de plus courte longueur d'onde est idéal pour des études détaillées de structure, car il permet le travail en transmission. Ce diffractomètre est équipé d'un monochromateur Ge (220) et comporte un porte-échantillon en géométrie capillaire. La géométrie utilisée est celle de Debye-Scherrer. L'échantillon (électrode) sous forme d'un fil est éclairé par le faisceau monochromatique, chaque microcristal orienté crée un rayon diffracté qui forme un angle 2Θ avec le faisceau incident. Pour un échantillon contenant environ 10^9 à 10^{13} microcristaux orientés d'une façon aléatoire, la majorité de ces monocristaux ont des orientations satisfaisant la loi de Bragg $2d\sin\Theta = n\lambda$ (avec d : la distance interréticulaire, n : l'ordre de diffraction, Θ : l'angle de Bragg et λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X). C'est avec cette méthode que nous avons pu avoir accès à des informations sur les électrodes relatives à leur composition en phases et à l'orientation des cristaux qui les constituent, que l'orientation soit aléatoire ou préférentielle.

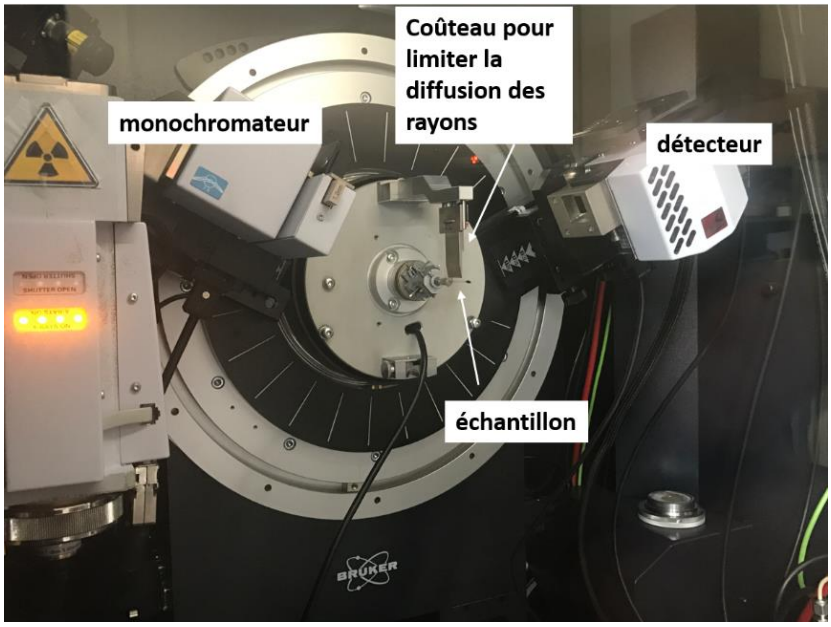


Fig II.6 :Vue détaillée du diffractomètre D8 Advance molybdène.

L'identification des phases et les indexations des différents pics détectés ont été réalisées à l'aide du logiciel Bruker EVA et par comparaison avec les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) présentes dans la base de données « PDF4+(2016) ».

II.5.2. Microscopies électroniques à balayage et en transmission

Les microscopies électroniques à balayage et en transmission sont deux techniques qui permettent d'obtenir des informations sur la composition et la structure des nanocomposites. Après évaporation du liquide diélectrique, les particules synthétisées sont collectées par sédimentation sur un substrat placé au fond du récipient (au-dessous des électrodes).

Un microscope électronique à balayage (MEB) Philips XL30S est utilisé pour étudier la morphologie des particules synthétisées lorsque leur taille est supérieure à quelques dizaines de nanomètres. L'instrument fonctionne sous une haute tension réglable de 200 V à 30 kV. Le grandissement peut aller jusqu'à 200 000 fois soit une résolution de quelques nanomètres au mieux. Ce microscope possède trois détecteurs : un détecteur d'électrons secondaires pour des images contrastées suivant la topographie de la surface observée, un détecteur d'électrons rétrodiffusés pour des images contrastées selon la composition chimique de

l'échantillon et un détecteur TLD (Throught the Lens Detector) pour des images de haute résolution (échelle nanométrique). De plus, ce MEB est associé à un spectromètre EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) pour réaliser des analyses quantitatives et qualitatives à l'échelle du μm^3 des différents éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Un microscope électronique en transmission (MET) Philips CM200 et un MET JEOL ARM200F ont été utilisés pour l'étude de la structure cristalline et pour la détermination de la composition chimique des nanoparticules synthétisées. Le MET CM200 possédant un grandissement jusqu'à 750 000 fois et une taille de sonde minimale de 2 nm, sa résolution par point atteint 0,27 nm au mieux en mode image. De plus, en mode diffraction, nous pouvons avoir des informations sur la structure cristallographique des NPs, informations que l'on peut coupler avec les données obtenues de composition chimique. L'ARM est encore plus performant du fait qu'il est corrigé en sonde pour minimiser les aberrations causées par sa lentille condenseur et que sa colonne a été redimensionnée pour une meilleure stabilité mécanique. Il peut être utilisé en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscope). Ce mode permet de balayer la surface des NPs avec une sonde de l'ordre du dixième de nanomètre. Avec un grandissement jusqu'à 2 millions, sa résolution atteint 0,08 nm en mode STEM et 0,19 nm en mode TEM. Cet appareil est associé à un système de microanalyse X permettant d'effectuer des cartographies X et des profils linéaires. Enfin, la spectroscopie de pertes d'énergies EELS (Energy Electron Loss Spectroscopy) nous permet d'identifier l'environnement chimique des éléments constitutifs des nanoparticules et indirectement peut donner accès à la composition élémentaire de l'échantillon.

Fig II.7 : Vue générale du microscope en transmission de haute résolution ARM200F.

II.6. Caractérisation optique

Tous les types de décharges électriques dans les liquides engendrent des phénomènes lumineux. Ces phénomènes sont produits par la désexcitation radiative d'espèces excitées formées lors de la collision entre les électrons et les molécules ou les atomes. La compréhension des mécanismes de création d'une décharge électrique dans un liquide n'est pas une chose aisée compte tenu de leur évolution qui s'opère sur un temps extrêmement court et de leur dimension spatiale réduite. Depuis des années, les chercheurs ont recours à l'utilisation de diagnostics spectroscopiques du plasma (analyse des spectres de lumière émis lors de ces décharges) pour déterminer certains de ses paramètres comme la densité électronique, la température cinétique du plasma, etc.

La spectroscopie d'émission optique résolue en temps, un outil expérimental très essentiel pour nos études, a permis d'analyser le rayonnement émis lors de la décharge. Les atomes ou les ions dans un plasma émettront des radiations en passant d'un état quantique défini à un autre. L'intensité de la lumière émise et mesurée peut être reliée à certaines propriétés de la décharge. Pour cela, des spectres ont été enregistrés par un monochromateur de type Jobin-Yvon TRIAX 550 (voir fig II.8) [9] disposant d'une tourelle équipée de trois

réseaux : d'un réseau 100 $tr.mm^{-1}$ pour une acquisition globale avec une faible résolution spectrale dans le domaine visible (entre 250-900 nm de longueur d'onde) et d'un réseau 1200 $tr.mm^{-1}$ et 1800 $tr.mm^{-1}$ pour une acquisition spécifique des transitions nécessitant une résolution spectrale supérieure. Les mesures réalisées ont été moyennées sur 50 évènements. En plus des mesures spectrales, des spectres d'évolution de la décharge en fonction de temps ont été également enregistrés.

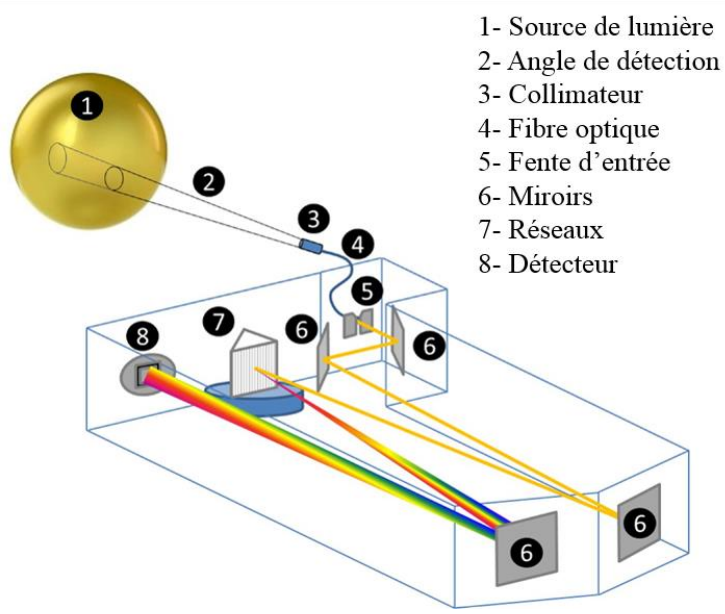


Fig II.8 : Différentes parties constituant le monochromateur (Jobin-Yvon TRIAX 550) [9].

A l'heure actuelle, cette méthode optique est parmi les méthodes les plus prometteuses pour la caractérisation des décharges électriques dans des milieux denses. Lors de l'exploitation des résultats, il faut prendre un certain nombre de précautions. En effet, le fait de charger le milieu progressivement en nanoparticules conduit à une évolution des spectres acquis tout au long du procédé. Il en résulte que les spectres acquis en début et en fin d'une série de décharges ne sont pas reproductibles bien que les autres paramètres électriques restent inchangés. D'autre part, dans le cas des décharges créées dans des milieux organiques formés de molécules polyatomiques, la complexité des processus mis en jeu (dissociation, fragmentation, recombinaison, etc.) rend encore plus difficile l'interprétation des données optiques [10].

II.7. Protocole expérimental

Les conditions nécessaires à un claquage reproductible sont extrêmement difficiles à réunir sans des prétraitements sophistiqués du bécher utilisé et du liquide pour éliminer les particules et les poussières (nous faisons référence ici à la partie I.2.4). Notre synthèse, en tant que telle, est très facile à mettre en œuvre : nous n'avons pas besoin d'appareils sous vide ou d'atmosphère contrôlée durant les synthèses. Mais, des étapes de préparation préliminaires s'avèrent nécessaires.

II.7.1. Préparation des électrodes

Concernant la géométrie des électrodes, ces dernières nous sont fournies sous forme d'un fil de diamètre 1 mm. Nous utilisons des papiers abrasifs à base de SiC pour les éroder mécaniquement afin d'obtenir une pointe de rayon de courbure de l'ordre de 100 µm. Les électrodes seront ensuite rincées à l'éthanol afin d'éliminer les résidus provenant de l'abrasion, puis sont fixées sur des porte-électrodes en téflon reliés à un système de déplacement à vis micrométriques permettant d'ajuster la distance inter-électrodes en continu durant la synthèse.

II.7.2. Préparation de l'enceinte utilisée

La pureté de l'enceinte dans laquelle les décharges sont réalisées, est aussi importante. Avant chaque synthèse, le bécher en verre ou le Dewar est rincé à l'éthanol plusieurs fois et est ensuite séché pour éliminer l'essentiel des impuretés ou nanoparticules en présence. Au fond du récipient, nous déposons un substrat en silicium ou en aluminium (également nettoyé à l'éthanol) et deux grilles de MET (soit en cuivre soit en nickel). Nous remplissons ensuite le Dewar avec de l'azote liquide.

II.7.3. Signaux électriques

En ce qui concerne les signaux électriques, deux voies du GBF ont été utilisées. Une première voie délivre un signal carré nous permettant de fixer la fréquence d'apparition des décharges (soit 3, 10 ou 100 Hz). Ce signal sert ensuite de déclenchement à la seconde voie du GBF pour obtenir une impulsion de faible durée (75 ns) à la fréquence imposée par la première voie. Nous obtenons ainsi une impulsion avec un très faible rapport cyclique (qui ne peut être obtenu avec une seule voie sur ce modèle de GBF). Ce signal pilote ensuite le commutateur qui délivre en sortie une impulsion haute tension présentant les mêmes caractéristiques temporelles que le signal de commande mais avec une valeur de tension fixée par le générateur de haute tension continue. L'impulsion ainsi obtenue est directement appliquée à l'électrode de puissance.

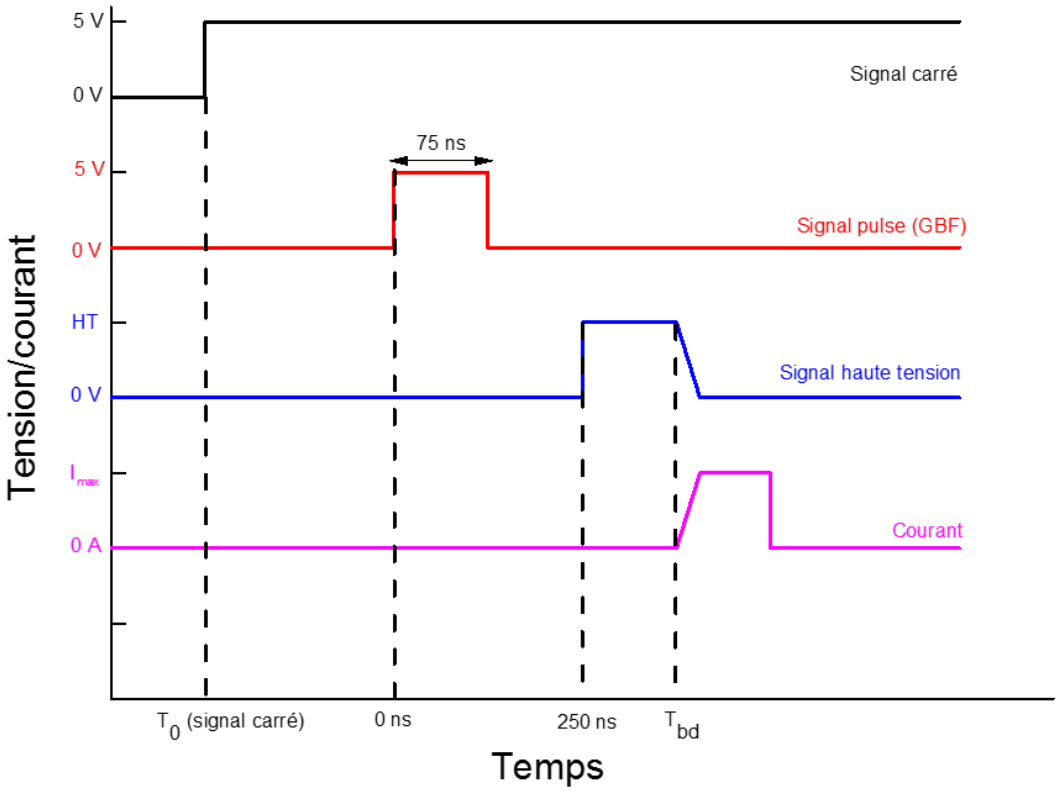


Fig II.9 : Signaux électriques.

II.7.4. Synthèse

Les électrodes sont plongées dans le liquide et sont placées à une distance de 3 à 4 cm au-dessus du substrat qui a pour rôle essentiel de collecter par sédimentation les nanoparticules synthétisées une fois l'azote liquide évaporé. A ce stade, tout est prêt pour commencer une série de décharges. Une série dure 30 à 60 min et permet de produire des décharges à 10 Hz. Le volume du liquide est maintenu constant en ajoutant au fur et à mesure de l'azote liquide. À la fin de la série, nous attendons l'évaporation complète de l'azote pour pouvoir récupérer les substrats et les NPs collectées. Ces dernières sont alors en contact avec l'air ambiant et elles peuvent s'oxyder. Les substrats métalliques et les grilles seront ensuite examinés au MEB et au MET respectivement.

II.7.5. Quelques problèmes rencontrés

Concernant la synthèse, lors de la réalisation d'une série de décharges, les électrodes seront érodées tout au long de l'expérience : la distance inter-électrode initialement fixée à 100 µm augmente donc, ce qui conduit à une modification des conditions de claquage et une évolution des propriétés des décharges. Pour éviter cette évolution, il est nécessaire d'ajuster la distance entre les deux électrodes à l'aide d'une vis micrométrique pour la maintenir constante durant la synthèse.

De plus, chaque décharge génère des ondes de choc qui peuvent être violentes et éroder les parois de l'enceinte utilisée et la surface du substrat déposé au fond. Cette érosion conduit à la production de contaminations (notamment du silicium) qui peuvent être détectées lors de la caractérisation des NPs synthétisées.

En outre, après un certain nombre de décharges, la composition du liquide évolue puisque la densité de NPs augmente au fur et à mesure de leur production : il y a donc un vieillissement du liquide et une évolution de ses propriétés initiales comme sa conductivité électrique qui peut varier selon le type des NPs élaborées. Tous les problèmes cités affectent peu ou prou la reproductibilité des décharges au cours du temps.

Concernant la spectroscopie d'émission optique, dans le cas d'une configuration pointe-plan, après une série de décharges de fortes intensités, une cavité peut être formée à la surface d'une électrode plane, ce qui empêche la détection du rayonnement émis lors de la décharge lorsque cette cavité est trop profonde et que la décharge n'est plus accessible visuellement.

II.8. Références

[1] M. Kobayashi, S.-M. Liu, S. Sato, H. Yao and K. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 6146.

[2] M. Magnusson, K. Deppert, J. Malm, J. Bovin, L. Samuelson, Gold nanoparticles: production, reshaping, and thermal charging, *J Nanoparticle Res.* **1** (1999) 243–251.

[3] F. Kruis, H. Fissan, B. Rellinghaus, Sintering and evaporation characteristics of gas-phase synthesis of size-selected PbS nanoparticles, *Mater Sci Eng B* **69** (2000) 329–334.

[4] V. Svrcek, D. Mariotti, R. A. Blackley,W. Z. Zhou, T. Nagai, K. Matsubara and M. Kondo, Semiconducting quantum confined silicon-tin alloyed nanocrystals prepared by ns pulsed laser ablation in water, *Nanoscale* **5** (2013) 6725-6730.

[5] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation, *J Phys Chem B,* **104** (2000) 8333–8337.

[6] J.P. Sylvestre, A.V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, J.H. Luong, Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins, *J Am Chem Soc.* **126** (2004) 7176-7177.

[7] A. Hamdan, Microdécharge dans l'heptane liquide : caractérisation et applications au traitement local des matériaux et à la synthèse des nanomatériaux, *Thèse* (2013).

[8] A. Hamdan, F. Kosior, C. Noel, G. Henrion, J.-N. Audinot, T. Gries, T. Belmonte, Plasma-surface interaction in heptane, *J. Appl. Phys*. **113** (2013) 213303.

[9] T. Belmonte, C. Noël, T. Gries, J. Martin and G. Henrion, Theoretical background of optical emission spectroscopy for analysis of atmospheric pressure plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** (2015) 064003 (29pp).

[10] A. Denat, N. Bonifaci, M. Nur, Spectral analysis of the light emitted. by streamers in hydrocarbon liquids, *IEEE Trans. DEI 5* (**3**) (1998) 382–387.

Chapitre III : Synthèse de nanocristaux de type Si-Sn par décharges spark dans l'azote liquide.

Table des figures

Fig III.1 : Diagramme de phase Si-Sn. 92

Fig III.2 : Configuration des électrodes. 94

Fig III.3 : Diffractogramme de rayons X de l'électrode fritté SiSn. Les pics avec une étoile sont des doublets. Un exemple de doublet est montré en détail aux alentours de 28,3°..... 95

Fig III.4 : Image MEB en électron rétrodiffusé de l'électrode fritté Si-10.%at Sn montrant un cratère d'environ 500 µm de diamètre obtenu après 1000 décharges à 10 A. Les zones claires représentent l'étain, et les sombres le silicium. 96

Fig III.5 : Image MET-BF d'un échantillon Si-Sn synthétisé avec une résistance de ballast de 10 kΩ. 97

Fig III.6 : a) Spectre EELS au seuil Si-$L_{3,2}$ de l'échantillon Si-Sn synthétisé avec une résistance de ballast de 10 kΩ. Les spectres (Si amorphe, Si cristallin et SiO_2 amorphe) [17] sont des spectres de référence. b) Spectre EELS au seuil Sn-$M_{4,5}$ du même échantillon. Les spectres de références [18] sont donnés pour comparaison. 98

Fig III.7 : Image TEM de haute résolution de 2 NCs β-SnO_2. Les distances inter-réticulaires sont 1,74 Å (théoriquement 1,74 Å pour le plan (211)) et 3,32 Å (théoriquement 3,35 Å pour (110)). Le cliché de micro-diffraction montre les plans (110), (101), (111), (211) et (112) du β-SnO_2. 99

Fig III.8 : Image TEM d'un grain de Si décoré par des sphéroïdes d'étain a) détaché du fritté Si-Sn, b) après traitement. Les analyses micro-EDX correspondantes c) au grain de l'image a), d) à la couche délimitée par des rectangles dans b). 100

Fig III.9 : a) Image TEM d'un grain de Si décoré par des sphéroïdes d'étain après traitement. b) Grossissement du bord irradié par le faisceau d'électrons c) Micrographie MET de haute résolution de la partie irradiée montrant la ségrégation de l'étain d) Image STEM correspondante. 101

Fig III.10 : a) Spectre EELS au seuil Si-$L_{3,2}$ de l'échantillon synthétisé avec une résistance de 1 kΩ. Les spectres du silicium amorphe, silicium cristallin [17] et de la cible SiSn fritté sont des spectres de référence. b) Spectre EELS au seuil Si-$M_{4,5}$ du même échantillon. Les spectres d'étain et des oxydes d'étain [18] sont fournis pour comparaison. 102

Fig III.11 : Mécanisme de formation des nanoparticules SiSn 103

Fig III.12 : Spectre d'émission optique (dans le visible) mesuré dans le cas des décharges avec une résistance de ballast de 10 kΩ entre une électrode fritté Si-10%Sn et une pointe Si immergées dans l'azote liquide. Les raies observées au-delà de 550 nm proviennent du second ordre de diffraction. 104

Fig III.13 : a) Diagramme énergétique de Si. b) Diagramme énergétique de Sn. c) Les transitions observées sélectionnées entre 282 et 292 nm sont représentées dans a) et b). 105

Fig III.14 : L'évolution temporelle de l'intensité des transitions sélectionnées de Si et Sn..... 106

Chapitre III : Synthèse de nanocristaux de type Si-Sn par décharges spark dans l'azote liquide.

III.1. Résumé

La synthèse de nanocristaux de type silicium-étain par décharges spark dans l'azote liquide a été réalisée en utilisant une électrode plane en matériaux frittés (Si-10%at Sn) et une électrode pointe en Si. Selon la valeur du courant injecté, soit des nanocristaux de silicium et d'étain peuvent être synthétisés puis oxydés à l'air, soit des grains micrométriques de silicium décorés par des sphéroïdes d'étain peuvent être chauffés puis décollés du substrat (fritté) conduisant à la formation d'un alliage $Si_{1-x}Sn_x$ en petites quantités. Des mesures de spectroscopie d'émission optique résolues en temps ont montré que le silicium et l'étain fondent presque simultanément mais la présence de leurs vapeurs ne conduit pas à la formation des nanocristaux d'alliage.

III.2. Introduction

Dans le domaine du photovoltaïque, les nanocristaux (NCs) de type Si-Sn présentent un fort intérêt notamment pour les batteries Li-ion [1] et les cellules solaires [2]. Une difficulté majeure accompagne la formation de ces alliages. Celle-ci résulte de la grande différence entre les paramètres de maille d'environ 20 % entre le silicium (Si) et la phase α de l'étain (α –Sn) et la faible solubilité de Sn dans Si (≈6–8×10^{19} cm^{-3}, *i.e.* ≈0,15 at.% à 1100-1200°C) [3]. Dans le diagramme de phase binaire des deux matériaux Si et Sn présenté fig III.1, nous remarquons qu'à forte concentration de Sn, deux phases sont présentes. La première est la phase du silicium Si ayant une structure diamant et la seconde est celle de l'étain Sn. Ce dernier se transforme de sa phase α ayant une structure diamant (étain gris) à sa phase β ayant une structure quadratique (étain blanc) à une température de 286,3°K (13,2°C).

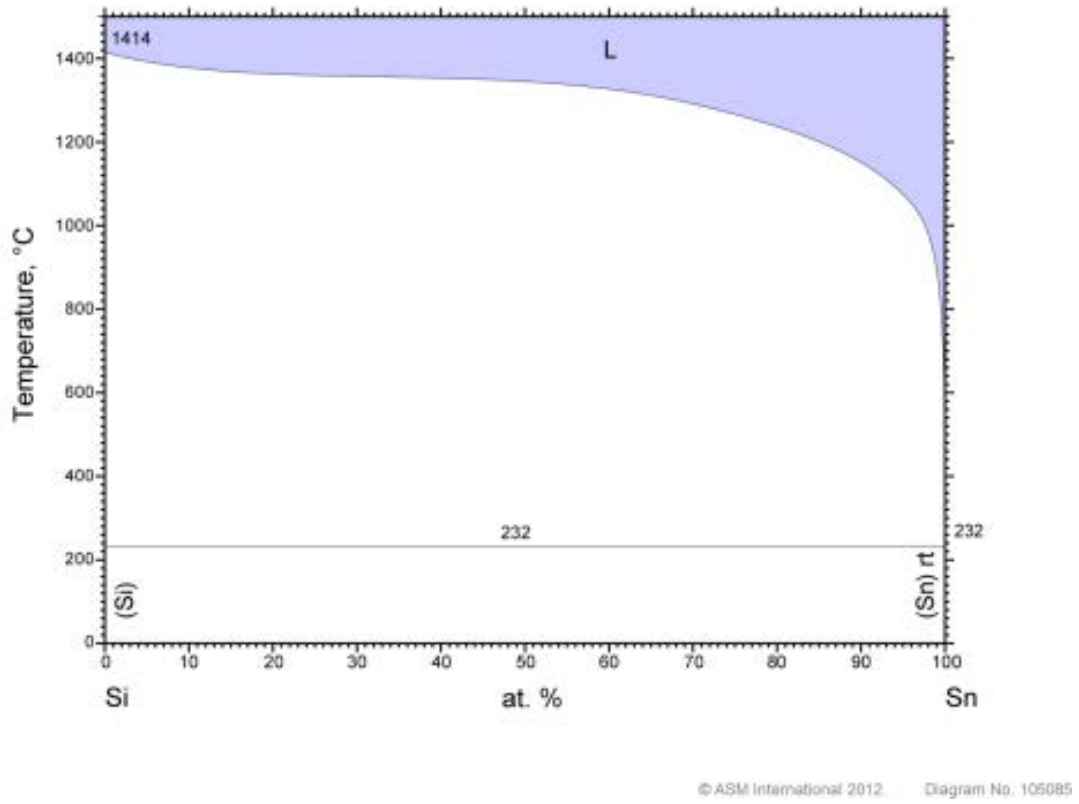


Fig III.1 : Diagramme de phase Si-Sn.

De plus en plus d'études portent sur l'amélioration des propriétés des semi-conducteurs (notamment le silicium) utilisés pour le photovoltaïque. La bande interdite (nommée aussi gap optique) est indirecte dans le cas du Si, ce qui diminue le rendement de

conversion des photons. Le dopage du silicium avec un matériau léger, dans notre cas l'étain (Sn), permettrait donc de rendre le gap optique des NCs Si-Sn directe. Ce changement de nature du gap peut dépendre d'une part du taux du dopage en étain et d'autre part de la taille des NCs. D'après Jensen et *al.* [4], à 2,2% de contrainte, le gap devient direct avec une valeur de 0,85 eV. En effet, en augmentant le dopage en Sn jusqu'à 25%, le gap diminue linéairement [5-6] alors qu'en diminuant la taille des NCs, le gap augmente. Pour les applications photovoltaïques comme pour l'optoélectronique [4,5], de tels matériaux seront largement utilisés grâce à la possibilité de maîtriser leurs propriétés optoélectroniques par les effets combinés du dopage du Si et du confinement quantique.

Récemment, la synthèse des NCs de type Si-Sn présentant des propriétés de confinement quantique a été obtenue par ablation laser nanoseconde pulsé dans l'eau à partir d'une cible de Si-Sn amorphe [2]. Le rendement maximal obtenu par ce procédé est d'environ 100 $\mu g.h^{-1}$. En utilisant les décharges électriques dans les liquides, nous souhaitons atteindre 100 $mg.h^{-1}$.

Des arcs électriques immergés dans les liquides [7-12], caractérisés par un confinement spatial à haute pression, permettent la croissance de NCs par des réactions chimiques. Par exemple, Yonezawa et *al.* [7] ont synthétisé des nanoparticules d'oxyde de zinc en réduisant une solution d'acétate de zinc (II) dissoute dans l'eau par plasma induit par micro-ondes. Par la même méthode, Sato et *al.* [8], ont synthétisé des nanoparticules d'argent en utilisant une électrode de tungstène et une électrode d'Al_2O_3 pour réduire une solution aqueuse de $AgNO_3$. Delaportas et *al.* [10] ont obtenu des nanoparticules cœur –coquille de CuO/Ta_2O_5 en créant des arcs électriques entre une électrode de carbone et une électrode d'un composite de cuivre et de tantale (Cu, Ta). En pratique, si deux électrodes composées de matériaux différents sont utilisées, des nanoparticules de chacun des matériaux sont produites. Les nanoparticules peuvent être des composites si les deux matériaux ne sont pas miscibles [11] et ne peuvent donc pas former d'alliage. Chang et *al.* [13] ont obtenu des nanocomposites de Co/Ag à partir d'une électrode en Co et d'une autre en Ag. Il est donc préférable d'utiliser des cibles frittées pour obtenir des NCs alliés [14, 15] mais les mécanismes de synthèses de ces NCs ne sont toujours pas clarifiés.

Dans ce chapitre, nous allons démontrer la possibilité de synthétiser des NCs Si-Sn par décharges électriques dans l'azote liquide. En plus de la caractérisation des NCs, nous allons recourir à la spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps pour étudier la

dynamique du plasma et la corréler avec les résultats de caractérisation des matériaux obtenus. Une attention particulière sera portée au mécanisme d'érosion de l'électrode, phénomène qui contrôle la synthèse des NCs.

III.3. Dispositif expérimental et synthèse de nanoparticules

III.3.1. Conditions expérimentales

En partant du même dispositif expérimental que celui présenté chapitre II, on applique une impulsion de haute tension (+10 kV) à la première électrode tandis que la deuxième est reliée à la masse. La fréquence des impulsions est fixée à 3 Hz et leur largeur est de 200 ns. Pour ce système, nous avons choisi de travailler en configuration pointe-plan (fig III.2). La première électrode est une tige en silicium découpée dans un wafer et érodée mécaniquement jusqu'à l'obtention d'une pointe d'environ 100 µm de rayon de courbure. La deuxième électrode est un plan fritté composé de silicium et d'étain de 10 mm de diamètre et de pureté 3N[3] élaboré par frittage flash (Si-10%at Sn). Les deux électrodes sont immergées dans un récipient, de type Dewar (de volume 80 cm^3) rempli d'azote liquide. Au fond de ce récipient, un substrat en aluminium est déposé pour collecter les particules synthétisées.

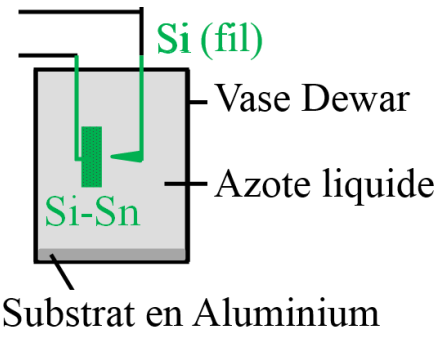


Fig III.2 : Configuration des électrodes.

La distance inter-électrode est fixée à 100 ± 10 µm à l'aide d'une vis micrométrique. Deux résistances de ballast ont été utilisées successivement (de valeurs : 1 kΩ et 10 kΩ), ce qui correspond à des valeurs de courant de 10 A et de 1A respectivement.

[3] La pureté 3N est égale à la valeur 99,9%, en anglais N3 (3 nine).

Un diffractogramme typique de rayons X représenté fig III.3 montre les différentes phases constituant l'électrode Si-Sn frittée utilisée : les phases cristallines α-Sn, β-Sn et Si. Aucune raie de la phase $Si_{1-x}Sn_x$ n'est détectée (à 26,5° ; 44° et 52,1°). La phase α-Sn (stable au-dessous 13,2°C) présente dans la composition du matériau est probablement due à une croissance épitaxiée sur le silicium.

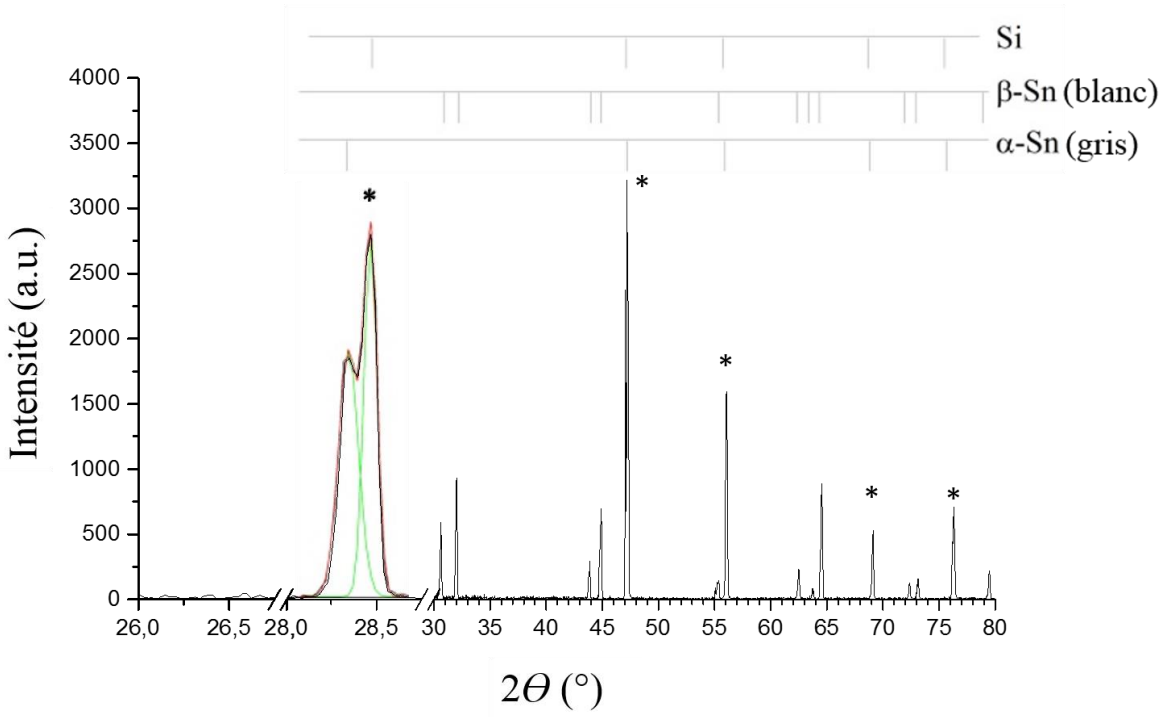


Fig III.3 : Diffractogramme de rayons X de l'électrode fritté SiSn. Les pics avec une étoile sont des doublets. Un exemple de doublet est montré en détail aux alentours de 28,3°.

III.3.2. Mesures de spectroscopie d'émission optique (SEO)

Concernant la spectroscopie d'émission optique réalisée pour ce système, les mesures ont été moyennées sur 25 spectres enregistrés 40 fois (*i.e.* 1000 évènements) avec un temps d'exposition de 100 ns. Après 1000 évènements, nous déplaçons l'électrode pointe d'environ 100 µm afin d'éviter la formation de grands cratères dans lesquels les décharges peuvent pénétrer et par la suite le masquage de la lumière émise par les bords des cratères. Malgré ces précautions, des spectres relativement bruités ont été obtenus et seuls les spectres dans le cas du faible courant (1 A) ont pu être exploités. La vitesse d'érosion des pointes dans le cas

d'un courant élevé (10 A) était trop rapide, conduisant à la formation de cratères profonds et à une trop faible intensité mesurable (fig III.4).

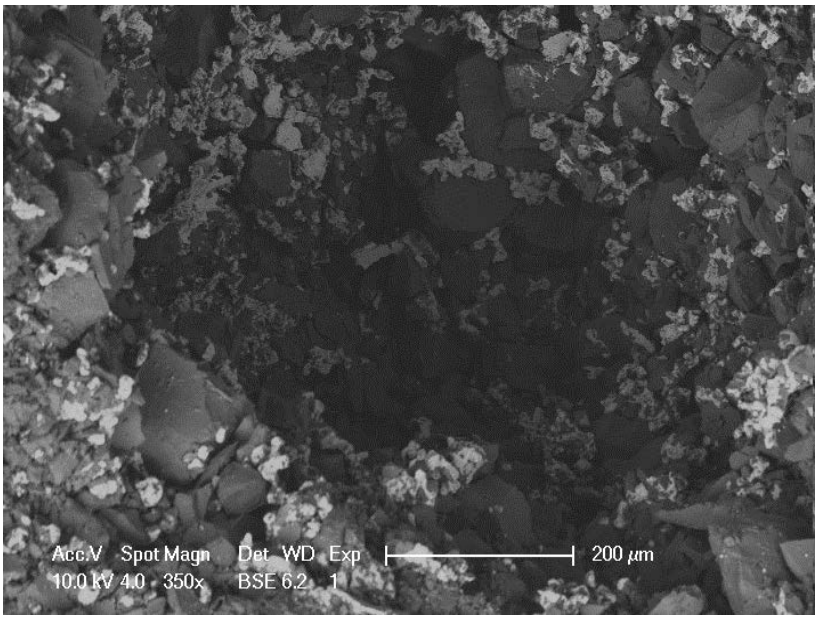


Fig III.4 : Image MEB en électron rétrodiffusé de l'électrode fritté Si-10.%at Sn montrant un cratère d'environ 500 µm de diamètre obtenu après 1000 décharges à 10 A. Les zones claires représentent l'étain, et les sombres le silicium.

III.3.3. Préparation des observations MET

Durant la synthèse de nanoparticules, la contamination par les gaz, les poussières et autres contaminants adsorbés sur les parois du Dewar, ainsi que les débris émis par la surface ou les nanoparticules synthétisées, modifie la conductivité électrique du liquide. Le Dewar a été nettoyé et le liquide renouvelé entre deux séries de décharges afin d'éviter le vieillissement du liquide qui affecte également les décharges. A la fin d'une série de décharges, les nanoparticules synthétisées sont collectées sur le substrat d'aluminium et ensuite transférées sur une grille de MET par un simple grattage du substrat. Dans ce qui suit, nous présenterons les analyses en MET réalisées pour étudier la cristallinité et la composition chimique des NCs formées.

III.4. Résultats et discussion

III.4.1. Caractérisation des nanomatériaux

III.4.1.1. Cas R_b =10 kΩ (faible courant)

Après évaporation de l'azote liquide, les nanoparticules sont inévitablement exposées à l'air. Ceci engendre une oxydation des matériaux obtenus et donc le passage de leur état métallique ou semi-conducteur lorsqu'ils sont dans le liquide à l'oxyde correspondant (SnO_2, SiO_2 et $(Si_{1-x}Sn_x)O_2$) au contact de l'air. Ce phénomène étant très rapide, nous ne pouvons pas le contrôler. Fig III.5, une image MET en fond clair (*BF : Bright Field*) d'un échantillon synthétisé avec une résistance de ballast de 10 kΩ (faible courant), représente des nanoparticules cristallines intégrées dans une matrice amorphe. Différentes phases peuvent potentiellement être synthétisées par décharges dans l'azote liquide : Si, α-Sn, β-Sn, SiO_2, SnO_2, $Si_{1-x}Sn_x$ et $(Si_{1-x}Sn_x)O_2$. La composition chimique élémentaire des nanoparticules formées est déterminée par une analyse micro-EDX. Elles contiennent en moyenne : 80.7 %at de Si, 6.2 %at de Sn et 13 %at d'O, donnant un rapport atomique Sn/Si d'environ 13, sensiblement identique à celui de l'électrode frittée.

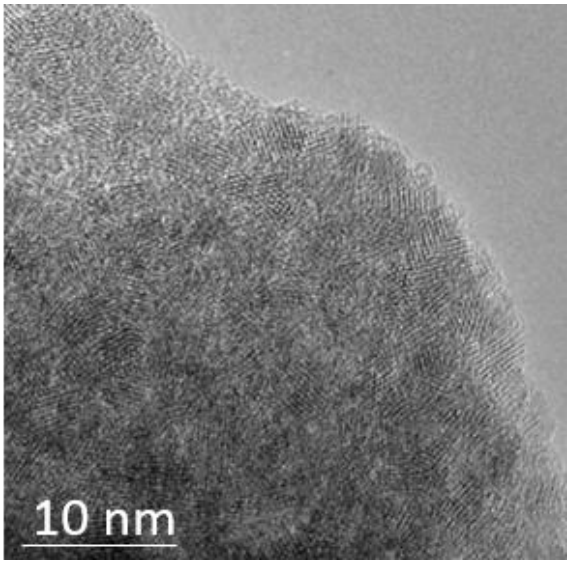


Fig III.5 : Image MET-BF d'un échantillon Si-Sn synthétisé avec une résistance de ballast de 10 kΩ.

Afin d'identifier les phases synthétisées, une analyse EELS est réalisée sur cet échantillon. La fig III.6a fournit le spectre réalisé au seuil Si-$L_{3,2}$ montrant la présence d'une phase amorphe de SiO_2 (am-SiO_2). Un autre spectre enregistré au seuil Sn-$M_{4,5}$ (fig III.6b) montre que les nanocristaux présents correspondent à la phase quadratique de SnO_2 (β-SnO_2). Aucune signature de l'alliage $Si_{1-x}Sn_x$ ou de l'oxyde $(Si_{1-x}Sn_x)O_2$ n'a été détectée.

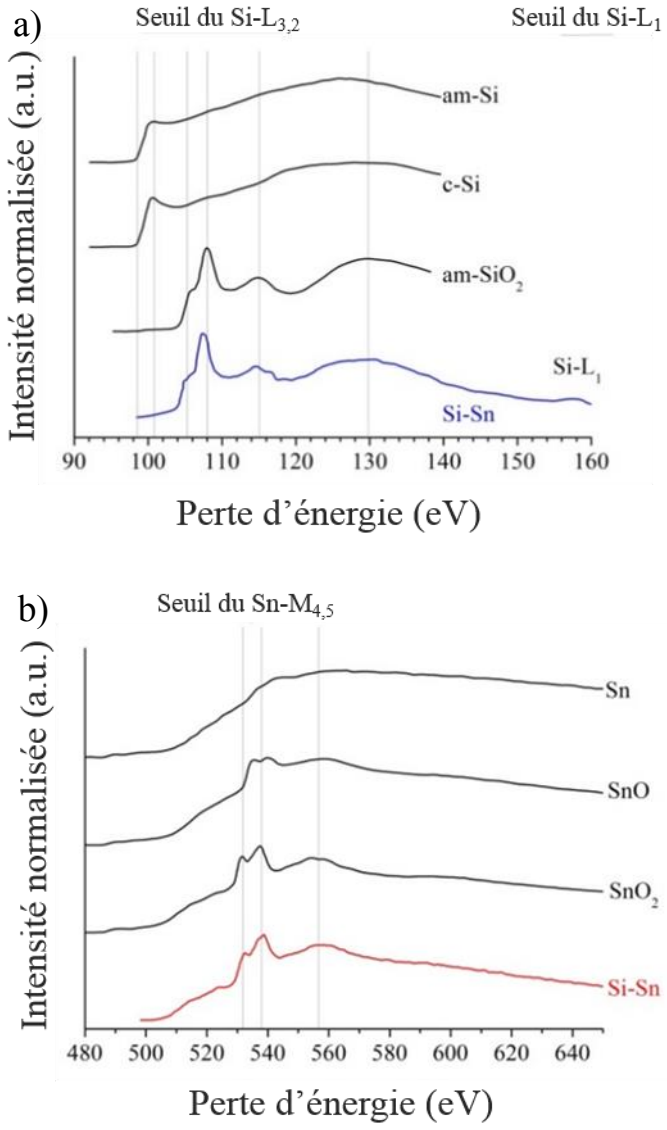


Fig III.6 : a) Spectre EELS au seuil Si-$L_{3,2}$ de l'échantillon Si-Sn synthétisé avec une résistance de ballast de 10 kΩ. Les spectres (Si amorphe, Si cristallin et SiO_2 amorphe) [17] sont des spectres de référence. b) Spectre EELS au seuil Sn-$M_{4,5}$ du même échantillon. Les spectres de références [18] sont donnés pour comparaison.

Fig III.7, une image TEM en haute résolution d'un nanocristal β-SnO_2 est montrée. L'absence de la phase cristalline du silicium (c-Si) est probablement due à la taille

nanométrique des NCs de silicium. L'oxydation à l'air de ces derniers est complète et les rend très probablement amorphe [16].

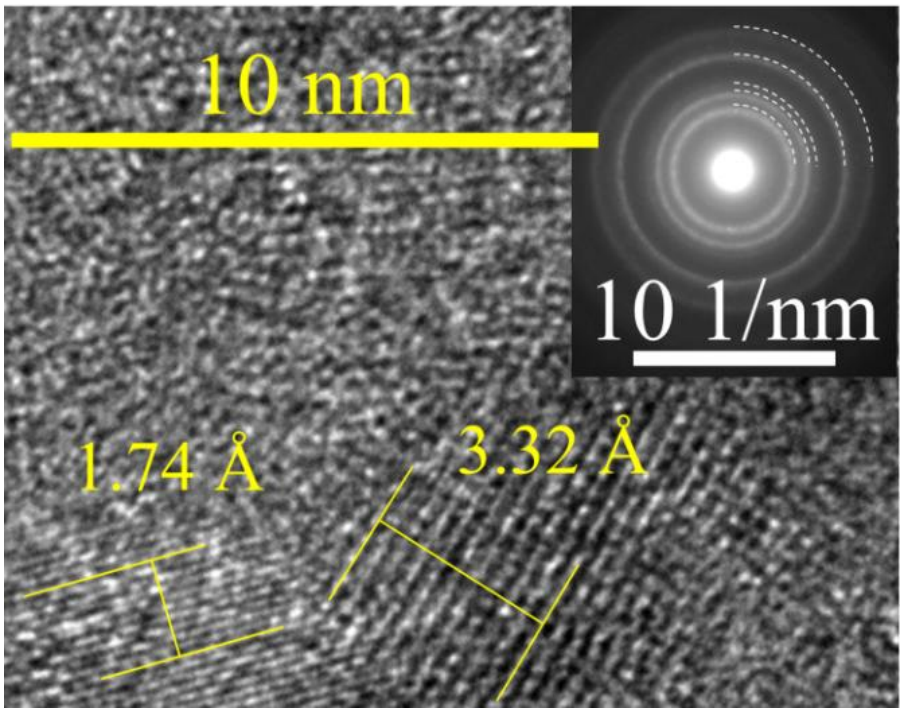


Fig III.7 : Image TEM de haute résolution de 2 NCs ß-SnO_2. Les distances inter-réticulaires sont 1,74 Å (théoriquement 1,74 Å pour le plan (211)) et 3,32 Å (théoriquement 3,35 Å pour (110)). Le cliché de micro-diffraction montre les plans (110), (101), (111), (211) et (112) du ß-SnO_2.

Des décharges dans l'azote liquide entre deux pointes de silicium conduisent à la synthèse de NCs de c-Si de 10 à 20 nm de diamètre [19]. Dans ce cas, le diamètre des NCs est suffisamment important pour permettre la formation d'une couche passive de SiO_2 sur la surface des NCs de Si, limitant ensuite leur oxydation. Des résultats similaires ont été obtenus par Kobayashi et *al.* [19] qui ont synthétisé des nanoparticules de Si dans l'azote liquide par un procédé d'arc électrique.

III.4.1.2. Cas R_b =1 kΩ (fort courant)

En diminuant la valeur de la résistance de ballast à 1 kΩ, le courant traversant la décharge augmente et les décharges deviennent plus intenses. Le mécanisme d'érosion de l'électrode Si-Sn change ainsi complétement. En effet, la décharge spark permet dans ce cas

un important chauffage localisé de l'électrode : des gros grains de Si décorés par des sphéroïdes d'étain se détachent de la surface de l'électrode et tombent dans l'azote liquide. La taille de ces particules de Si correspond à celle des particules constituant le matériau fritté. Fig III.8a et fig III.8b, deux grains collectés avant et après traitement par décharge sont présentés. Les analyses micro-EDX fig III.8c et fig II.8d montrent qu'avant traitement les grains de Si ne contiennent pas d'étain, alors qu'environ 1,2 %at (≈ 5 %m) d'étain sont détectés après traitement. Ce pourcentage est 8 fois plus élevé que la solubilité de l'étain dans le silicium en solution solide à 1100-1200°C [3]. Une hypothèse est que la couche externe du fritté est probablement fondue puis trempée, ce qui conduit à la formation d'une couche en extrême surface visible sur la fig III.8b (délimitée par des rectangles).

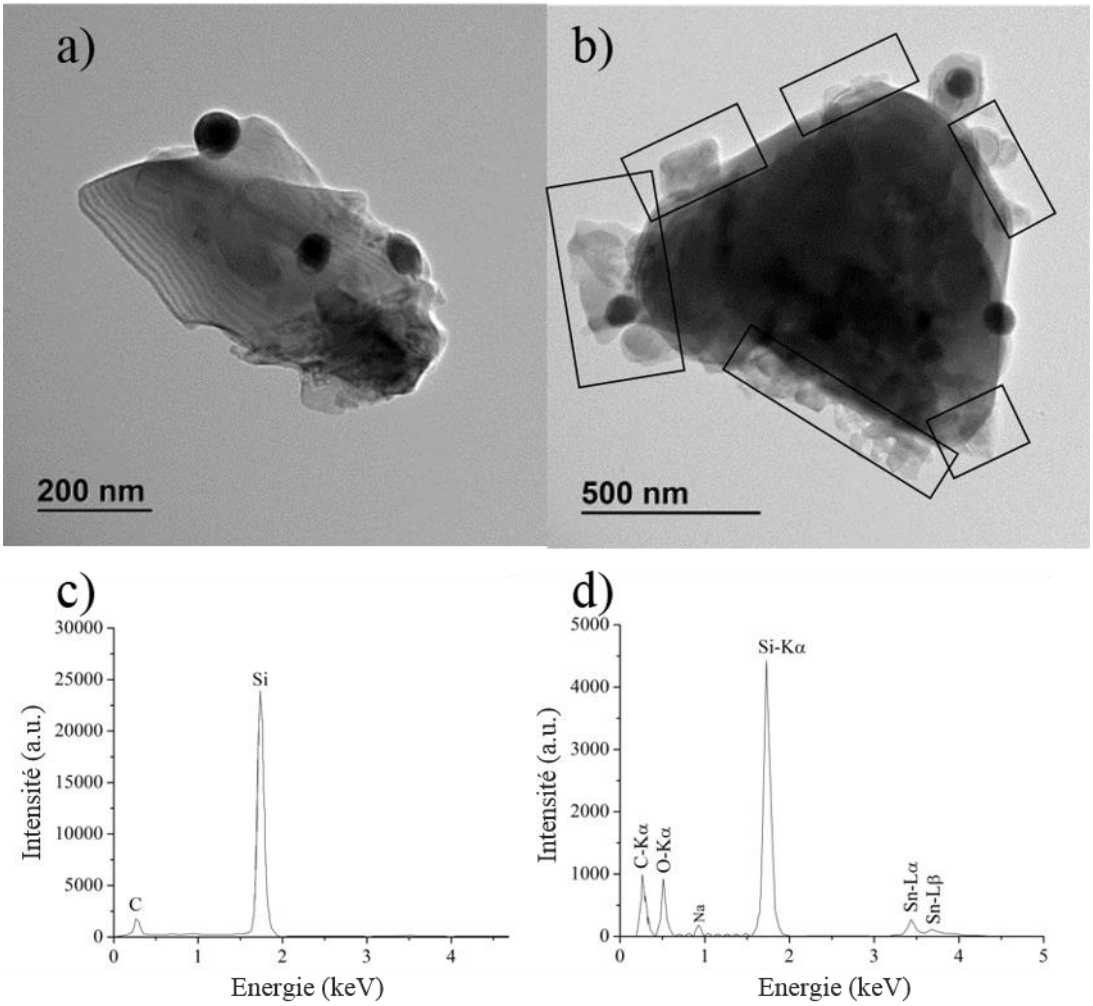


Fig III.8 : Image TEM d'un grain de Si décoré par des sphéroïdes d'étain a) détaché du fritté Si-Sn, b) après traitement. Les analyses micro-EDX correspondantes c) au grain de l'image a), d) à la couche délimitée par des rectangles dans b).

L'exposition de cette couche au faisceau d'électrons du TEM permet la ségrégation de l'étain et du silicium et l'apparition ensuite de nouveaux sphéroïdes de Sn comme indiqué fig III.9.

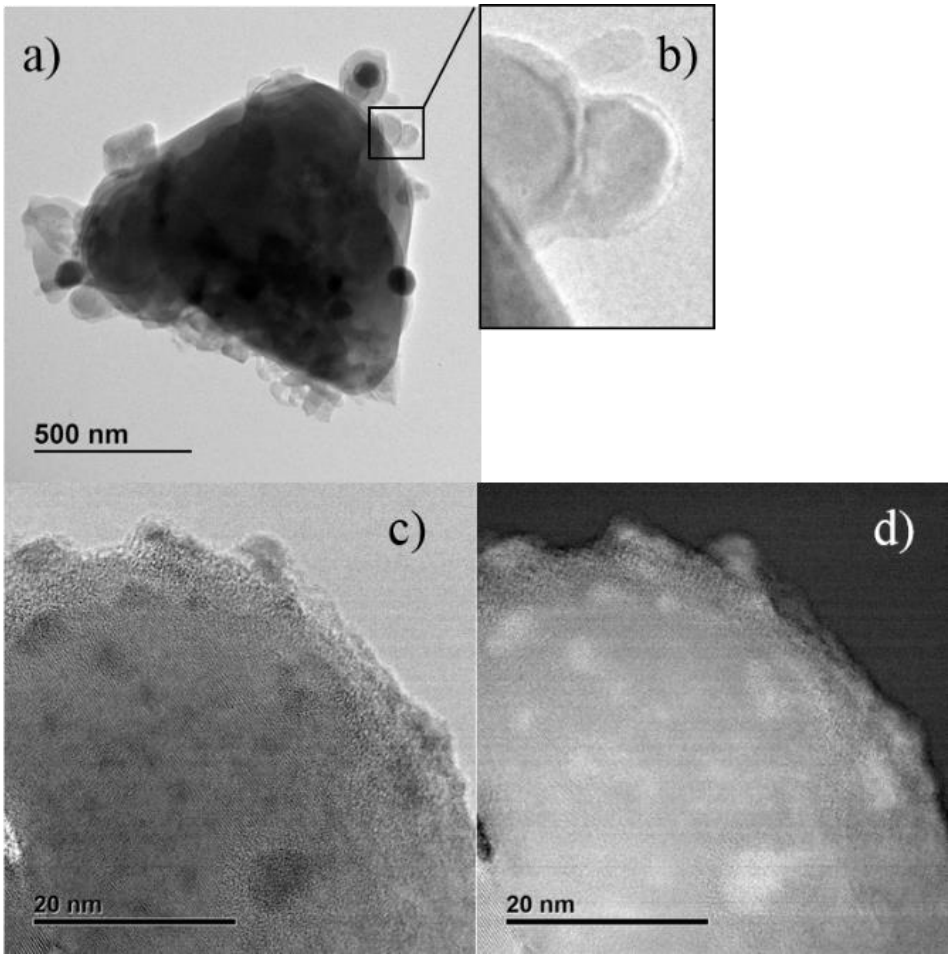


Fig III.9 : a) Image TEM d'un grain de Si décoré par des sphéroïdes d'étain après traitement. b) Grossissement du bord irradié par le faisceau d'électrons c) Micrographie MET de haute résolution de la partie irradiée montrant la ségrégation de l'étain d) Image STEM correspondante.

Effectivement, la décharge spark permet un chauffage localisé de l'électrode SiSn qui assure une diffusion de Sn dans Si à suffisamment haute température (jusqu'à ≈ 1,2 %at), conduisant à la synthèse d'une phase amorphe $Si_{1-x}Sn_x$. Cependant, aucune signature de cette phase n'est détectée dans les spectres EELS, ces derniers ne montrent que les phases c-Si et Sn (fig III.10). Cette absence est probablement due à la trop faible quantité de $Si_{1-x}Sn_x$ présente dans l'échantillon. De plus, aucune oxydation des cristaux synthétisés n'apparaît sur les spectres du fait de leurs grandes tailles. Un scénario expliquant la synthèse de l'alliage SiSn est représenté fig III.11.

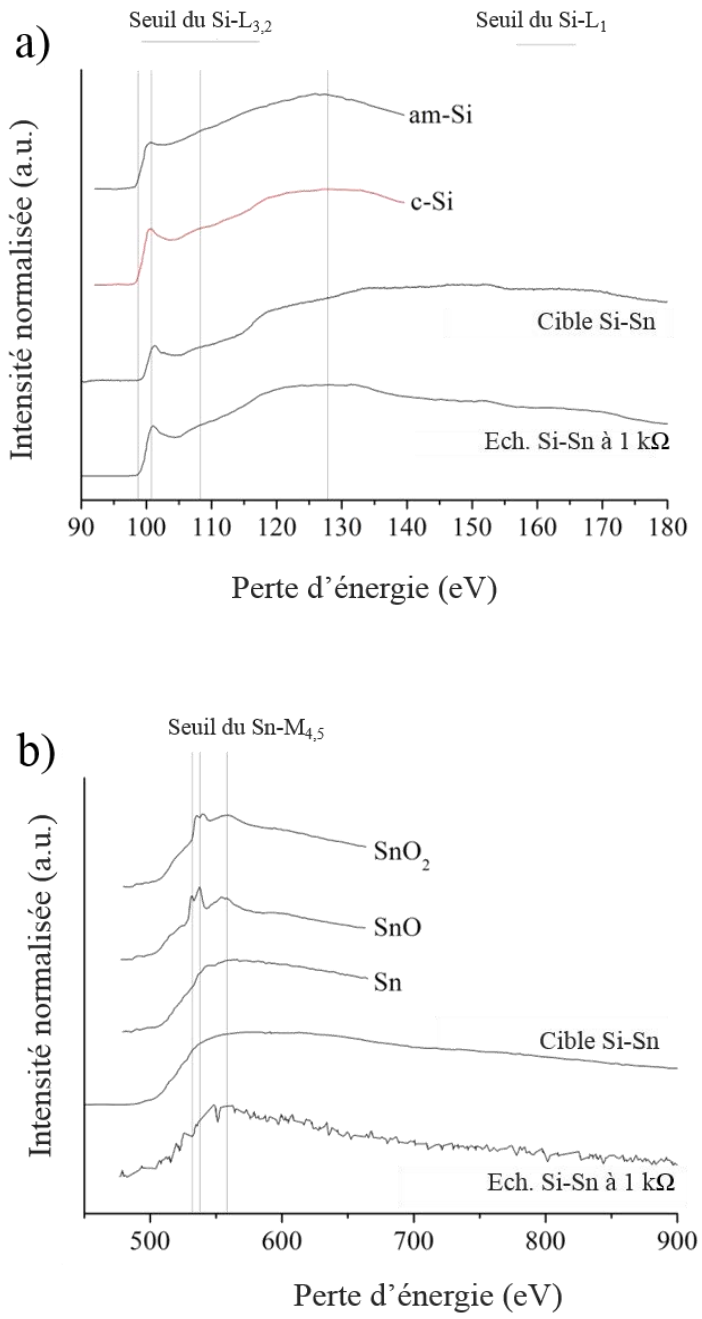


Fig III.10 : a) Spectre EELS au seuil Si-$L_{3,2}$ de l'échantillon synthétisé avec une résistance de 1 kΩ. Les spectres du silicium amorphe, silicium cristallin [17] et de la cible SiSn fritté sont des spectres de référence. b) Spectre EELS au seuil Si-$M_{4,5}$ du même échantillon. Les spectres d'étain et des oxydes d'étain [18] sont fournis pour comparaison.

Ainsi, en fonction de la valeur de la résistance de ballast choisie, nous pouvons synthétiser soit des nanocristaux de silicium et d'étain qui sont ensuite oxydés par contact avec l'air, soit des grains décollés de la cible frittée après chauffage local par plasma conduisant à la formation d'une petite quantité de $Si_{1-x}Sn_x$ sur les bords des grands cristaux de Si décorés par des sphéroïdes d'étain.

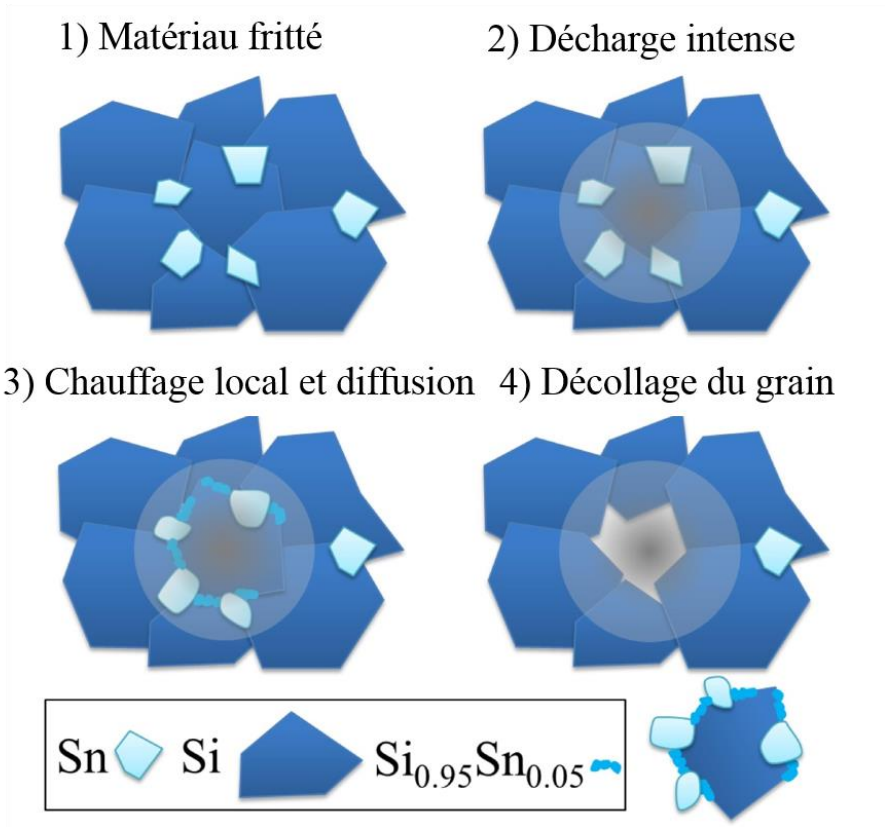


Fig III.11 : Mécanisme de formation des nanoparticules SiSn

Ce dernier mécanisme est, à notre connaissance, le premier du genre jamais observé jusqu'à présent. Appliqué à des électrodes frittées composées de nano-grains, cette méthode conduit à la formation de nanoparticules dispersées et bien définies en taille et en composition. La décharge dans ce cas éjecte simplement des grains de la surface tout en conservant la composition de la phase initiale.

III.4.2. Caractérisation par spectroscopie d'emission optique résolue en temps

III.4.2.1. Cas R_b =10 kΩ

La spectroscopie d'émission optique résolue en temps n'a été réalisée que dans le cas d'un faible courant (avec une résistance de ballast de 10 kΩ) pour les raisons évoquées précédemment. Dans ce cas, on observe sur le spectre d'émission de la décharge présenté fig

III.12, les raies correspondantes aux transitions Si I, Si II et Sn I, provenant des élements présents dans les électrodes. Par contre, aucune transition correspondant aux systèmes N I ou N_2 I provenant de l'azote liquide n'a été observée dans ce cas. L'absence de transitions de N I et de N_2 I a déjà été constatée dans les études des décharges entre deux électrodes d'aluminium dans l'azote liquide [13].

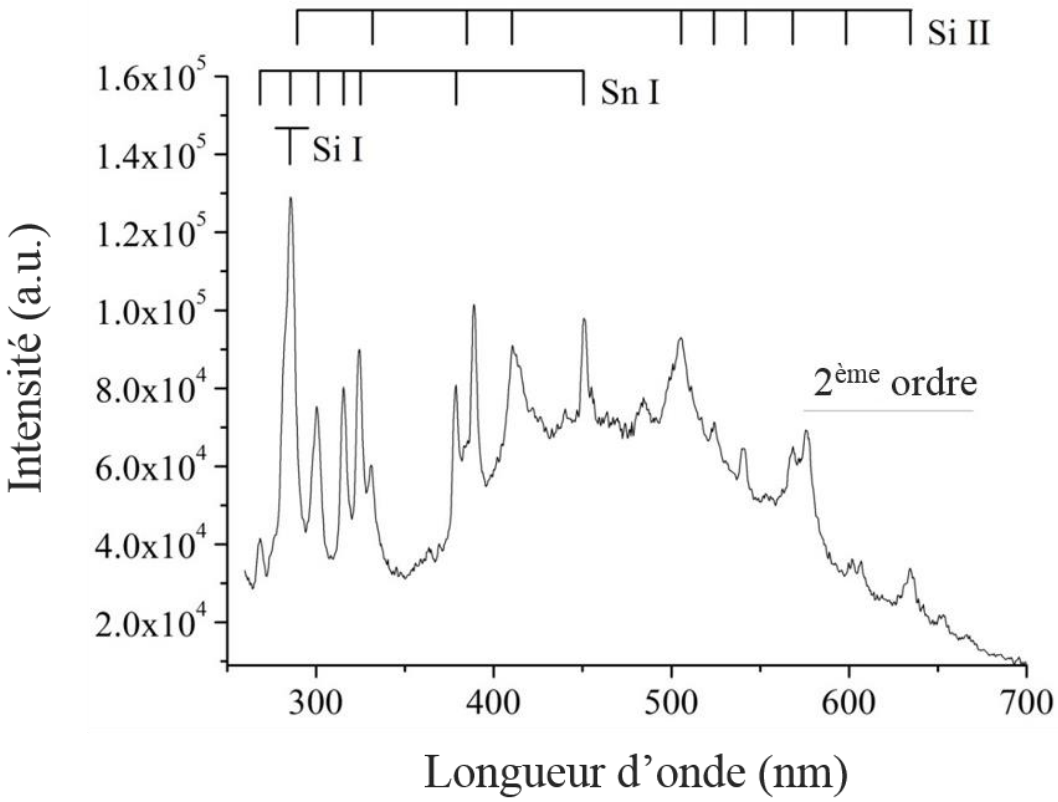


Fig III.12 : Spectre d'émission optique (dans le visible) mesuré dans le cas des décharges avec une résistance de ballast de 10 kΩ entre une électrode fritté Si-10%Sn et une pointe Si immergées dans l'azote liquide. Les raies observées au-delà de 550 nm proviennent du second ordre de diffraction.

D'après la fig III.12, dans la zone à 286 nm, nous remarquons un pic qui peut être attribué à 3 espèces différentes (Si I, Si II et Sn I) qui ne peuvent être discriminées compte tenu de la trop faible résolution spectrale. Afin de séparer les contributions de chacune des espèces, des mesures avec une meilleure résolution spectrale ont donc été réalisées à cette longueur d'onde. Ces mesures (voir fig III.13) permettent de mettre en évidence que la raie à 286 nm précédemment observée résulte de la superposition de la transition de Si I à 288,2 nm, et de deux transitions de Sn I à 284 nm et à 286,3 nm. Dans cette plage de longueur d'onde, nous avons pu enregistrer l'évolution temporelle de ces raies (fig III.14).

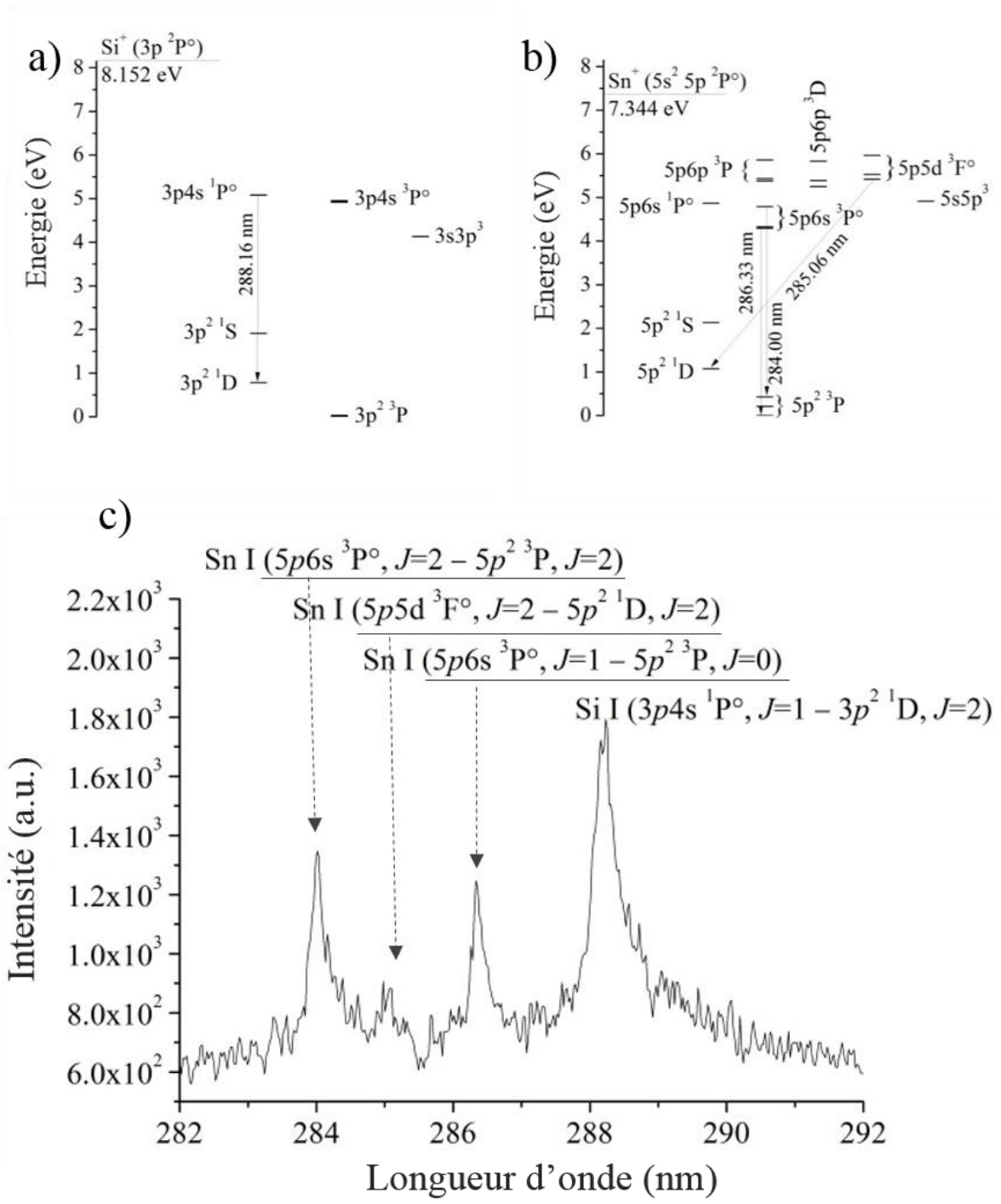


Fig III.13 : a) Diagramme énergétique de Si. b) Diagramme énergétique de Sn. c) Les transitions observées sélectionnées entre 282 et 292 nm sont représentées dans a) et b).

L'évolution temporelle de l'intensité des raies de Si et Sn, compte tenu de l'incertitude de la mesure (liée au faible rapport signal sur bruit) et de la résolution temporelle utilisée (de façon à ne pas diminuer encore plus le faible rapport signal sur bruit), nous ne permet pas de conclure précisément sur le fait que la transition de Si apparaisse légèrement avant ou

simultanément (à 100 ns près) à la transition de Sn, bien que les niveaux supérieurs de ces transitions aient des énergies relativement proches (fig III.13.a et fig III.13.b).

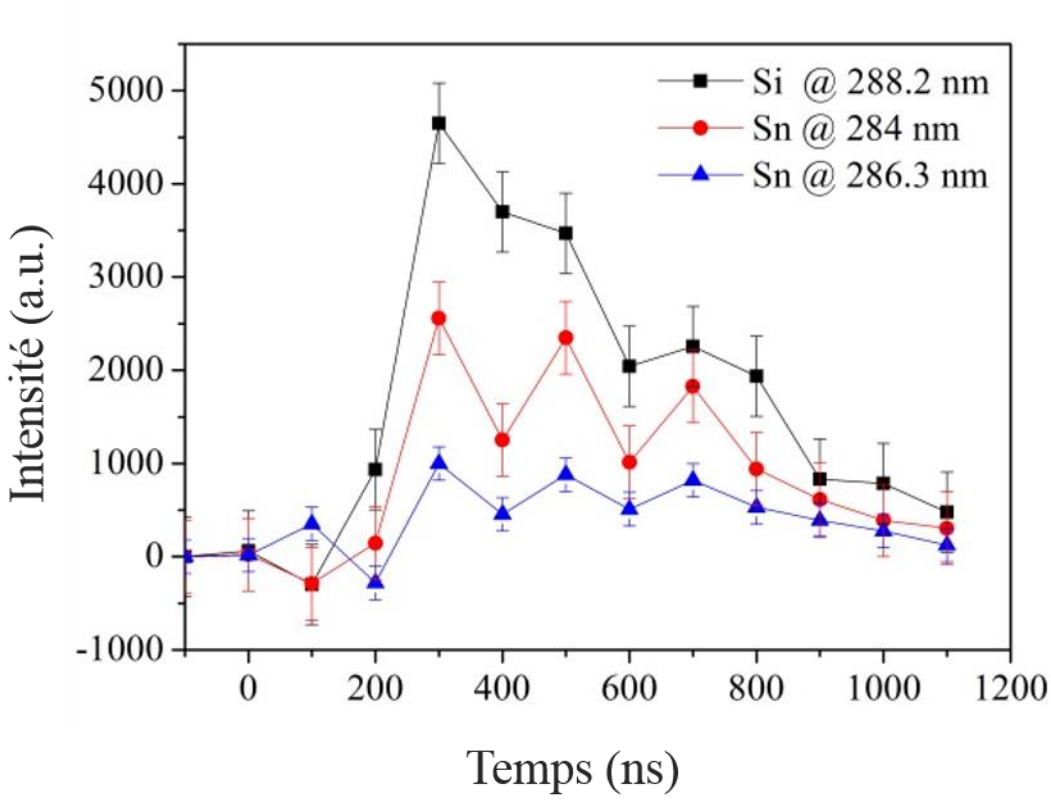


Fig III.14 : L'évolution temporelle de l'intensité des transitions sélectionnées de Si et Sn.

Ce résultat est plutôt inattendu. En effet, la température de fusion de l'étain (232°C) est beaucoup plus faible que celle du silicium (1414°C). Et si les surfaces des électrodes ont été chauffées par la décharge – un mécanisme généralement utilisé pour expliquer la formation des cratères dans les électrodes conductrices pendant l'électroérosion [20] – l'émission de la vapeur d'étain devrait se produire plus tôt que l'émission de celle du silicium et on pourrait s'attendre à voir apparaître dans les spectres d'émission de la décharge les raies d'étain avant celles du silicium. La production de la vapeur de silicium est donc assurée par un autre mécanisme.

A 77 K, température de l'azote liquide, la conductivité intrinsèque du silicium est d'environ 10^{-4} $\Omega^{-1}m^{-1}$ [21]. Après dopage, elle est toujours de l'ordre de 10^{-4} $\Omega^{-1}m^{-1}$ [22] alors que la conductivité de l'étain est de 5×10^{3} $\Omega^{-1}m^{-1}$ [23] dans l'azote liquide. Le courant ohmique est négligeable dans le silicium et seul un fort courant de déplacement traverse le silicium jouant le rôle d'un condensateur. Comme dans le cas des systèmes d'induction, le chauffage

est donc assuré par les courants de Foucault. Ceci induit une élévation rapide de la température par effet Joule local, responsable de l'émission précoce du silicium. De plus, le refroidissement de ces matériaux par l'azote liquide est lié à leurs conductivités thermiques (0,16 W m^{-1} K^{-1} pour Si [23] et 60 W m^{-1} K^{-1} pour Sn [24] à 77 °K). Par conséquent, le refroidissement du Sn est beaucoup plus efficace que celui du Si. Comme aucune nanoparticule de $Si_{1-x}Sn_x$ n'est synthétisée dans ces conditions expérimentales, nous pouvons conclure que la présence simultanée des vapeurs des deux éléments dans la décharge ne conduit pas à la formation des nanoparticules d'alliages, comme nous aurions pu nous y attendre. Ces résultats confirment la difficulté de créer des nanoparticules alliages à partir de deux vapeurs différentes, même si elles sont émises simultanément.

III.4.2.2. Cas R_b =1 kΩ

Dans le cas de R_b =1 kΩ, les décharges produites avec un courant de 10 A sont assez violentes et créent des cratères dans la cible. Les cavités formées piègent la lumière empêchant ainsi les mesures de spectroscopie.

III.5. Conclusions et perspectives

Pour résumer, les décharges entre une électrode pointe en silicium et une électrode plane frittée (Si-Sn) dans l'azote liquide ont donné des résultats inattendus.

En effet, en jouant sur la valeur de la résistance de ballast, nous pouvons obtenir des nanocristaux de Sn intégrés dans une matrice de Si amorphe en utilisant une résistance de 10 kΩ. En utilisant une résistance de 1 kΩ, nous pouvons obtenir de gros grains de Si cristallisés décorés par des sphéroïdes d'étain qui sont chauffés, se détachent de l'électrode fritté et tombent dans la solution. A suffisamment haute température, le chauffage de ces grains permet une diffusion de l'étain dans le silicium en formant une couche d'alliage Si_{1-x} Sn_x sur leurs bords.

Concernant la spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps, nous n'avons détecté aucune transition de l'azote. Seules des transitions de Si I, Si II et Sn I ont été identifiées. Une émission précoce de la vapeur de silicium légèrement avant l'émission de

celle de l'étain (ou simultanément) est due à l'échauffement rapide du silicium par effet Joule local.

Bien que les vapeurs des deux éléments soient émises simultanément, les décharges dans l'azote liquide n'ont permis quelles que soient les conditions testées d'obtenir des nanocristaux de Si-Sn. D'autre part, le mécanisme étudié a montré la possibilité de créer des nanocristaux avec une composition souhaitée en chauffant et décollant les grains d'une électrode frittée par ce type de décharges.

Ce travail permet d'ouvrir des perspectives et montre l'intérêt de l'étude de l'influence de la microstructure d'une électrode frittée sur la formation de NCs d'alliages.

III.6. References

[1] A. Kohandehghan, K. Cui, M. Kupsta, E. Memarzadeh, P. Kalisvaart, D. Mitlin, Nanometer-scale Sn coatings improve the performance of silicon nanowire LIB anodes. *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 11261–11279.

[2] V. Švrček, D. Mariotti, R.A. Blackley, W. Zhou, T. Nagai, K. Matsubara, M. Kondo, Semiconducting quantum confined silicon–tin alloyed nanocrystals prepared by ns pulsed laser ablation in water. *Nanoscale* **5** (2013) 6725–6730.

[3] Y. Akasaka, K. Horie, G. Nakamura, K. Tsukamoto, Y. Yukimoto, Study of Tin Diffusion into Silicon by Backscattering Analysis. *Jpn. J. Appl. Phys.* **13** (1974) 1533–1540.

[4] R. V. S Jensen, T. G. Pedersen & A. N.Larsen, Quasiparticle electronic and optical properties of the Si–Sn system. *J. Phys. Cond.Matter* **23** (2011) 345501.

[5] A. J. Kurt & N. W. Ashcroft Electronic structure of ordered silicon alloys: Direct-gap systems. *Phys. Rev. B* **54** (1996) 14480–14486.

[6] A.M. Hussain, H.M. Fahad, N. Singh, G.A.T. Sevilla, U. Schwingenschlögl and M.M. Hussain. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* **8** (2014) 332.

[7] T. Yonezawa, A. Hyono, S. Sato, O. Ariyada, Preparation of zinc oxide nanoparticles by using microwave-induced plasma in liquid. *Chem. Lett.* **39** (2010) 783–785.

[8] S. Sato, K. Mori, O. Ariyada, H. Atsushi, T. Yonezawa, Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid. *Surf. Coat. Technol.* **206** (2011) 955–958.

[9] S.-M. Liu, M. Kobayashi, S. Sato, K. Kimura, Synthesis of silicon nanowires and nanoparticles by arc-discharge in water. *Chem. Commun.* **37** (2005) 4690–4692.

[10] D. Delaportas, P. Svarnas, I. Alexandrou, S. Hall, Plasma of arc discharge in water for the formation of diverse nanostructures dependent on the anode material. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** (2011) 2628–2629.

[11] A.A. Ashkarran, A. Iraji zad, M.M. Ahadian, S.A. Mahdavi Ardakani, Synthesis and photocatalytic activity of WO_3 nanoparticles prepared by the arc discharge method in deionized water. *Nanotechnol.* **19** (2008) 195709.

[12] N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K.B.K. Teo, G.A.J. Amaratunga, K. Iimura, Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 2783–2788.

[13] H. Chang, M. J. Kao, C. S. Jwo, C. G. Kuo, Y. H. Yeh, W. C. Tzeng, Preparation of Co/Ag nanocompound fluid using ASNSS with aid of ultrasonic orthogonal vibration. *J. Alloys Compounds* **504** (2010) S376–S379.

[14] N. Panuthai, R. Savanglaa, P. Praserthdam, S. Kheawhom, Characterization of copper–zinc nanoparticles synthesized via submerged arc discharge with successive reduction process. *Jap. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 05HA11.

[15] M. Mardanian, A. A. Nevar, M. Nedel'ko, N. V. Tarasenko, Synthesis of colloidal CuInSe2 nanoparticles by electrical spark discharge in liquid. *Eur. Phys. J. D* **67** (2013) 208.

[16] A. Hamdan, C. Noël, J. Ghanbaja and T. Belmonte, Comparison of aluminium nanostructures created by discharges in various dielectric liquids. *Plasma Chem. Plasma Process.* **34** (2014) 1101–1114

[17] L. Dori, J. Bruley, D.J. DiMaria, P.E. Batson, J. Tornello and M. Arienzo, Thin-oxide dual-electron injector annealing studies using conductivity and electron energy-loss spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 2317.

[18] H. Lorenz, Q. Zhao, S. Turner, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Klötzer, C. Rameshan and S. Penner, Preparation and structural characterization of SnO_2 and GeO_2 methanom steam reforming thin film model catalysts by (HR)TEM. *Materials Chem. Phys.* **122** (2010) 623.

[19] M. Kobayashi, S.-M. Liu, S. Sato, H. Yao and K. Kimura, Optical evaluation of silicon nanoparticles prepared by arc discharge method in liquid nitrogen. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 6146–6152.

[20] A. Hamdan, F. Kosior, C. Noel, G. Henrion, J.-N. Audinot, T. Gries, T. Belmonte, Plasma-surface interaction in heptane. *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 213303.

[21] C. T. Sah, Fundamentals of solid-state electronics: solution manual, Ed. by World Scientific Publishing, Singapore 1996.

[22] E.H. Putley, W.H. Mitchell, The electrical conductivity and Hall effect of silicon. *Proc. Phys. Soc.* **72** (1958) 193–200.

[23] M. C. Karamargin, C. A. Reynolds, F. P. Lipschultz, P. G. Klemens, Thermal and Electrical Conductivity of Pure Tin from 4.5 to 77° K. *Phys. Rev. B* **5** (1972) 2856–2863

[24] C. J. Glassbrenner, G. A. Slack, Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point. *Phys. Rev.* **134** (1964) A1058–A1069.

Chapitre IV : Synthèse de nanocristaux de type Cu-Zn par décharges spark dans l'azote liquide.

Table des figures

Fig IV.1 : Caractéristique courant-tension : cas du zinc dans l'azote liquide à 10 kV sans résistance de ballast. 125

Fig IV.2 : Micrographie MET à différentes échelles a) des nanoparticules de CuO synthétisées entre 2 électrodes en cuivre par décharges dans l'azote liquide b) des nanofeuillets de ZnO synthétisés entre 2 électrodes en zinc. 127

Fig IV.3 : a) Image AFM des nanofeuillets de ZnO b) les profiles correspondants aux 3 traits tracé sur l'image. 127

Fig IV.4 : Micrographies MET a) à faible et b) à fort grandissement des NPs cœur-coquille Cu@ZnO formées d'un cœur en Cu et d'une coquille en ZnO, synthétisées en commençant par des décharges entre électrodes de cuivre, c) Identification des plans correspondant aux anneaux 1 à 9 du cliché de diffraction présenté en d). 129

Fig IV.5 : a)Spectre EELS au seuil Cu-$L_{3,2}$ de l'échantillon Cu@ZnO synthétisé en commençant par des décharges entre des pointes de cuivre. Les spectres (Cu, CuO et Cu_2O) [35] sont des spectres de référence. b) Spectre EELS au seuil Zn-$L_{3,2}$ du même échantillon. Les spectres de références Zn [36] et ZnO [37] sont fournis pour comparaison. 130

Fig IV.6 : Micrographies MET a) à faible et b) à fort grandissement de l'échantillon préparé avec des décharges entre des électrodes de Zn puis entre des électrodes de Cu dans l'azote liquide 131

Fig IV.7 : a) NP synthétisée par des décharges entre deux électrodes de Cu dans de l'azote liquide chargé par des nanofeuillets de Zn et b)c)d) les analyses EELS respectivement au seuil $L_{3,2}$ du zinc de la zone II de l'échantillon et au seuil $L_{3,2}$ du cuivre de la partie I et III respectivement. 132

Fig IV.8 : a) NP synthétisée par des décharges entre deux pointes de Zn puis entre deux pointes de Cu dans l'azote liquide montrant un défaut au niveau de la coquille (zone encerclée en jaune). b) c) et d) micrographies MET de la NP filtrées par énergie du Cu, O et Zn respectivement. 133

Fig IV.9 : Cliché de diffraction correspondant à la particule présentée dans la Fig IV.8.a (à gauche) et Identification des plans hkl des anneaux 1 à 7 (à droite)..... 133

Fig IV.10 : Schéma montrant les différents mécanismes de synthèse des nanostructures cœur-coquille a) NP de Cu enveloppée par les nanofeuillets de Zn (transformée en Cu@ZnO après

exposition à l'air) b) NP de Cu recouverte complètement par les feuillets de Zn présents dans l'azote liquide (transformée en Cu@ZnO après oxydation à l'air) b') NP de Cu recouverte partiellement par les feuillets de Zn présents dans l'azote liquide (transformée en Cu_2O@ZnO après oxydation à l'air)..... 134

Fig IV.11 : Diagramme de phase binaire des éléments Cu et Zn représenté à gauche et à droite une analyse aux rayons X du fil en laiton montrant sa composition en une seule phase d'alliage. 135

Fig IV.12 : a) image MET fond clair à faible grandissement des NPs synthétisées à partir des électrodes en laiton b) cliché de diffraction correspondant montrant la présence de Cu_2O et de ZnO c) micrographie haute résolution montrant les nanoparticules cristallisées de Cu_2O et de ZnO. 136

Fig IV.13 : Spectre EELS mesuré de l'échantillon synthétisé à partir des électrodes en laiton a) au seuil Zn-$L_{3,2}$ b) au seuil Cu-$L_{3,2}$. Les spectres (Cu, CuO et Cu_2O) [35] et les spectres Zn [36] et ZnO [37] sont des spectres de référence fournis pour comparaison. 137

Fig IV.14 : cartographie EDS d'un agglomérat montrant une répartition homogène des NPs de Cu_2O et de ZnO. 138

Fig IV.15 : Image haute résolution d'une particule cœur-coquille Cu@ZnO d'environ 18 nm de diamètre. En haut à gauche, la FFT de cette particule prouve la présence de Cu et de ZnO. 139

Fig IV.16 : Spectres EDS d'une nanoparticule d'environ 115 nm de diamètre enregistrés sur les zones indiquées par une croix blanche (sur la particule et sur le voile) et les analyses élémentaires correspondantes. 140

Fig IV.17 :a) Micrographie MET en fond clair à faible grossissement des NPs synthétisées à partir d'une électrode en zinc et d'une autre en cuivre. L'agglomération des feuillets de zinc est bien claire. b) image haute résolution montrant une NP Cu_2O@ZnO bien cristallisée. Pour plus de précision la distance interplanaire (0,21 nm) correspondant à Cu_2O (111) est mesurée sur 10 plans. c) spectre EELS enregistré au seuil Cu-$L_{3,2}$ montrant la présence de Cu_2O et de ZnO. 141

Fig IV.18 : Principales transitions observées lors des décharges dans l'azote liquide entre deux pointes en Cu (courbe noire), deux pointes en Zn (courbe rouge) et deux pointes en laiton (courbe bleue). 142

Fig IV.19 : Diagramme de Grotrian pour Cu (à gauche) et Zn (à droite) montrant les transitons observées expérimentalement. 143

Fig IV.20 : Evolutions temporelles des émissions optiques enregistrées toutes les 50 ns a) des décharges entre deux électrodes de laiton b) des décharges entre une électrode de cuivre (+10 kV) et une de zinc (reliée à la masse). 143

Fig IV.21 : Spectres résolus dans le temps des raies résonnantes auto-absorbées du cuivre émises lors des décharges entre deux électrodes en laiton mesurée avec le réseau 1200 tr/mm. Les raies de référence [39] (Cu en noir et Zn en blanc) sont fournies pour comparaison. 144

Fig IV.22 : Spectres résolus dans le temps pour les zones 475 et 515 nm montrant des raies émises à partir des décharges entre deux électrodes en laiton mesurée avec le réseau 1200 tr/mm. Les raies de référence [39] (Cu en noir et Zn en blanc) sont fournies pour comparaison. 145

Fig IV.23 : Evolution temporelle pour les raies sélectionnées du cuivre et du zinc a) dans le cas des décharges entre deux électrodes en laiton b) dans le cas des décharges entre une électrode reliée à la haute tension (Cu) et une autre à la masse (Zn). 146

Fig IV.24 : Spectres résolus dans le temps enregistrés pour les zones 330, 475 et 515 nm lors des décharges entre une électrode reliée à la haute tension (Cu) et l'autre à la masse (Zn). 147

Fig IV.25 : Spectres d'émission optique résolus dans le temps des décharges a) entre deux électrodes en zinc immergées dans de l'azote liquide contenant des NPs de cuivre (environ 18000 décharges) b) entre deux électrodes en cuivre immergées dans de l'azote liquide chargé de nanofeuillets de zinc (18000 décharges). Le temps d'intégration est de 50 ns et les intensités des spectres sont normalisées (les raies non-indexées sont considérées comme des raies parasites). 150

Fig IV.26 : Spectre d'émission optique enregistré à 200 ns après le début de la décharge entre deux électrodes en cuivre immergées dans de l'azote liquide chargé de nanofeuillets de zinc. Les raies détectées correspondent aux transitions de Cu I et N II. Aucune transition de Zn I n'a été identifiée. Le temps d'intégration est de 50 ns et les intensités des spectres sont normalisées 151

Fig IV.27 : Spectre d'émission optique enregistré à 100 ns après le début de la décharge entre deux électrodes en cuivre immergées dans de l'azote liquide chargé de nanofeuillets de

zinc(en noir) et chargé de NPs sphériques de Cu et Zn (en rouge). Les raies détectées correspondent aux transitions de Cu I et N II. 153

Chapitre IV : Synthèse de nanocristaux de type Cu-Zn par décharges spark dans l'azote liquide.

IV.1. Résumé

Par des décharges spark impulsionnelles nanosecondes dans l'azote liquide, nous pouvons élaborer des nanoparticules ayant différentes compositions et morphologies. Le zinc présente un comportement inattendu avec ce type de procédé, et en fonction de la nature des électrodes utilisées, en zinc pur ou en laiton ($Cu_{63}Zn_{37}$), nous pouvons ainsi synthétiser soit des nanofeuillets soit des nanoparticules sphériques de zinc. En effet, plusieurs configurations ont été testées pour le système cuivre-zinc, un système contenant deux matériaux prometteurs et attrayants pour des applications dans des domaines divers (comme par exemple la catalyse [1-3] ou l'électronique flexible [4-7]).

D'abord, l'utilisation d'une électrode de cuivre et d'une électrode de zinc aboutit à la formation de nanoparticules de taille généralement inférieure à 20 nm de type cœur-coquille Cu@Zn (cœur=Cu @ coquille=Zn) sans vraiment allier les deux éléments. Une fois l'azote liquide évaporé, leur oxydation au contact de l'air permet leur transformation en oxydes en formant des nanoparticules Cu_2O@ZnO. Ensuite, si les deux électrodes utilisées sont en laiton ($Cu_{63}Zn_{37}$), les plus petites nanoparticules synthétisées sont soit des nanoparticules de cuivre, soit des nanoparticules de zinc, qui sont ensuite oxydées au contact de l'air pour donner respectivement des nanoparticules de Cu_2O et de ZnO. Avec cette configuration également, aucun alliage n'est formé.

Ensuite, des nanoparticules de type « cœur-coquille » peuvent aussi être synthétisées en utilisant un procédé en deux étapes. Dans une première étape, les nanoparticules de cuivre (respectivement les nanofeuillets de zinc) sont synthétisées en érodant deux électrodes de

cuivre pur (respectivement de zinc). Dans une deuxième étape, les électrodes sont remplacées par des électrodes de zinc (respectivement de cuivre) dans le liquide chargé de nanoparticules de cuivre (respectivement de nanofeuillets de zinc). Après l'oxydation à l'air (une fois l'azote liquide évaporé), nous obtenons des nanoparticules Cu@ZnO coeur-coquilles quelle que soit la configuration. La coquille est toujours en ZnO, en raison de la formation inhabituelle de nanofeuillets de zinc (des nanoparticules sphériques sont normalement obtenues par ce type de décharges). Lorsque les électrodes de cuivre sont utilisées en premier, les nanoparticules de cuivre sont enveloppées dans des nanofeuillets de ZnO. En outre, lorsque les électrodes de Zn sont utilisées en premier, les nanoparticules de cuivre frappent les nanofeuillets de zinc et se recouvrent pour former également Cu@ZnO. Dans ce dernier cas, nous trouvons parfois Cu_2O@ZnO en très faible quantité. Cette oxydation du cuivre est alors attribuée à une défaillance de la coquille protectrice en zinc.

Enfin, des mesures de spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps ont été menées pour toutes les configurations citées. Dans les deux premiers cas, cette méthode de caractérisation nous aide à expliquer l'absence de formation d'alliages lorsque les électrodes sont constituées de différents matériaux. Dans les cas où le procédé est réalisé en deux étapes, les mesures révèlent que les raies de Cu et les raies de Zn ne sont jamais émises simultanément, prouvant que les nanoparticules synthétisées dans la phase 1 et se trouvant dans l'azote liquide restent à l'extérieur de la zone de décharge. Si nous synthétisons d'abord des nanofeuillets de zinc, nous observons exclusivement une émission des raies de l'ion N^+ pendant les 200 premières nanosecondes de décharges entre les électrodes de cuivre, ce qui met en évidence l'importante énergie dissipée dans ces décharges.

IV.2. Introduction

L'électronique flexible et à faible coût nécessite des couches conductrices à haute conductivité électrique [4]. En particulier, ces couches sont fabriquées par impression d'encres conductrices de nanoparticules métalliques [5]. Actuellement, la plupart des encres conductrices utilisées sont basées sur des nanoparticules d'argent ($\sigma = 63x10^6$ S.m^{-1}) [6]. Le cuivre ($\sigma = 59,6x10^6$ S.m^{-1}) peut également être un candidat possible mais étant donné son oxydation rapide en présence d'oxygène et la diminution de sa conductivité qui en découle, son utilisation est contraignante pour la fabrication de ces composants [7]. D'après une étude réalisée sur l'évolution de la conductivité électrique des nanofluides contenant des nanoparticules de CuO à une concentration de 0,18 g/l dans l'eau pure (d'environ 89 nm de diamètre), la conductivité atteint $0,097x10^{-4}$ S.m^{-1} à 25°C [8]. Pour cela, l'utilisation de nanoparticules bimétalliques ou d'alliages peut avoir un grand intérêt. En contrôlant leurs compositions, leurs phases cristallines et leurs morphologies, ces matériaux peuvent présenter des propriétés remarquables et avantageuses.

Néanmoins, l'oxyde de cuivre présente des propriétés qui le rendent intéressant dans d'autres domaines. En effet, les oxydes CuO et ZnO sont des semi-conducteurs (S-C) largement étudiés. Ils présentent des activités photocatalytiques importantes et pourraient être des bons candidats pour la photocatalyse et les cellules solaires [9-11]. De plus, les oxydes du zinc et du cuivre peuvent également être utilisés dans la fabrication des capteurs [12-14]. Leurs gaps sont d'environ 3,3 eV, 1,2-1,9 eV et 2,3 eV pour le ZnO (S-C intrinsèque de type n), CuO (S-C intrinsèque de type p) et Cu_2O (S-C intrinsèque de type p) respectivement. Néanmoins, jusqu'à présent, le système composé d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre (CuO-ZnO) n'a été que très peu étudié. Des nanostructures de type cœur-coquille ont été rapportées récemment par Tamanis *et al*. [15].

La synthèse de nanoparticules d'oxydes de cuivre et de zinc par des décharges dans les liquides diélectriques a été largement explorée [16-21], mais ce n'est pas le cas pour les NPs alliages et les NPs cœur-coquilles. Récemment, Panuthai *et al*. [22] dans leur publication ont étudié l'alliage cuivre-zinc. Ils ont utilisé les décharges d'arc submergées dans les liquides pour faire leur synthèse. Des nanoparticules sphériques ont ainsi été synthétisées à partir d'électrodes en laiton avec différentes teneurs en cuivre (90Cu/10Zn et 65Cu/35Zn) dans trois

liquides diélectriques différents (éthylène glycol, éthanol et eau déionisée). Ces NPs contiennent du Cu, Cu-Zn et de l'oxyde de zinc sans oxyde de cuivre. Leurs travaux ont également montré que la distribution en taille des nanoparticules dépend légèrement du liquide. Les nanoparticules les plus petites (respectivement les plus grandes), de 5 à 15 nm (respectivement de 20 à 50 nm) ont été obtenues dans l'éthylène glycol (respectivement dans l'eau).

Holse *et al.* [23] ont étudié le comportement dynamique des nanoparticules CuZn dans des conditions oxydantes et réductrices. Lors de l'oxydation dans le dioxygène, l'alliage métallique CuZn produit à partir d'une source de clusters se transforme en nanocristaux séparés de CuO et ZnO. Plus précisément, nous constatons que le CuO se sépare à la surface de l'alliage et recouvre partiellement les nanocristaux de ZnO.

Par ailleurs, Karahaliou *et al.* [24] ont synthétisé des NPs cœur-coquille de $CuO@Ta_2O_5$ par décharges d'arcs électriques dans l'eau. Ces décharges se produisent entre deux électrodes, l'une en graphite et l'autre en acier inoxydable, sous forme de « U » contenant de micro-grains comprimés de cuivre et de tantale. Les mécanismes impliqués dans la synthèse des NPs de $CuO@Ta_2O_5$ ne sont pas encore clarifiés.

En outre, plusieurs tentatives pour synthétiser les NPs d'alliage par des plasmas dans des liquides ont été rapportées récemment. Par exemple, Pootawang *et al.* [25] ont utilisé des décharges impulsionnelles (délivrées par un générateur unipolaire de courant continu) entre des électrodes de Pt et d'Ag dans une solution contenant de l'eau, du chlorure de sodium NaCl et du dodécylsulfonate de sodium. Ils ont obtenu des particules bimétalliques Ag/Pt sous forme de nanocomposites et de NPs d'oxyde de Pt. Kim *et al.* [26] ont aussi utilisé du palladium et du platine qui sont totalement miscibles l'un dans l'autre. Deux électrodes, une en Pt et l'autre en Pd, ont été immergées dans de l'eau déionisée contenant du KOH. En utilisant un générateur de courant continu, ils ont obtenu des NPs Pt_1Pd_{99} ou $Pt_{94}Pd_6$ alors qu'avec un générateur d'impulsions bipolaires, ils ont produit un mélange contenant des NPs d'alliage Pt, Pd et $Pt_{40}Pd_{60}$ (d'environ 2 à 3 nm de diamètre). Saito *et al.* [27] ont étudié de nombreux systèmes : NiCu, NiCr, SnPb, SbSn et NiSn. Une cathode de l'un de ces alliages et une anode de Pt ont été immergées dans un électrolyte 0,1 M (NaOH ou KCl) et soumis à une décharge en courant continu. D'abord, ils ont synthétisé des NPs formées de solution solide de Cu-43% Ni, Cu-66% Ni, Ni-21% Cr et Ni-9% Cr. Ensuite, des NPs formés d'alliages Bi-30% Sn, Sn-25% Zn et SnSb ont en partie été oxydés pour former respectivement $Bi_2Sn_2O_7$, $SnZnO_3$ et SnO_2. Enfin,

les NPs synthétisées à partir Sn-35% Pb à l'eutectique ont montré la coexistence de phases riches en Pb et des phases riches en Sn. Dans tous les cas, des NPs de grandes tailles dont les diamètres sont supérieurs à 100 nm typiquement, ont été obtenues aussi. Mardanian *et al.* [28] ont utilisé une suspension contenant une poudre de $CuInSe_2$ dans de l'éthanol et un fil de tungstène comme anode. Utilisant des décharges à courant alternatif pulsé, ils ont pu obtenir un mélange de NPs de Se, In, In_4Se_3, $CuSe_2$ et $CuInSe_2$. Une grande partie des nanoparticules synthétisées de tailles comprises entre 20 et 40 nm se sont agrégées pour former des amas sphériques d'environ 80 à 200 nm de diamètre. En utilisant des électrodes en Co et Ag immergées dans un électrolyte contenant 0.1 M (HCl et NaOH), Chang *et al.* [29] ont eu l'idée de combiner une décharge impulsionnelle de courant continu à une vibration ultrasonore (à une fréquence de 20 kHz). Ils ont obtenu un mélange de NPs d'Ag, Co et Co_3O_4 ayant une taille moyenne de 30 nm.

Pour résumer, l'oxydation des NPs synthétisées se produit soit directement dans le liquide, soit au contact de l'air, une fois que les NPs sont retirées du liquide pour être caractérisées dans un microscope en transmission par exemple. Dans toutes les situations, nous comprenons facilement que cette oxydation n'a pas d'influence si les NPs sont des métaux nobles comme Pt ou Pd. La taille des NPs peut avoir une faible influence sur leur oxydation si elle dépasse les 20 nm typiquement. Dans ce cas, pour certains métaux (comme Al, Ti, etc.) dits « métaux valve », une couche d'oxyde passive peut se former à la surface de la NP. Cette couche a pour rôle de protéger le noyau (la NP) contre l'oxydation et elle limite l'augmentation de la teneur relative en oxygène qui reste négligeable par rapport au volume de la NP. Par contre, si le rayon de la NP est de l'ordre de l'épaisseur de cette couche (disons 3 à 5 nm) ou si la particule est grande et facilement oxydable (comme dans le cas du fer), l'oxydation dans ce cas ne peut pas être limitée. L'oxydation de telles particules ne dépend plus que du temps d'exposition à une atmosphère oxydante. Après une certaine durée qui diffère d'un métal à un autre, la particule est alors entièrement oxydée.

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'étudier le système Cu-Zn, pleinement documenté dans le travail de Holse *et al.* [23]. En effet, nous avons travaillé sur deux aspects. Le premier aspect, par simple décharges entre deux électrodes (laiton, cuivre et/ou zinc) dans l'azote liquide, nous avons pu déterminer si des NPs d'alliage ont été formées ou non avant l'oxydation à l'air comme décrit ci-après. Des expériences complémentaires ont été réalisées

avec une électrode de zinc et une contre-électrode de cuivre afin de vérifier s'il était possible ou non de créer des nanostructures d'alliage CuZn par cette méthode. Une attention particulière a été accordée à la spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps pour nous aider à soutenir notre raisonnement. Le second aspect concerne la formation des nanoparticules cœur-coquille grâce à une synthèse réalisée en deux étapes. Les décharges sont effectuées, en premier temps, entre deux électrodes de cuivre pour synthétiser des NPs de cuivre. Puis, de nouvelles décharges sont effectuées entre deux électrodes de Zn dans le même liquide où les NPs de Cu formées dans la première étape sont présentes. Nous nous attendons à obtenir de cette façon des NPs cœur-coquille Cu@Zn et donc que le zinc enveloppe les NPs de Cu formées lors de la première étape. Pour obtenir des NPs de Zn@Cu, nous supposons qu'il suffit simplement d'inverser l'ordre des étapes 1 et 2. Malheureusement, il s'avère que ce n'est pas aussi simple, les résultats dans ce cas seront abordés dans ce qui suit. La dernière étape correspond à l'oxydation des NPs qui se produit une fois que l'azote liquide s'est évaporé et que les NPs sont exposées à l'air, ce qui conduit à la transformation des métaux en oxydes.

En plus de la caractérisation des NPs formées à l'aide de différents diagnostics, nous avons également caractérisé les décharges par spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps (à l'échelle de la nanoseconde) pour clarifier les mécanismes de croissance de ces nanostructures.

IV.3. Dispositif expérimental et synthèse des nanostructures

IV.3.1. Conditions expérimentales

Le dispositif utilisé est le même que celui détaillé dans le chapitre II et dans la référence [30]. Une haute tension impulsionnelle d'une amplitude de 10 kV est appliquée à la première électrode, la deuxième étant reliée à la masse. Dans cette partie, nous n'avons pas utilisé de résistance de ballast. Le temps de montée d'une impulsion est d'environ 30 ns (fig.IV.1) dans ce cas. La configuration adoptée ici est celle de type pointe-pointe. Les électrodes sont deux fils du même matériau et de 1 mm de diamètre, soit du cuivre, soit du zinc, soit du laiton

($Cu_{63}Zn_{37}$). Dans un deuxième cas, une pointe de zinc et une autre de cuivre sont aussi utilisées.

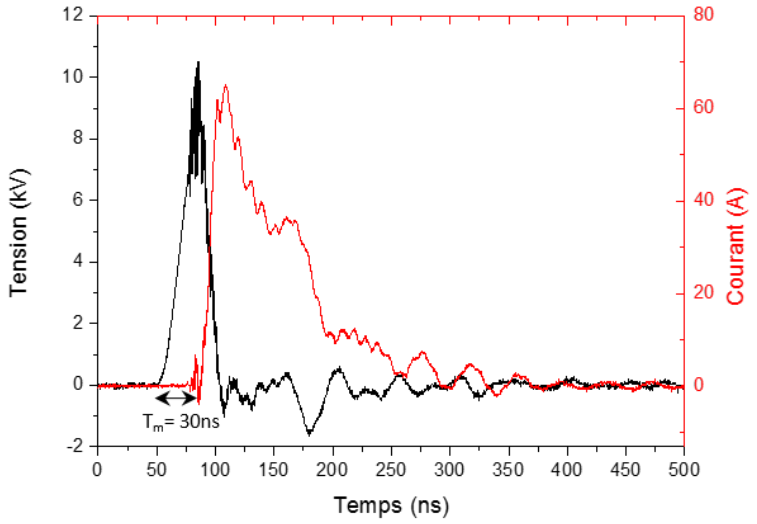


Fig IV.1 : Caractéristique courant-tension : cas du zinc dans l'azote liquide à 10 kV sans résistance de ballast.

IV.3.2. Procédé de synthèse

Les synthèses se font soit en une étape soit en deux étapes pour l'élaboration des nanoparticules cœur-coquilles. En une étape, la synthèse consiste à utiliser un matériau pour la synthèse des NPs dans l'azote liquide, qui est connu pour être inerte dans nos conditions [31-33]. L'expérience se fait en appliquant une haute tension de 10 kV (avec une durée d'impulsion de 75 ns) entre les deux électrodes espacées de 100 µm environ. Après une demi-heure de décharges successives à une fréquence de 10 Hz, le liquide diélectrique (azote) est enrichi par les NPs. Nous attendons ensuite son évaporation complète pour récupérer les NPs synthétisées.

Concernant la synthèse en deux étapes, la première étape est identique à la synthèse en une étape. Après l'enrichissement du liquide par les NPs de synthétisées durant la première étape et avant l'évaporation du liquide, la deuxième étape peut débuter. Dans cette nouvelle étape, les décharges se font entre deux électrodes d'un deuxième matériau dans le même bain (l'azote liquide contenant les NPs du premier matériau) afin de produire des nanostructures cœur-coquille. On s'attend dans ce cas à ce que le premier matériau utilisé

forme le cœur et que le deuxième forme la coquille, par dépôt à la surface des premières particules.

Les nanoparticules obtenues à la fin des synthèses sont collectées sur un substrat en silicium et sur des grilles de TEM déposées au fond du Dewar au-dessous des pointes, pour être ensuite caractérisées par microscopies électroniques à balayage et en transmission (voir paragraphe II.6.2) de façon à obtenir des informations concernant la morphologie, la cristallinité et la composition chimique de ces NPs.

De même, des mesures de spectroscopie d'émission optique (voir chapitre II.7) de la décharge ont été réalisées. Les spectres enregistrés avec un temps d'acquisition de 50 ns ont été moyennés sur 50 évènements.

IV.4. Résultats et discussion

IV.4.1 Caractérisation des nanomatériaux

IV.4.1.1. L'érosion du zinc

Si l'érosion des électrodes en cuivre dans les conditions citées précédemment produit des NPs sphériques (fig IV.2.a), l'érosion du zinc par des décharges spark aboutit à des résultats inattendus. En effet, ces décharges forment des nanostructures bidimensionnelles (nanofeuillets) avec quelques NPs dispersées (fig IV.2.b).

Dans un premier temps, nous avons analysé les résultats obtenus par des décharges entre deux pointes en cuivre. Après évaporation de l'azote liquide, les NPs sont exposées à l'air puis introduites dans la chambre du microscope (MET). L'étude MET montre la présence des NPs d'oxyde du cuivre (CuO) ayant une distribution en taille variant entre 2 et 10 nm de diamètre. De plus, des NPs plus grosses (30-50 nm de diamètre) ont été également aperçues mais en faible quantité.

De même, nous avons analysé les résultats obtenus par des décharges entre deux pointes en zinc. Les analyses TEM montrent encore une fois de l'oxyde du métal synthétisé (ZnO).

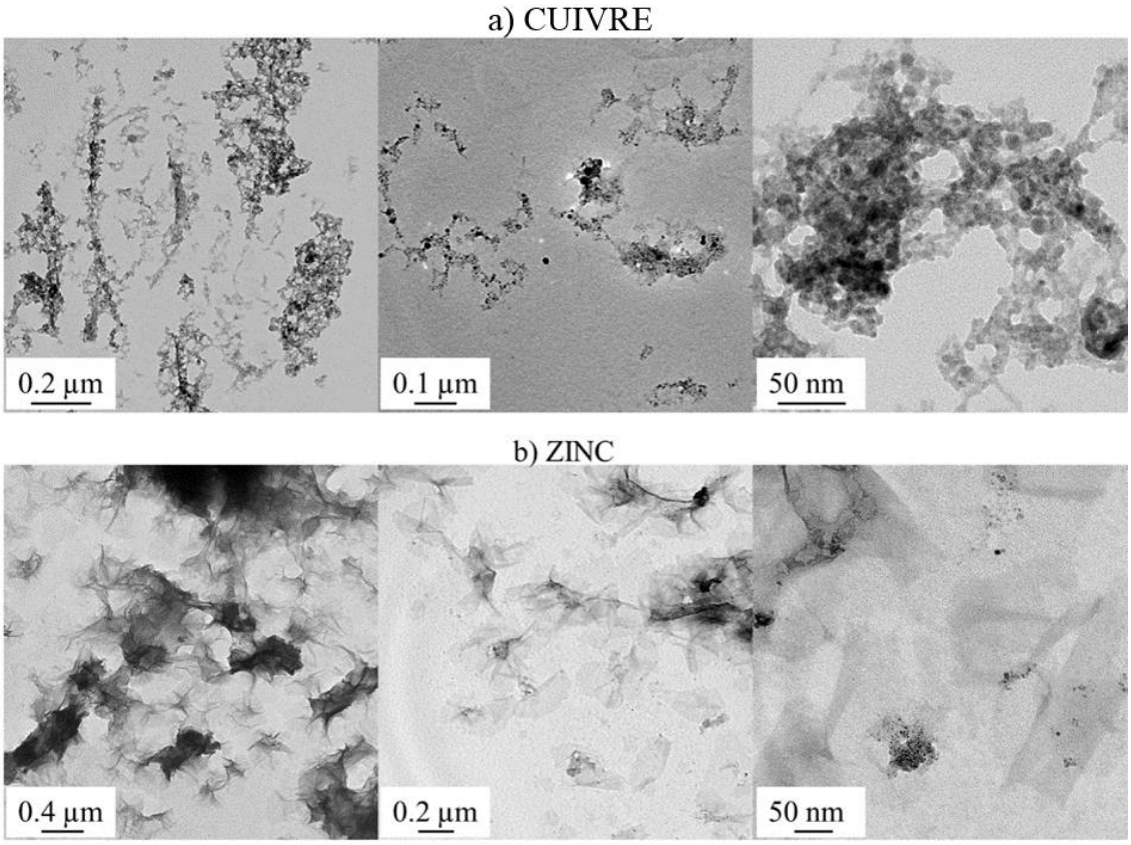


Fig IV.2 : Micrographie MET à différentes échelles a) des nanoparticules de CuO synthétisées entre 2 électrodes en cuivre par décharges dans l'azote liquide b) des nanofeuillets de ZnO synthétisés entre 2 électrodes en zinc.

Des analyses AFM ont été menées afin de déterminer l'épaisseur de ces nanofeuillets qui est estimée à une valeur typique de 4 nm (fig IV.3).

L'érosion des métaux par ce type de décharges dans les liquides diélectriques (ici l'azote liquide) forment normalement des NPs sphériques, le comportement du zinc dans ce cas est vraiment singulier.

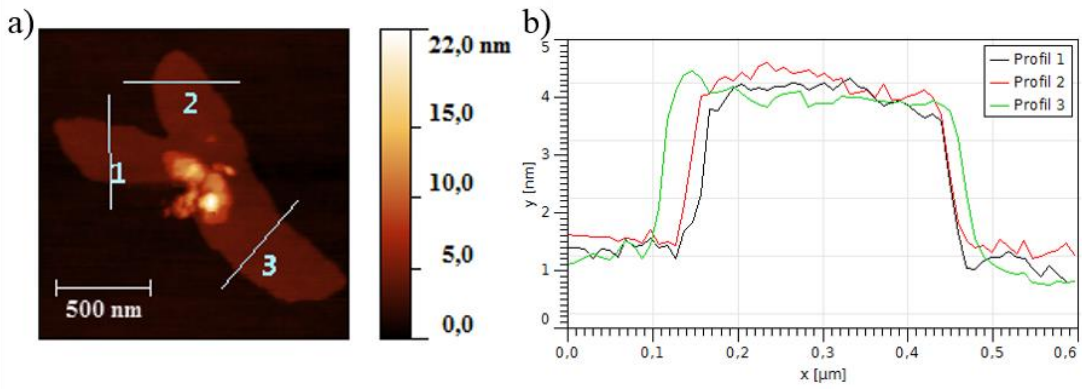


Fig IV.3 : a) Image AFM des nanofeuillets de ZnO b) les profiles correspondants aux 3 traits tracé sur l'image.

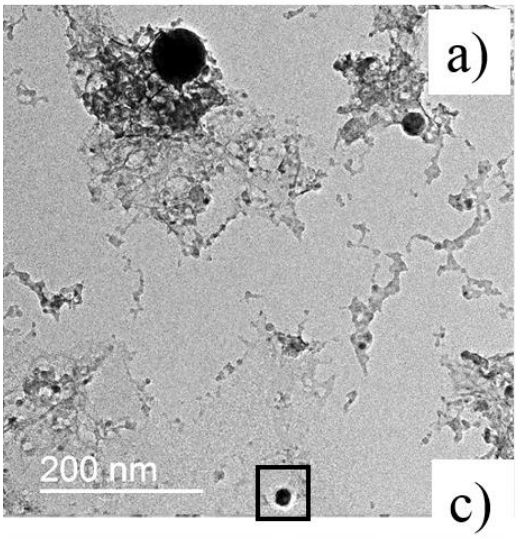
En effet, les procédés de décharges réalisés dans de l'eau déminéralisée produisent des nanoparticules dont la forme est sphérique ou allongée [17-20]. De même, avec de décharges dans l'azote liquide, la forme des NPs synthétisées était toujours sphérique. Nous pouvons donc supposer que, dans le cas du zinc, ce comportement inhabituel corresponde à un mécanisme d'exfoliation lorsque le zinc est soumis au flux du plasma. Ce mécanisme permettrait un détachement de quelques couches atomiques du zinc. Toutefois, compte tenu des expériences qui ont été réalisées avec de l'oxyde de plomb (et qui ne sont pas rapportées dans ce travail [34]), nous pensons plutôt aujourd'hui que ces feuillets résultent d'une croissance bidimensionnelle dans le gaz, la croissance selon la direction normale au plan étant inhibée par les basses températures de l'azote liquide. Nous n'avons toutefois aucune explication totalement démontrable concernant ce mécanisme de formation de nanofeuillets. De nouvelles expériences seront donc nécessaires pour mieux comprendre les phénomènes à l'œuvre durant ces décharges. Dans la suite de ce chapitre, la structure bidimensionnelle spécifique du zinc produite par l'érosion des électrodes par plasma fait l'objet d'explication de la formation des nanostructures cœur –coquille par le procédé de deux étapes mentionné précédemment.

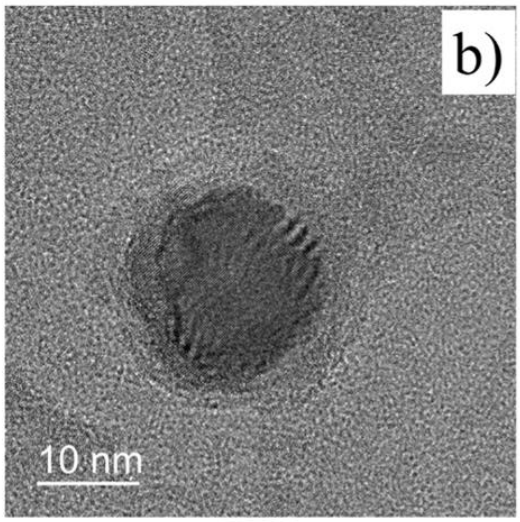
IV.4.1.2. Synthèse Cu puis Zn

Comme décrit précédemment, après une première étape où nous réalisons des décharges dans l'azote liquide entre des électrodes de cuivre où nous élaborons des NPs de Cu (comme celles montrées dans la fig IV.2.a), nous remplaçons les électrodes par des électrodes de zinc : les NPs de Cu formées lors de la première étape qui se trouvent à proximité de l'espace inter-électrode seront enrobées par les feuillets de Zn élaborés après chaque décharge. Après évaporation de l'azote liquide, les NPs sont exposées à l'air et par la suite oxydées.

Dans la Fig IV.4.a, une micrographie à faible grandissement des NPs cœur-coquille est présentée. Ces NPs « sphériques » sont similaires à celles élaborées à partir des électrodes du cuivre pur et présentées Fig IV.2.a. A fort grossissement, nous observons une couche (ou coquille) enveloppant les NPs sphériques (fig IV.4.b). Des analyses de diffraction électronique correspondantes aux NPs sélectionnées sont présentées Fig IV.4.c. Elles indiquent la présence de cuivre métallique (Cu) et d'oxyde de zinc (ZnO). Nous pouvons en déduire que la coquille

de l'oxyde du zinc protège le cœur en cuivre contre l'oxydation, une fois que les NPs sont exposées à l'air. Le zinc est transformé de l'état métallique à l'état oxyde, en formant une couche de passivation autour du cœur métallique ainsi protégé de l'oxydation.





c)

Spot#	d-Spacing (nm)	Element	h k l
1	0.2821	ZnO	1 0 0
2	0.2593	ZnO	0 0 2
3	0.2580	ZnO	0 0 2
4	0.2480	ZnO	1 0 1
5	0.1921	Cu	1 1 0
6	0.1626	ZnO	1 1 0
7	0.1484	ZnO	1 0 3
8	0.1469	Cu	2 0 0
9	0.1380	ZnO	1 1 2

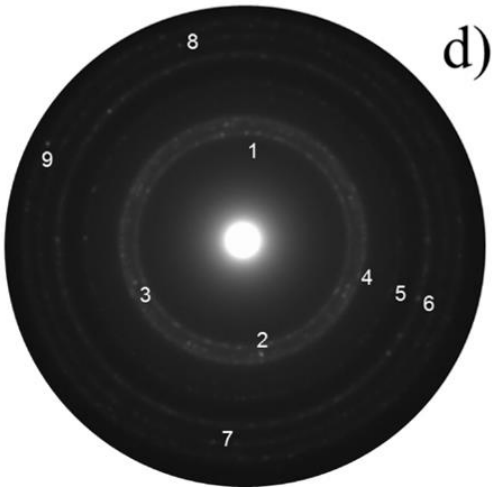


Fig IV.4 : Micrographies MET a) à faible et b) à fort grandissement des NPs cœur-coquille Cu@ZnO formées d'un cœur en Cu et d'une coquille en ZnO, synthétisées en commençant par des décharges entre électrodes de cuivre, c) Identification des plans correspondant aux anneaux 1 à 9 du cliché de diffraction présenté en d).

De plus, le caractère métallique du cœur peut être confirmé par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (Fig IV.5). Fig IV.5.a., le spectre EELS détecté au seuil de $L_{3,2}$ du cuivre est identique à celui du cuivre métallique (d'après les spectres de référence disponibles dans les références [35-37]). Le spectre EELS mesuré au seuil $L_{3,2}$ du zinc (Fig IV.5.b) présente les mêmes contributions P1 et P2 que celles du spectre de référence de l'oxyde ZnO. De ces mesures, nous pouvons finalement conclure que les décharges dans ces conditions entre des

électrodes de zinc dans de l'azote liquide chargé avec des nanoparticules de cuivre produisent des nanostructures de cœur –coquille de Cu@ZnO.

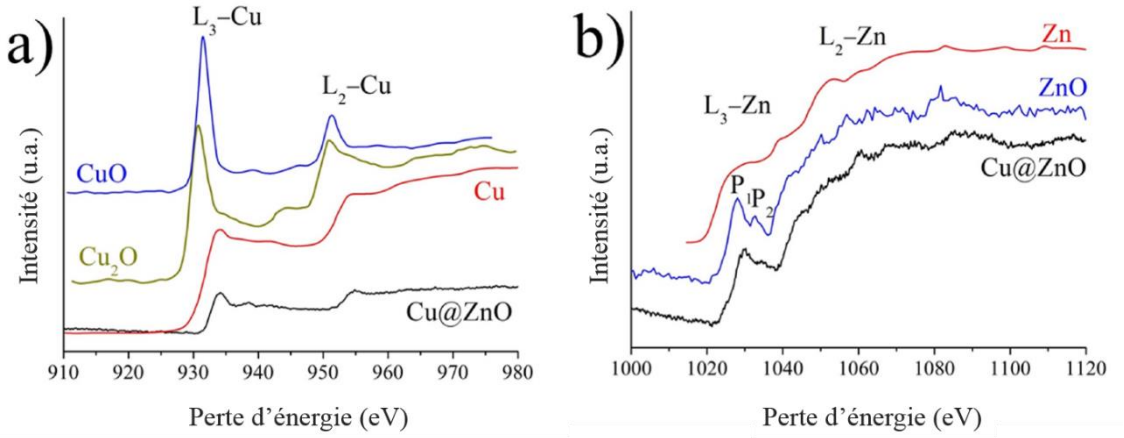


Fig IV.5 : a)Spectre EELS au seuil Cu-$L_{3,2}$ de l'échantillon Cu@ZnO synthétisé en commençant par des décharges entre des pointes de cuivre. Les spectres (Cu, CuO et Cu_2O) [35] sont des spectres de référence. b) Spectre EELS au seuil Zn-$L_{3,2}$ du même échantillon. Les spectres de références Zn [36] et ZnO [37] sont fournis pour comparaison.

IV.4.1.3. Synthèse Zn puis Cu

Dans le cas où l'on commence par des décharges entre des électrodes de zinc avant d'enchaîner avec des décharges entre des électrodes de cuivre, on observe le résultat suivant. Les nanofeuillets de zinc (comme ceux présentés dans la fig IV.2.b) sont synthétisés durant la première étape. Ils sont ensuite frappés, lors de la deuxième étape, par les NPs du cuivre (décharges entre deux électrodes en cuivre). Comme le montre la Fig IV.6.a, les nanofeuillets du zinc n'ont pas été transformés après la seconde série de décharges : le zinc conserve donc sa géométrie bidimensionnelle. Deux types de NPs cœur –coquille sont produites par ces décharges : Cu@ZnO (d'environ 80-90% en nombre de particules synthétisées) et Cu_2O@ZnO (d'environ 10-20%).

Lorsque les NPs de cuivre sont éjectées à grande vitesse dans le liquide suite à l'érosion des pointes par la décharge, deux situations peuvent se présenter. Ces NPs viennent soit s'enrober complétement dans un feuillet en suspension dans le liquide, soit se coller sur les feuillets de zinc.

Dans le premier cas où les NPs sont enrobées complétement dans les nanofeuillets de zinc, les analyses MET et les analyses EELS ont donné les résultats suivants. La Fig IV.6.b présente une image haute résolution de ces nanostructures : on peut y observer un cœur de Cu couvert d'une couche mince de ZnO.

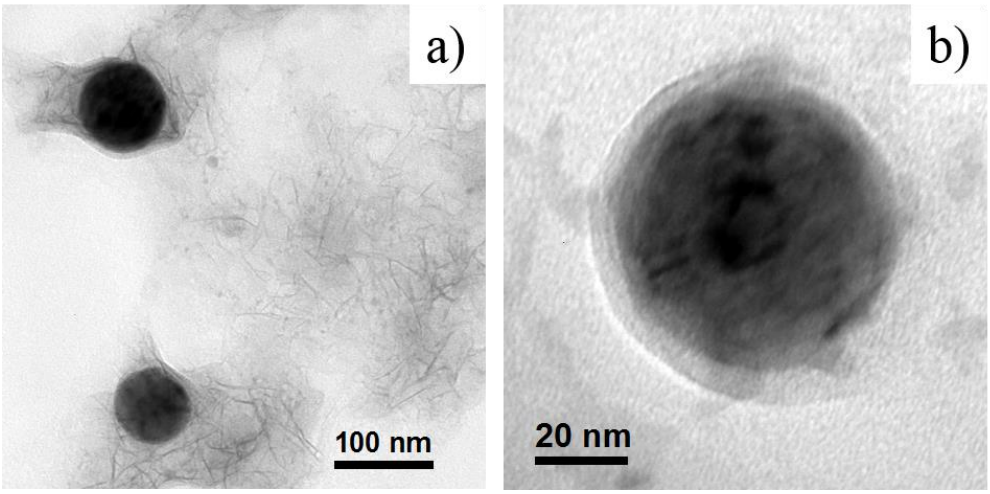


Fig IV.6 : Micrographies MET a) à faible et b) à fort grandissement de l'échantillon préparé avec des décharges entre des électrodes de Zn puis entre des électrodes de Cu dans l'azote liquide

Dans le deuxième cas, le nanofeuillet de zinc ne recouvre pas totalement la surface de la nanoparticule de cuivre comme nous pouvons l'observer Fig IV.7.a. Plusieurs zones ont été analysées par spectroscopie EELS : Fig IV.7.b, l'analyse a été réalisée sur le bord de la sphère (indiquée par II dans la Fig.IV.7.a) au seuil $L_{3,2}$ du zinc, ceci montre clairement que cette couche (la coquille) est du ZnO. Dans la Fig IV.7.c et d, les spectres ont été enregistrés au seuil $L_{3,2}$ du cuivre au cœur de la particule et un peu plus loin de la particule sur le feuillet (zone I et III dans la Fig 7.a) respectivement. Le cœur de la particule est en cuivre métallique et le voile (ou le feuillet) est composé du ZnO sur lequel des NPs de cuivre se sont déposées. Elles ont alors pu être oxydées en Cu_2O, contrairement au cas où le feuillet de Zn crée une coque hermétique qui protège le cuivre de l'oxydation. Le faible signal du ZnO est due à la faible épaisseur du nanofeuillet (environ 4 nm) et par la suite à la faible quantité de matière analysée.

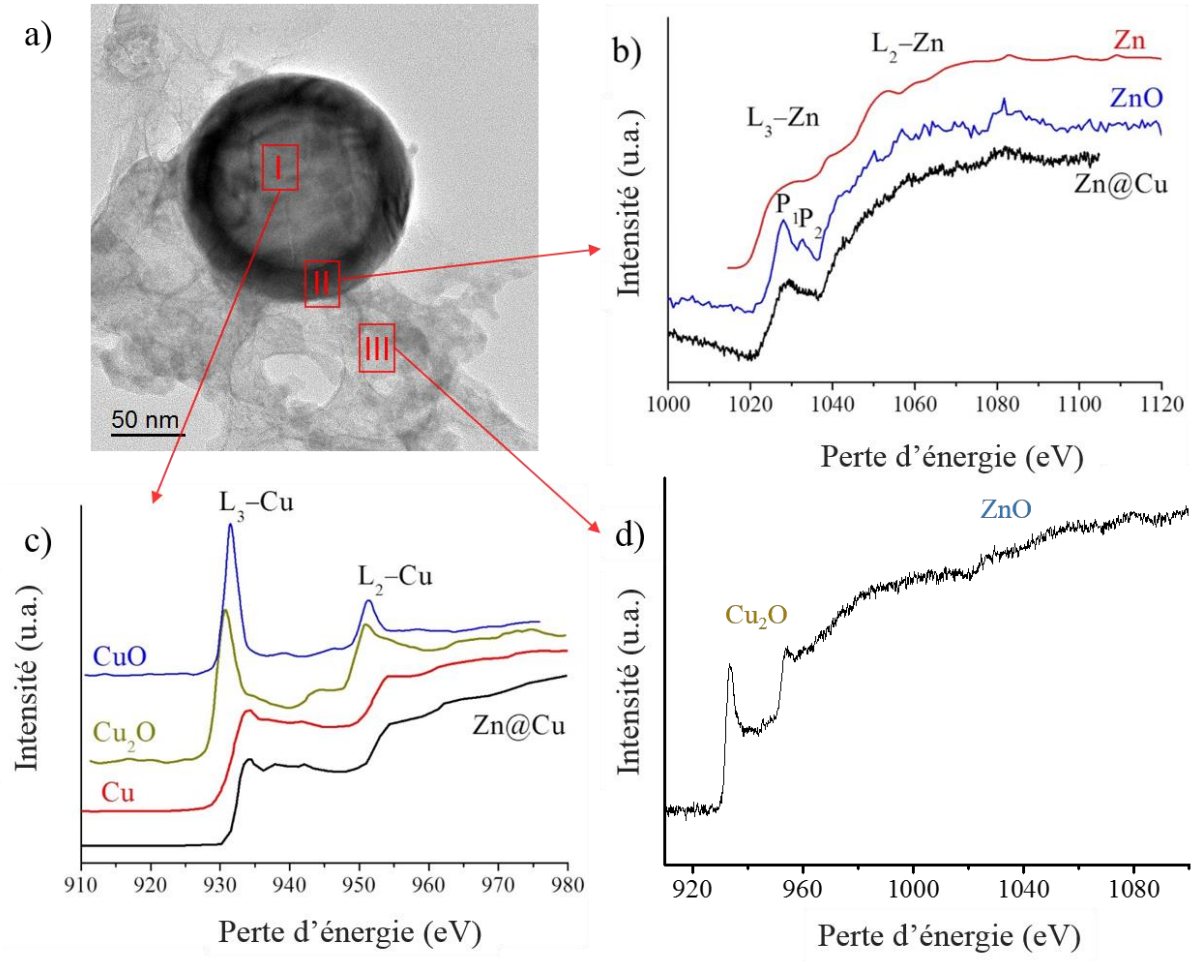


Fig IV.7 : a) NP synthétisée par des décharges entre deux électrodes de Cu dans de l'azote liquide chargé par des nanofeuillets de Zn et b)c)d) les analyses EELS respectivement au seuil $L_{3,2}$ du zinc de la zone II de l'échantillon et au seuil $L_{3,2}$ du cuivre de la partie I et III respectivement.

Des images réalisées par microscopie filtrée en énergie (EFTEM) d'un cas similaire, i.e. une grosse particule Cu_2O@ZnO (fig. IV.8), dévoilent la présence de défauts dans la structure de la coquille. Dans la Fig IV.8.a, nous observons des nanopores présents dans la coquille en zinc (zone entourée par un cercle). Le cliché de diffraction (Fig IV.9) correspondant à cette nanoparticule indique la présence de Cu_2O et de ZnO. Dans ce cas, le cuivre est partiellement oxydé sous la forme de Cu_2O (cuprite) du fait de la présence des nanopores dans la coquille ZnO qui ne protège pas le cœur et laisse le cuivre exposé à l'air. Ce dernier ne s'oxyde pas complètement contrairement aux nanoparticules du Cu qui se transforment en CuO en absence du Zn (voir Fig.IV.2.a).

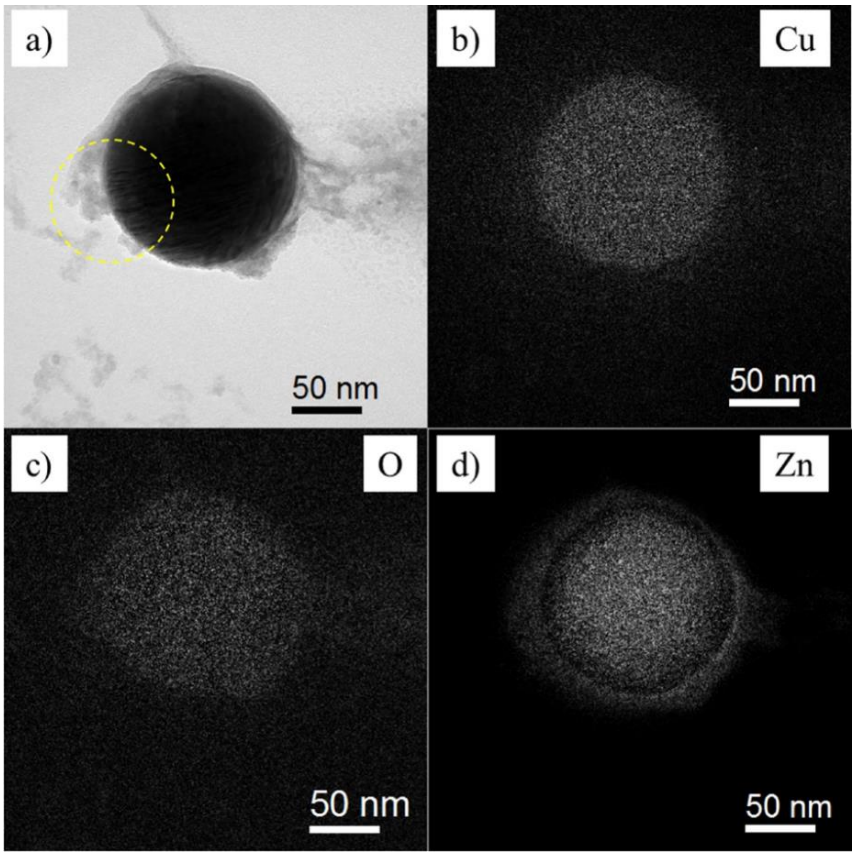
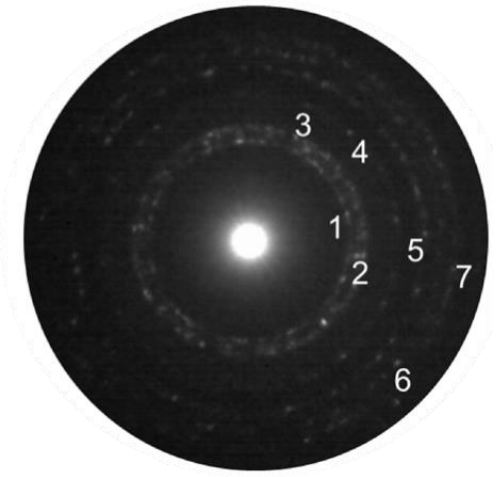


Fig IV.8 : a) NP synthétisée par des décharges entre deux pointes de Zn puis entre deux pointes de Cu dans l'azote liquide montrant un défaut au niveau de la coquille (zone encerclée en jaune). b) c) et d) micrographies MET de la NP filtrées par énergie du Cu, O et Zn respectivement.



Spot#	d-Spacing (nm)	Element	h k l
1	0.2834	ZnO	1 0 0
2	0.2657	ZnO	0 0 2
3	0.2488	ZnO/Cu_2O	1 0 1/1 1 1
4	0.1927	ZnO	1 0 2
5	0.1637	ZnO	1 1 0
6	0.1501	Cu_2O	2 2 0
7	0.1398	ZnO	1 1 2

Fig IV.9 : Cliché de diffraction correspondant à la particule présentée dans la Fig IV.8.a (à gauche) et Identification des plans hkl des anneaux 1 à 7 (à droite)

En effet, la présence de ZnO sous forme d'une coquille limite la pénétration d'oxygène à cœur. La protection du Cu par la coquille imparfaite du ZnO est moins efficace que dans le premier cas. En effet, lorsqu'une grosse nanoparticule est observée, la coquille en ZnO est apparemment non uniforme, son épaisseur varie entre le côté où la NP du Cu a frappé le zinc et le côté opposé où le zinc n'est pas en contact (ou légèrement en contact) avec le feuillet en zinc. De ce côté, la coquille en zinc n'est pas continue et présente des pores (voir Fig IV.8.a, zone encerclée). Nous supposons ainsi que Cu_2O est formé au lieu de CuO parce que lors de l'exposition à l'air de ces nanostructures, le Cu s'oxyde jusqu'à ce que le ZnO scelle (ou ferme) ses nanopores grâce à son volume molaire (14,52 $cm^3.mol^{-1}$) qui est plus grand que celui du zinc (9,16 $cm^3.mol^{-1}$) d'environ 50%. Un schéma des différents mécanismes de synthèse des nanostructures cœur-coquille est proposé Fig IV.10.

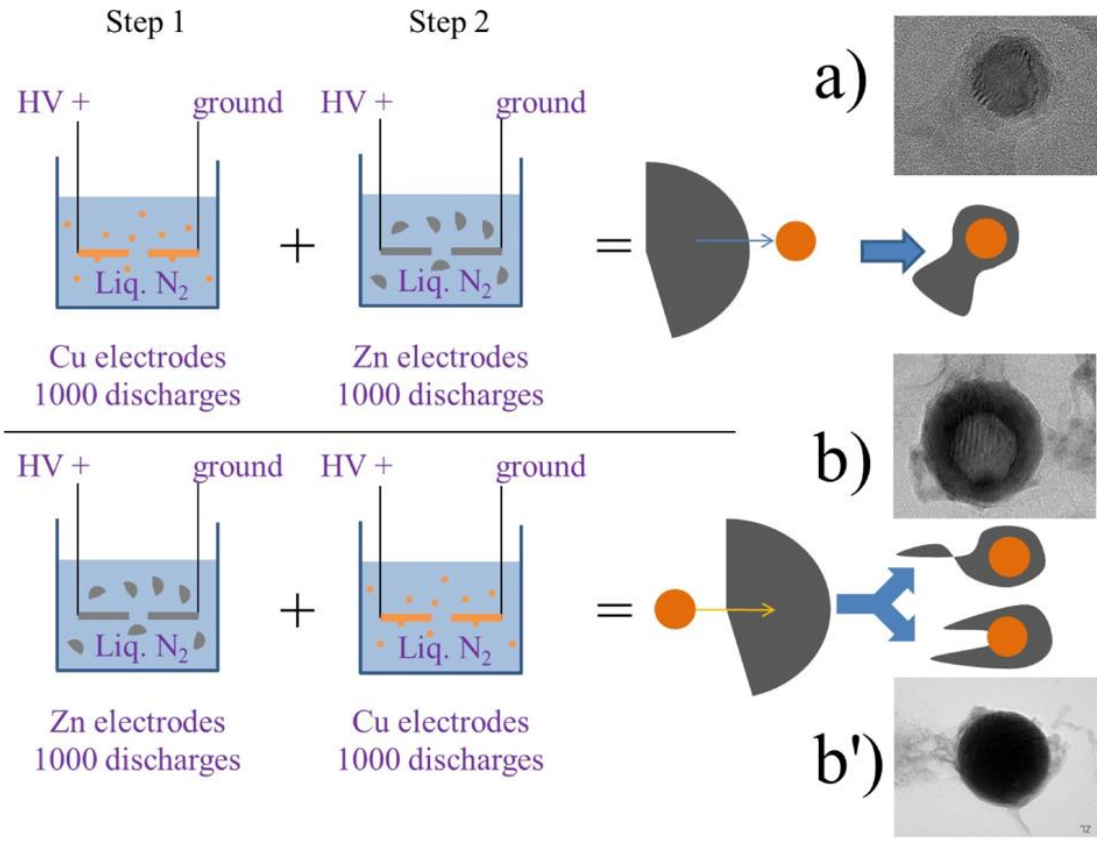


Fig IV.10 : Schéma montrant les différents mécanismes de synthèse des nanostructures cœur-coquille a) NP de Cu enveloppée par les nanofeuillets de Zn (transformée en Cu@ZnO après exposition à l'air) b) NP de Cu recouverte complètement par les feuillets de Zn présents dans l'azote liquide (transformée en Cu@ZnO après oxydation à l'air) b') NP de Cu recouverte partiellement par les feuillets de Zn présents dans l'azote liquide (transformée en Cu_2O@ZnO après oxydation à l'air)

IV.4.1.4. L'érosion du laiton $Cu_{63}Zn_{37}$

D'après le diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique des métaux Cu et Zn représenté Fig IV.11, il existe plusieurs phases d'alliage possibles. Afin de bien connaître la structure des électrodes en laiton dont nous disposons, elles ont été analysées par diffraction des rayons X. Le cliché de diffraction correspondant nous montre Fig IV.12, la présence d'une seule phase du laiton. Le fil est constitué de l'alliage α-laiton, dont la composition atomique est bien 63% en Cu et 37% en Zn.

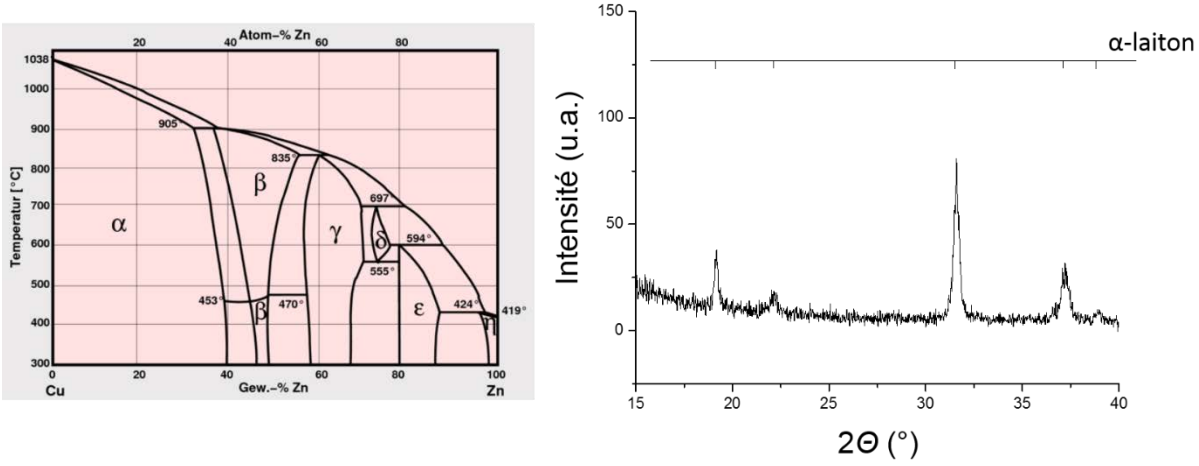


Fig IV.11 : Diagramme de phase binaire des éléments Cu et Zn représenté à gauche et à droite une analyse aux rayons X du fil en laiton montrant sa composition en une seule phase d'alliage.

L'érosion des fils $Cu_{63}Zn_{37}$ par décharges dans l'azote liquide conduit à la synthèse de NPs sphériques, comme le montre la Fig IV.12. On peut voir sur cette figure des NPs agglomérées sur la grille du MET. Le cliché de diffraction de la zone sélectionnée nous indique la présence de Cu_2O et ZnO (fig IV.12.b). Les deux types de NPs sont cristallisées comme nous pouvons le voir distinctement sur les images haute résolution du MET (fig IV.12.c) et leur distribution en taille s'étend généralement entre 2 et 8 nm pour Cu_2O et ZnO. Des nanoparticules de plus grandes dimensions, avec des diamètres de 30 à 50 nm sont également présentes en faible pourcentage.

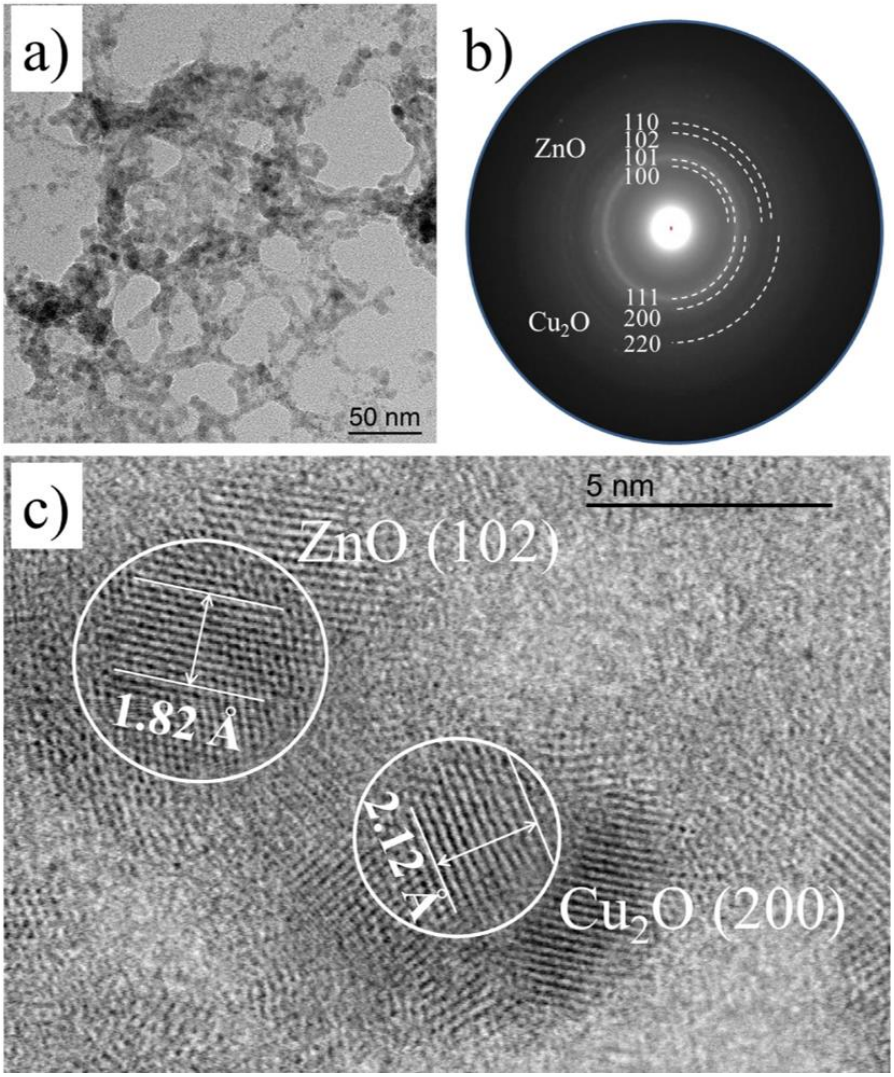


Fig IV.12 : a) image MET fond clair à faible grandissement des NPs synthétisées à partir des électrodes en laiton b) cliché de diffraction correspondant montrant la présence de Cu_2O et de ZnO c) micrographie haute résolution montrant les nanoparticules cristallisées de Cu_2O et de ZnO.

Jusqu'à présent nous n'avons pas pu proposer un mécanisme expliquant pourquoi les nanoparticules sphériques de zinc sont produites lorsque des électrodes utilisées sont formées d'un alliage, tandis que les nanofeuillets sont formées à partir d'électrodes de zinc pur. Le mécanisme d'exfoliation mentionné précédemment pourrait être utile pour comprendre intuitivement comment le changement de matériau pourrait affecter la forme des nano-objets synthétisés. Cependant, cette approche reste une hypothèse. En plus de l'imagerie et de la diffraction, pour confirmer la composition chimique des NPs synthétisées, des analyses de spectroscopie de perte d'énergie électronique ont été faites. Dans la Fig IV.13.a, le spectre EELS de l'échantillon synthétisé correspond au spectre de référence ZnO.

Il est également clair dans la Fig IV.13.b que les NPs d'oxyde de cuivre obtenues dans les conditions actuelles sont constituées de Cu_2O. Les spectres enregistrés ont été comparés aux spectres de référence tirés des articles [37] et [38].

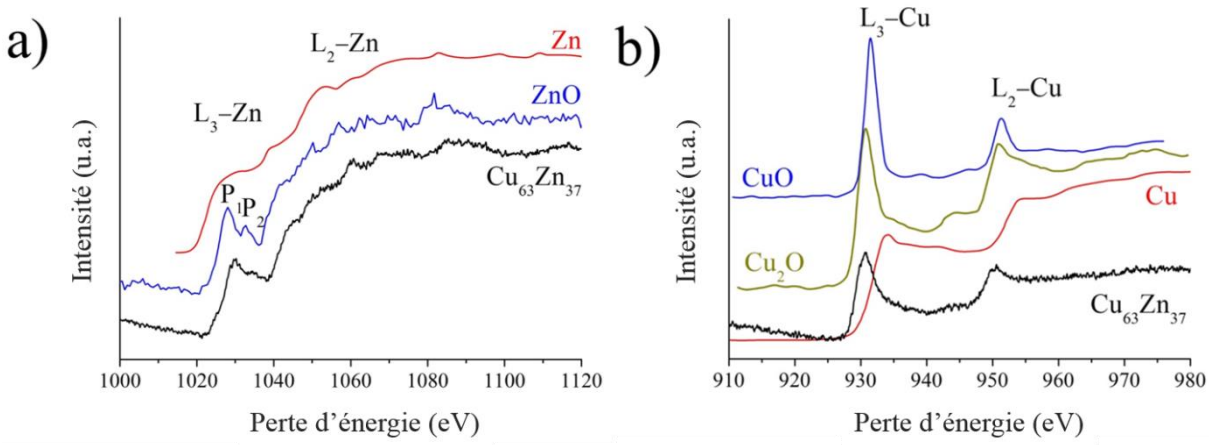


Fig IV.13 : Spectre EELS mesuré de l'échantillon synthétisé à partir des électrodes en laiton a) au seuil Zn-$L_{3,2}$ b) au seuil Cu-$L_{3,2}$. Les spectres (Cu, CuO et Cu_2O) [35] et les spectres Zn [36] et ZnO [37] sont des spectres de référence fournis pour comparaison.

La Fig IV.14 montre une cartographie EDS d'un agglomérat de nanoparticules synthétisées. Les deux phases sont réparties de manière homogène, ce qui prouve que les deux éléments sont émis simultanément à partir des électrodes en laiton. Le fait que les NPs soient en Cu_2O au lieu de CuO indique que la présence de zinc empêche l'oxydation complète du cuivre. Compte tenu de ce résultat, nous pouvons émettre deux hypothèses : soit les NPs en alliage sont formées par les décharges, le cuivre et le zinc se séparent ensuite en raison de l'oxydation à l'air, comme le montrent les travaux de Holse *et al*. [23], soit les nanoparticules de cuivre et de zinc se sont créées séparément par les décharges dans le liquide. Le zinc a pour rôle dans ce cas d'agir comme un « getter » (métal très oxydable qui piège les atomes d'oxygène) pour limiter l'oxydation du cuivre dans l'air. Afin de trancher entre les deux hypothèses, nous bénéficions de la possibilité de synthétiser des nanofeuillets de zinc pouvant enrober les NPs synthétisées à partir des électrodes en laiton pour former ainsi des structures cœur-coquille.

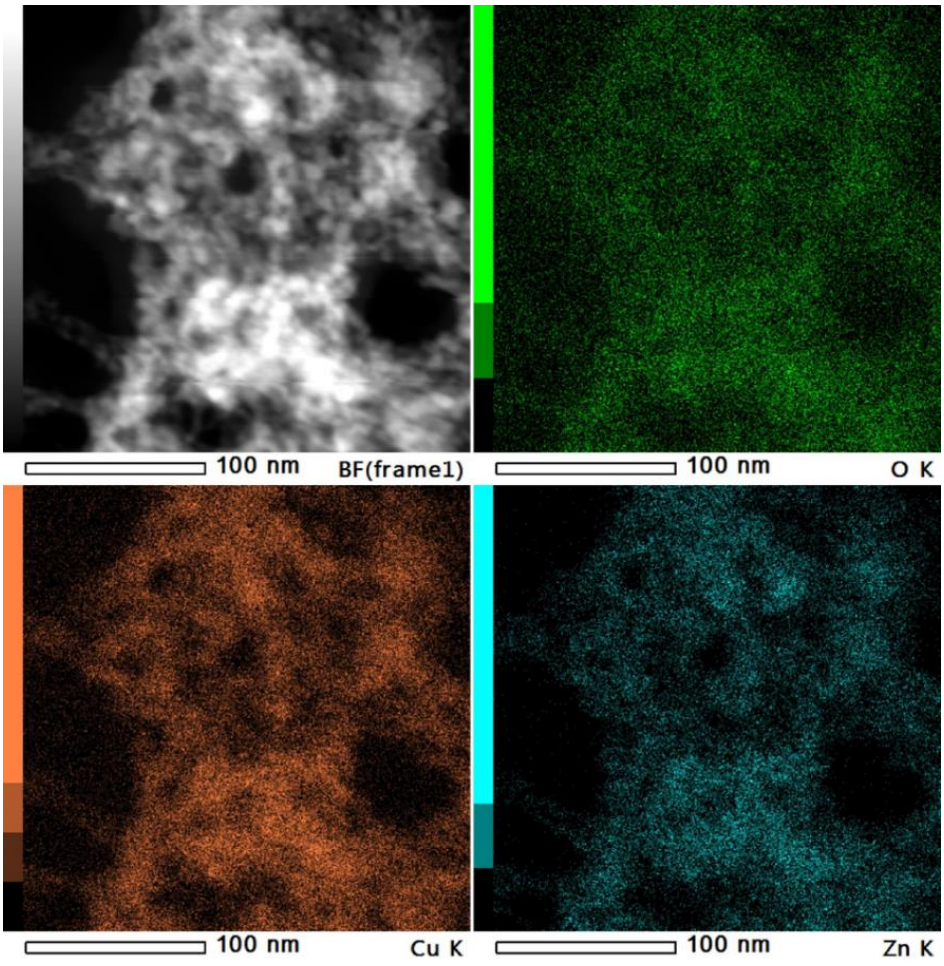


Fig IV.14 : cartographie EDS d'un agglomérat montrant une répartition homogène des NPs de Cu_2O et de ZnO.

La synthèse laiton@Zn a donné effectivement des nanoparticules cœur-coquille. Une particule de petite dimension (environ 18 nm de diamètre) est représentée Fig. IV.15. Les nanofeuillets de zinc enveloppent les nanoparticules produites pendant la première étape du processus. Ensuite, après évaporation de l'azote liquide, le zinc s'oxyde et nous obtenons des structures cœur-coquille. Des nanoparticules Cu@ZnO et Zn@ZnO ont probablement été synthétisées, mais dans le dernier cas, il ne nous est pas possible de vérifier que le cœur correspond uniquement à du zinc produit lors de la première série de décharge (avec les électrodes en laiton). Fig IV.16, les spectres EDX enregistrés sur une particule cœur-coquille de taille moyenne (environ 115 nm de diamètre) confirment qu'une nanostructure Cu@ZnO a bien été formée. Les traces d'oxygène (1,85 %at) sont probablement dues à la présence d'une coquille en oxyde de zinc. Par contre, le pourcentage en zinc (2,00 %at) montre que le zinc peut être totalement présent dans la coquille si elle n'est pas complètement oxydée.

Cependant, dans le cas où le zinc est partiellement présent dans la coquille, nous ne pouvons pas exclure la possibilité que le cuivre contienne également un petit pourcentage de zinc. Enfin, nous pouvons dire après une analyse des nanoparticules de petites et moyennes dimensions que les NPs produites par érosion des électrodes en laiton sont essentiellement formées de deux phases : une première en cuivre contenant une fraction de zinc et une autre en zinc contenant un peu de cuivre (les traces dans chaque phase sont typiquement moins de 2-3% en pourcentage massique).

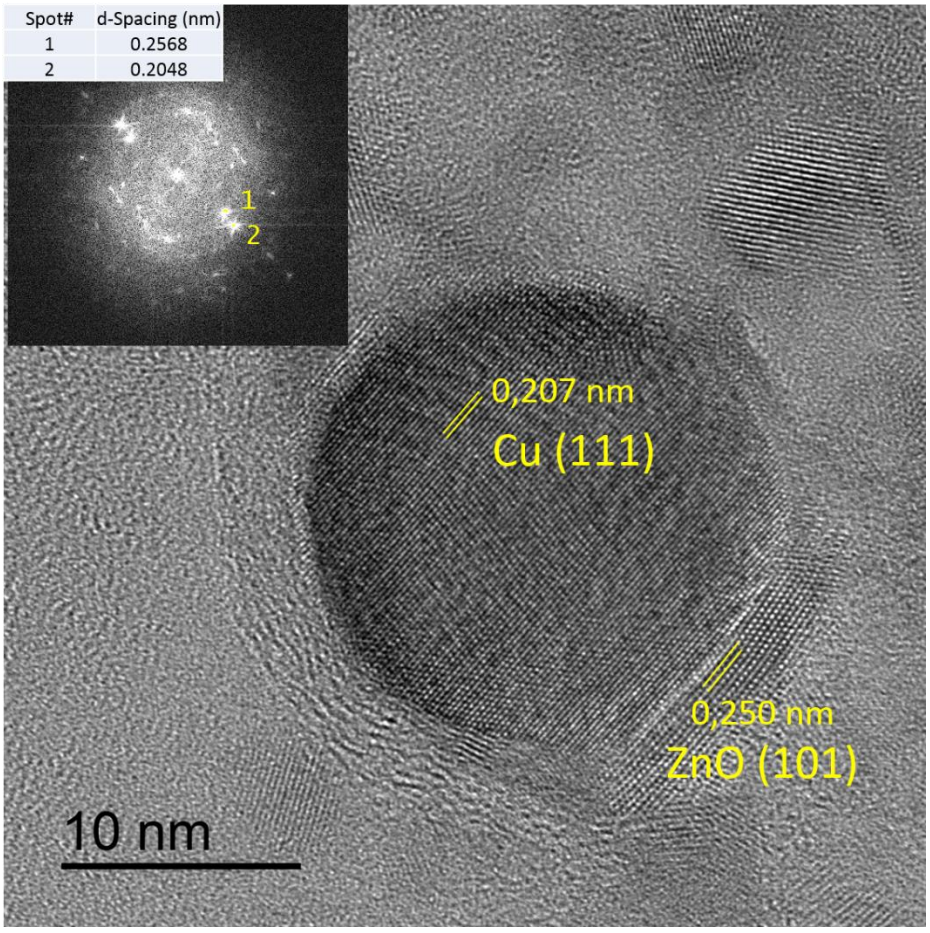


Fig IV.15 : Image haute résolution d'une particule cœur-coquille Cu@ZnO d'environ 18 nm de diamètre. En haut à gauche, la FFT de cette particule prouve la présence de Cu et de ZnO.

Element	Counts	% Mass	% Atom
O K	246.09	0.47	1.85
Cu K	49600.93	97.45	96.15
Zn K	971.74	2.08	2.00
Total		100.00	100.00

Element	Counts	%Mass	%Atom
O K	13658.94	21.74	52.95
Cu K	23397.14	23.46	14.39
Zn K	34443.20	54.81	32.66
Total		100.00	100.00

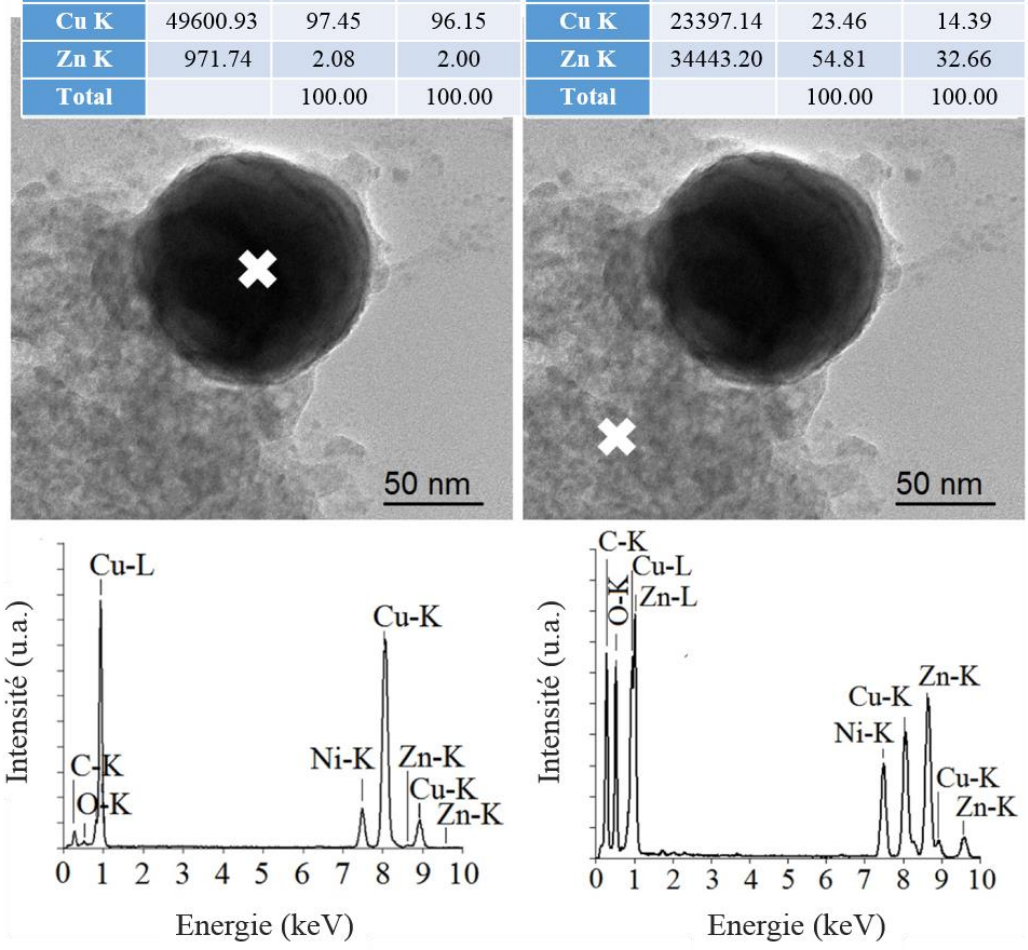


Fig IV.16 : Spectres EDS d'une nanoparticule d'environ 115 nm de diamètre enregistrés sur les zones indiquées par une croix blanche (sur la particule et sur le voile) et les analyses élémentaires correspondantes.

IV.4.1.5. L'érosion d'une pointe Cu et une autre Zn

D'après les résultats précédents, nous déduisons que le zinc et le cuivre sont émis simultanément à partir des électrodes en laiton, mais leur réaction dans la phase gazeuse est limitée. Contrairement aux synthèses précédentes, afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié le cas où des électrodes de nature différente sont utilisées, une électrode en zinc pur (reliée à la masse) et une autre en cuivre pur (reliée à la haute tension +10 kV), toujours en configuration pointe-pointe. Dans cette nouvelle situation, des nanofeuillets de zinc et des nanoparticules de cuivre sont produites par l'érosion des électrodes de zinc et de cuivre respectivement, conformément aux résultats obtenus lorsque les deux électrodes sont de

même nature, soit en cuivre, soit en zinc. Les agglomérats apparaissent comme une matrice de feuillets d'oxyde de zinc mélangés avec des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Fig IV.17.a). En fait, les NPs de cuivre sont imparfaitement enveloppées par le ZnO (Fig IV.17.b). Fig IV.17.c, le spectre EELS indique que les nanostructures cœur-coquille Cu@Zn produites dans l'azote liquide sont devenues Cu_2O@ZnO après leur exposition à l'air. Dans ce cas aussi, aucun alliage n'est formé. Encore une fois, le zinc et le cuivre ne réagissent pas ensemble pour produire des nanoparticules d'alliages.

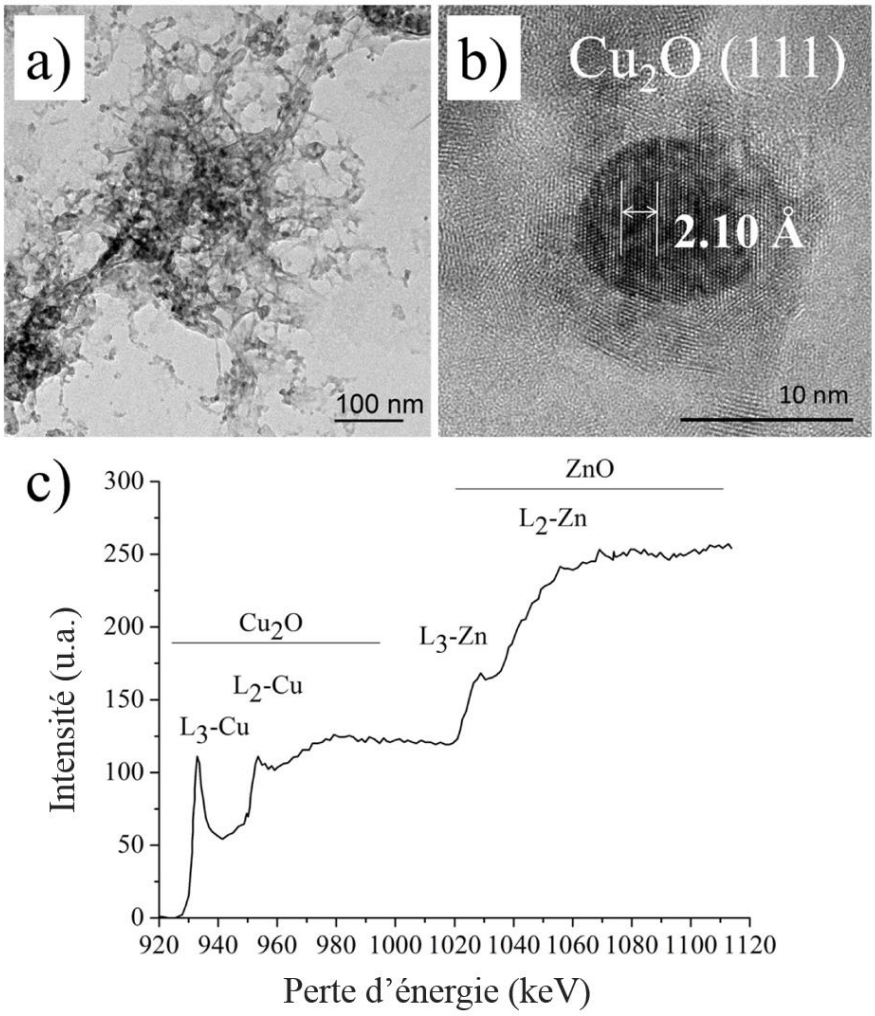


Fig IV.17 :a) Micrographie MET en fond clair à faible grossissement des NPs synthétisées à partir d'une électrode en zinc et d'une autre en cuivre. L'agglomération des feuillets de zinc est bien claire. b) image haute résolution montrant une NP Cu_2O@ZnO bien cristallisée. Pour plus de précision la distance interplanaire (0,21 nm) correspondant à Cu_2O (111) est mesurée sur 10 plans. c) spectre EELS enregistré au seuil Cu-$L_{3,2}$ montrant la présence de Cu_2O et de ZnO.

IV.4.2. Spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps

Des mesures de spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps ont été réalisées dans les différentes configurations de décharge citées précédemment afin de mieux comprendre le mécanisme de formation des nanoparticules.

IV.4.2.1. Cas du $Cu_{63}Zn_{37}$ et Cu-Zn

Les principales transitions du Cu et Zn enregistrées lors des décharges dans l'azote liquide entre deux électrodes en Cu, deux électrodes en Zn ou deux électrodes en laiton sont présentées dans la Fig IV.18. Ces transitions sont regroupées dans le diagramme de Grotrian (Fig IV.19).

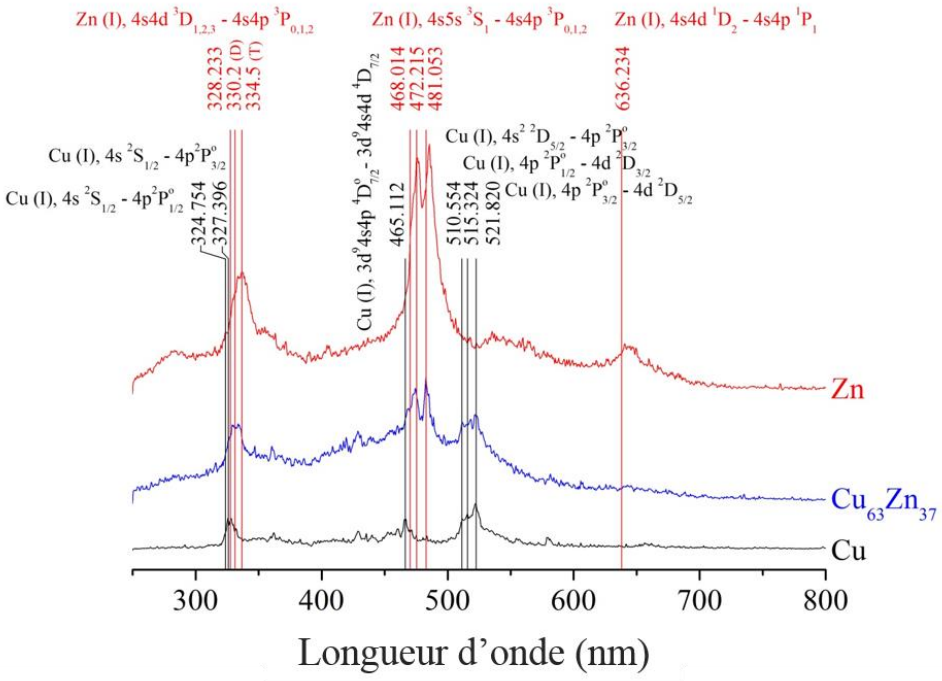


Fig IV.18 : Principales transitions observées lors des décharges dans l'azote liquide entre deux pointes en Cu (courbe noire), deux pointes en Zn (courbe rouge) et deux pointes en laiton (courbe bleue).

D'après ces spectres, nous pouvons distinguer trois intervalles de longueur d'ondes d'intérêt, celui aux alentours de 515 nm pour l'émission des raies de Cu I, celui aux alentours de 470 nm pour les raies de Zn I et le dernier intervalle dans l'UV aux alentours de 330 nm pour les raies de Cu I et du Zn I. Ce dernier intervalle regroupe les transitions les plus

énergétiques, dont celles résonnantes du cuivre à 324,75 nm et 327,40 nm. Les groupes à 470 nm et 515 nm correspondent respectivement à des transitions du zinc et du cuivre dont les niveaux supérieurs ont des énergies relativement proches : il s'agit des niveaux $4s5s\,^3S_1$ du zinc (≈ 6,7 eV) et $3d^{10}4d\,^2D$ du cuivre (≈ 6,2 eV).

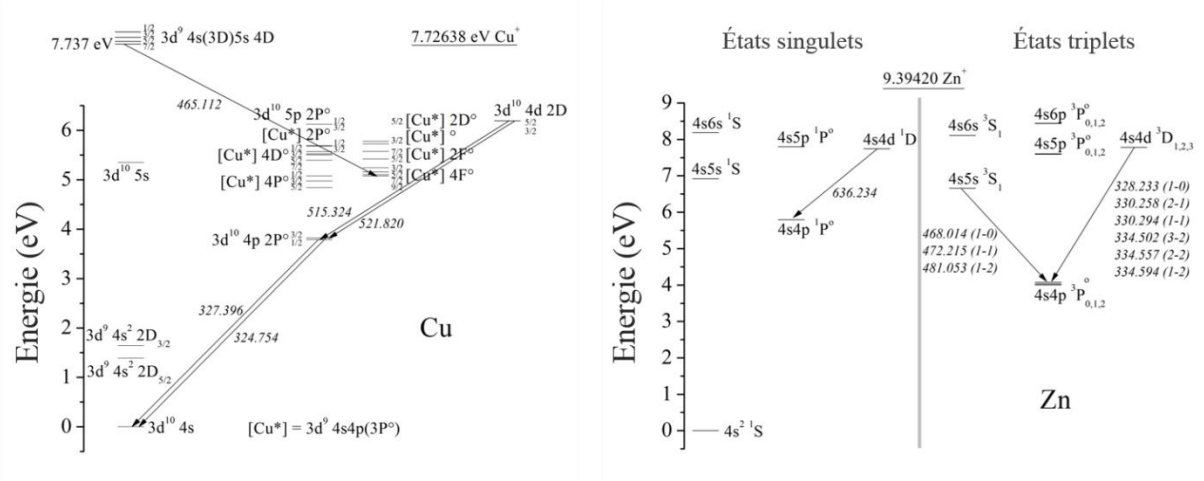


Fig IV.19 : Diagramme de Grotrian pour Cu (à gauche) et Zn (à droite) montrant les transitons observées expérimentalement.

D'après les spectres résolus dans le temps pour le cas de deux électrodes de laiton ($Cu_{63}Zn_{37}$) et pour le cas d'une électrode en cuivre (+10kV) et d'une autre en zinc (reliée à la masse) présentés dans la Fig IV.20, nous observons l'émission d'un fond continu assez intense à des temps courts, typiquement dans les 250 premières nanosecondes. Cette émission est essentiellement due à la recombinaison électron-ion [33]. Les transitions des métaux apparaissent ensuite au-delà des 250 ns lorsque le milieu devient optiquement mince.

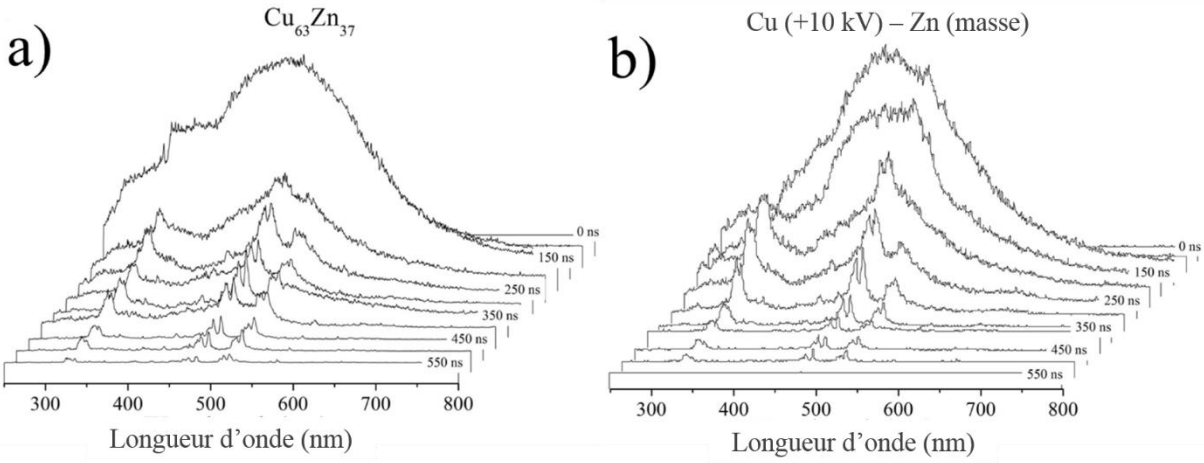


Fig IV.20 : Evolutions temporelles des émissions optiques enregistrées toutes les 50 ns a) des décharges entre deux électrodes de laiton b) des décharges entre une électrode de cuivre (+10 kV) et une de zinc (reliée à la masse).

En regardant en détail l'intervalle autour de 330 nm (zone UV), il semble que les raies de cuivre soient auto-absorbées. La Fig IV.21 présente les spectres acquis, avec une meilleure résolution spectrale, spécifiquement aux longueurs d'onde des transitions résonnantes du cuivre. Ces spectres montrent effectivement la présence de pics négatifs et donc l'auto-absorption de ces transitions. Cette observation est semblable au cas des électrodes en aluminium [33], l'auto-absorption est due à la structure en forme de domaine concentrique du plasma où des couches d'espèces à densité variable permettent le piégeage des photons émis au centre d'une raie de résonance donnée.

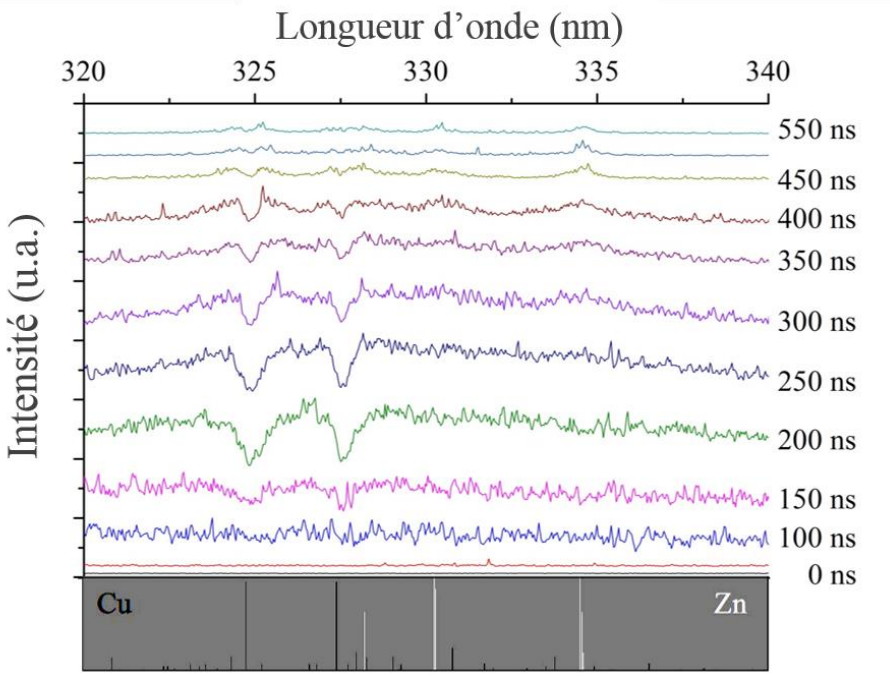


Fig IV.21 : Spectres résolus dans le temps des raies résonnantes auto-absorbées du cuivre émises lors des décharges entre deux électrodes en laiton mesurée avec le réseau 1200 tr/mm. Les raies de référence [39] (Cu en noir et Zn en blanc) sont fournies pour comparaison.

Aucune transition résonnante de zinc n'est visible dans ces conditions. En effet, trois transitions résonnantes ($4s4p\ ^3P^\circ_{1,2,3} \rightarrow 4s^2\ ^1S$) pour le zinc pourraient être observées autour de 307 nm, mais ces transitions proviennent des états métastables et leurs probabilités de transition (coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée) sont de 4 ordres de grandeur inférieures à celles du cuivre ($\approx 3.3\times10^4\ s^{-1}$ pour le zinc vs $\approx 1.4\times10^8\ s^{-1}$ pour le cuivre). Par contre, vers 250 ns, nous observons l'émission des raies de Zn I (328, 330 et 334 nm). De même

pour les zones à 470 nm et à 515 nm, les spectres résolus dans le temps ont été enregistrés (Fig. IV.22). Nous observons la contribution des raies (468, 472 et 481 nm du Zn I) 250 ns après le claquage alors que celle de la raie (465 nm du Cu I) n'est observée que 50 ns plus tard. De plus, les raies (510.5, 515 et 521 nm de Cu I) commencent à être observées à 300 ns.

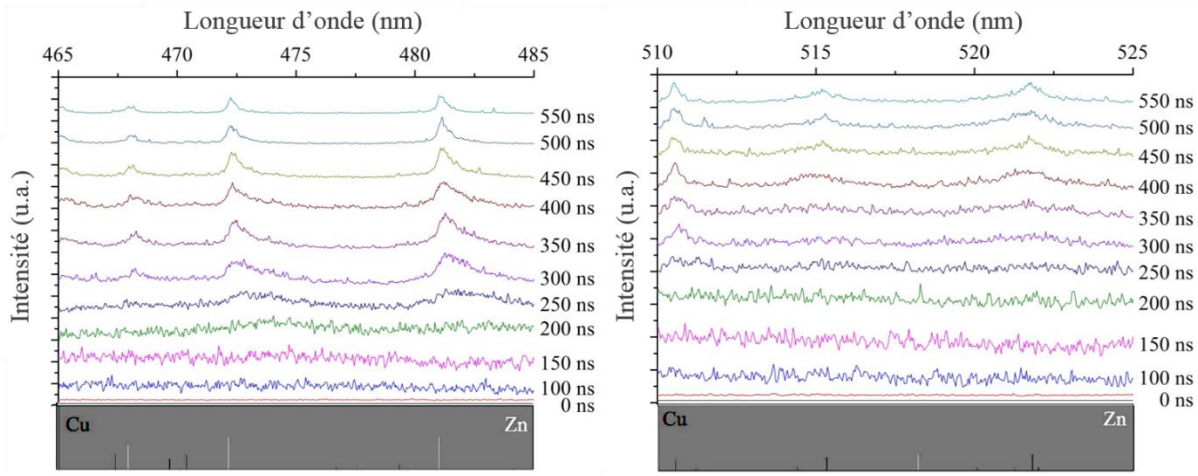


Fig IV.22 : Spectres résolus dans le temps pour les zones 475 et 515 nm montrant des raies émises à partir des décharges entre deux électrodes en laiton mesurée avec le réseau 1200 tr/mm. Les raies de référence [39] (Cu en noir et Zn en blanc) sont fournies pour comparaison.

Dans la Fig. IV.23, l'évolution temporelle de l'intensité des raies sélectionnées (dans la zone UV) est représentée. En utilisant des électrodes en laiton (T_f = 600°C), nous nous attendons à ce que les deux éléments fondent et émettent leur vapeur simultanément. Les émissions de raies de zinc et de cuivre (Fig IV.23.a) à 481,05 et 515,32 nm respectivement (transitions ayant des niveaux supérieures d'énergie proche), apparaissent simultanément (avec ± 25 ns de précision). Cependant, cela ne prouve pas que les deux vapeurs métalliques soient produites simultanément. En effet, l'absorption de la transition résonnante du cuivre à 324,75 nm peut être observée 150 ns plus tôt, ce qui est une preuve de la présence d'atomes de cuivre dans la décharge avant que les émissions de zinc et de cuivre ne puissent être mesurées.

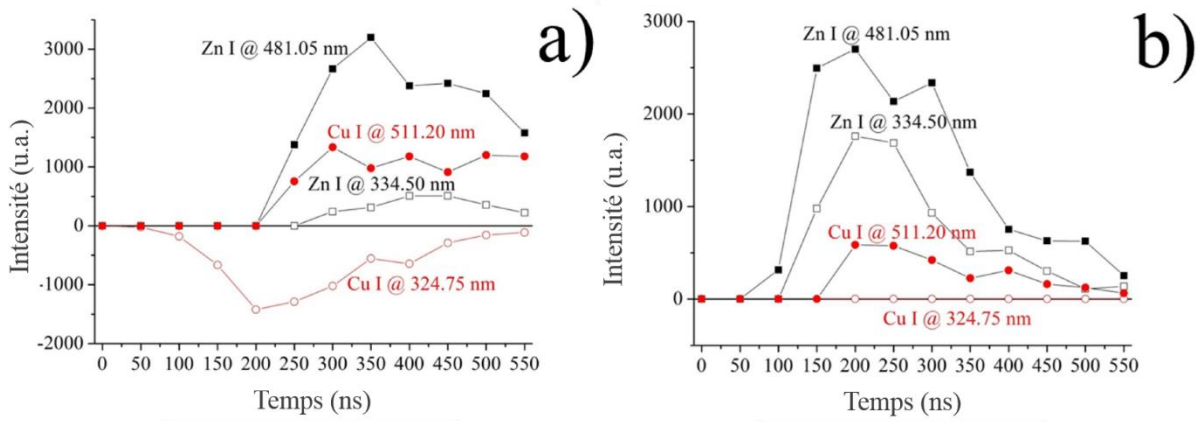


Fig IV.23 : Evolution temporelle pour les raies sélectionnées du cuivre et du zinc a) dans le cas des décharges entre deux électrodes en laiton b) dans le cas des décharges entre une électrode reliée à la haute tension (Cu) et une autre à la masse (Zn).

Cette particularité est importante puisqu'elle montre que l'émission d'une transition d'un élément donné ne peut pas être directement associée à la production de la vapeur métallique de cet élément à partir d'une électrode. En effet, l'absorption de la transition Cu à 324,75 nm commence à être visible 100 ns après le début de la décharge seulement, ce qui prouve la présence de cuivre aux premiers stades du processus de la décharge. Cependant, les raies de cuivre autour de 515 nm ne sont visibles que 150 ns après l'émission de la raie à 324,75 nm.

De plus, Fig IV.21, l'émission des transitions UV du zinc entre 328 et 334 nm ($4s4d\ ^3D_{1,2,3} \rightarrow 4s4p\ ^3P^{\circ}_{1,2,3}$) sont également observées mais seulement au-delà de 250 ns après le début de la décharge. Comme les niveaux supérieurs de ces transitions sont des états très énergétiques (environ 7,78 eV), nous pensons que pour les peupler, nous avons besoin d'une période suffisamment longue. Sachant que l'intensité est proportionnelle à la concentration du niveau supérieur de la transition, ces transitions ne peuvent donc apparaitre que lorsque le niveau supérieur est suffisamment peuplé. Et puisque l'échelle de temps sur laquelle la décharge se produit est très courte, nous pouvons observer un peuplement au fur et à mesure des états excités, entraînant un écart dans l'ordre d'apparition des raies en fonction de l'énergie des niveaux supérieurs des transitions.

L'observation simultanée des raies de zinc et de cuivre à 481,05 et 515,32 nm, bien qu'elle ne prouve pas que les émissions des vapeurs des deux éléments démarrent en même temps, est une preuve de la présence simultanée de ces deux vapeurs à un instant donné de la décharge.

Dans le cas d'une électrode en Cu et d'une autre en Zn, le zinc devrait fondre légèrement avant le laiton et le cuivre bien après (T_f(Cu)= 1085 ° C). Contrairement à ce que nous avons observé précédemment (fig IV.23.a), il y a un retard de 100 ns dans l'émission des raies de cuivre autour de 515 ns par rapport à celles de zinc autour de 480 ns (fig IV.23.b). De plus, les raies auto-absorbées de cuivre ne sont pas observées dans ces conditions. L'émission de la vapeur de cuivre diffère dans ces conditions puisque la fusion de l'électrode se produit à une température beaucoup plus élevée comparée à celle du laiton. Pour la même raison, la concentration de cuivre est probablement beaucoup plus faible que celle dans le cas des électrodes en laiton, et cela est confirmé par une intensité très faible de la raie de cuivre à 511,20 nm (Fig IV.24). Ensuite, comme nous pouvons le remarquer sur la Fig IV.23.b, il semble que l'émission de la raie du zinc à 334,50 nm apparaisse après l'émission de la raie de zinc à 481,05 nm et avant la raie de cuivre à 511,20 nm.

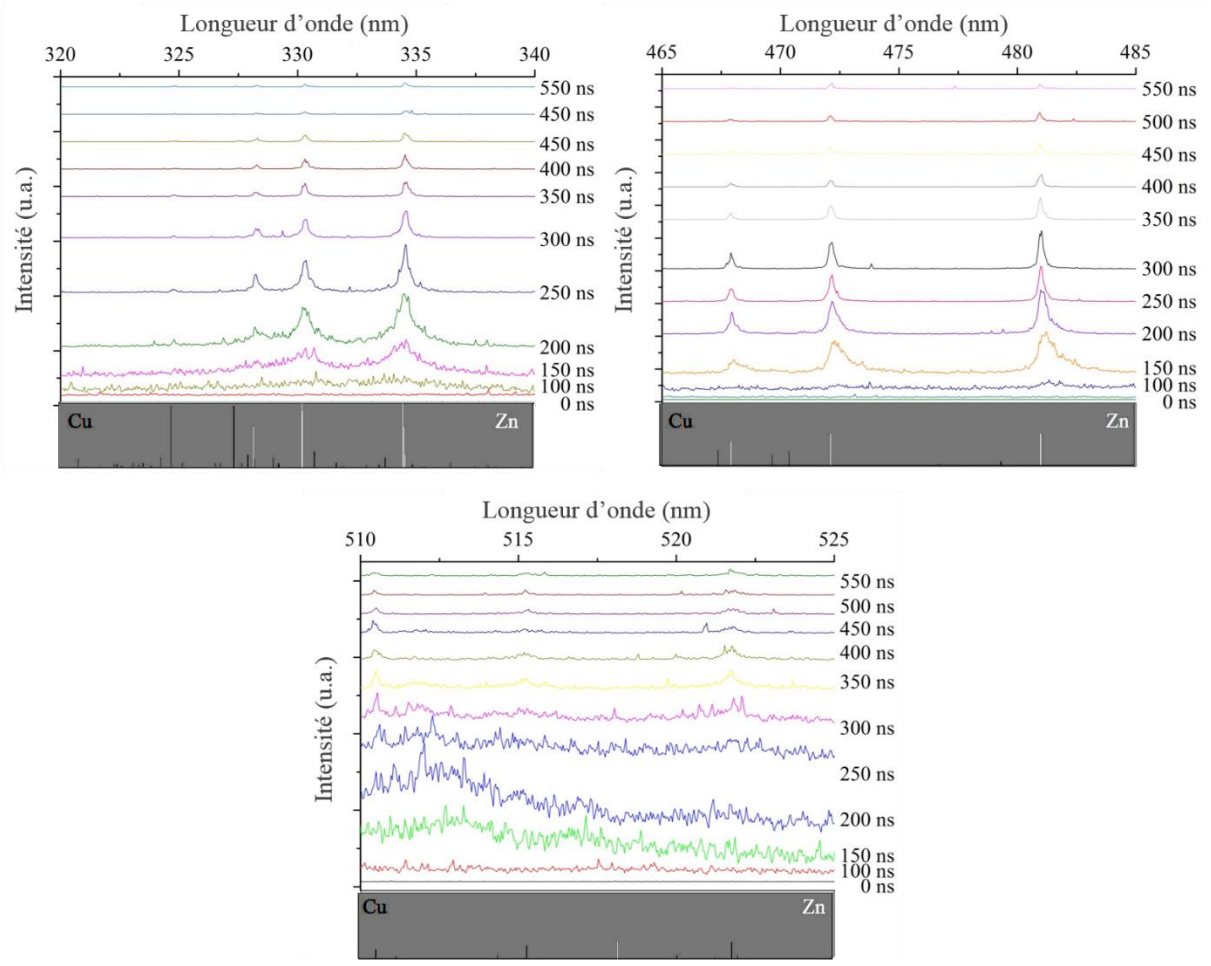


Fig IV.24 : Spectres résolus dans le temps enregistrés pour les zones 330, 475 et 515 nm lors des décharges entre une électrode reliée à la haute tension (Cu) et l'autre à la masse (Zn).

Pour résumer cette partie, dans le cas des électrodes en laiton, les deux éléments sont émis simultanément, assez tôt dans la décharge en raison du faible point de fusion de l'alliage. Le plasma est fortement concentré en zinc et en cuivre et l'auto-absorption est observée uniquement pour les raies résonnantes de cuivre où les états sont des métastables à probabilité de transition relativement élevée. Ensuite, les niveaux d'énergie sont progressivement peuplés, ce qui entraîne de nouvelles émissions. Dans le cas des électrodes Zn et Cu, la vapeur de zinc est émise en premier. Pour le cuivre en raison de son point de fusion élevé, sa concentration est limitée dans la décharge et l'émission de ces raies de cuivre est retardée. Nous pouvons nous attendre à ce que les émissions ne soient pas réparties de manière homogène sur la longueur de décharge, l'émission de zinc (respectivement en cuivre) étant probablement principalement localisée près de l'électrode de zinc (respectivement cuivre). Par conséquent, la spectroscopie d'émission optique explique clairement pourquoi les nanoparticules d'alliage ne peuvent être synthétisées dans cette situation, alors que pour les électrodes en laiton, ce n'est pas si clair. Les deux éléments sont émis simultanément, probablement répartis de manière homogène dans la décharge, mais ils ne forment pas de nanoparticules d'alliage, même si les nanoparticules peuvent être dopées jusqu'à 1 ou 2% par le second élément. L'origine de ce comportement n'est toujours pas comprise.

Enfin, en comparant avec la littérature, notre raisonnement est le suivant : dans le travail de Panuthai *et al.* [22], les NPs d'alliages synthétisées à partir de fils de 65Cu/35Zn et 90Cu/10Zn dans l'éthylène glycol, l'éthanol et l'eau déionisée sont caractérisés soit sans réduction, soit par réduction successive avec de l'acide L-ascorbique. Ces NPs en alliage (5-10 nm de diamètre) présentent des compositions similaires aux fils utilisés quelles que soient les conditions expérimentales, et les atomes de cuivre et de zinc sont uniformément répartis sur l'ensemble des agglomérats et des particules. Si nous supposons comme présentés par les auteurs que les NPs d'oxyde de zinc sont réduites par l'acide L-ascorbique, il est très difficile d'admettre que cela ne peut pas être similaire pour les NPs CuZn qui doivent être oxydés par le liquide. En effet, comme le montrent les travaux de Holse *et al.* [23], les NPs CuZn doivent être élaborées sous ultravide pour éviter leur oxydation. Une façon d'expliquer les résultats publiés par Panuthai *et al.* [22] est alors de supposer que les petites NPs CuZn sont fonctionnalisées par des groupes chimiques spécifiques comme OH quels que soient les liquides ainsi que CO pour l'éthanol et l'éthylène glycol. En effet, les groupes hydroxyle par

exemple sont connus pour passiver certaines nanoparticules comme le silicium [40] en greffant des groupes fonctionnels OH sur leurs surfaces. La fonctionnalisation par des groupes OH ou CO affecterait le cuivre ou l'alliage de cuivre, mais pas le zinc. En effet, les NPs de cuivre restent métalliques, tandis que les NPs de zinc sont facilement transformés en ZnO. Dans les alliages $Cu_{63}Zn_{37}$ et $Cu_{90}Zn_{10}$, cela serait aussi vrai, l'oxydation du zinc dans ce cas serait empêchée par la présence de cuivre.

IV.4.2.2. Cas de Cu@Zn et Zn@Cu

Concernant les nanostructures (cœur-coquille) synthétisées en deux étapes, dans la Fig IV.25.a, les spectres résolus dans le temps ont été enregistrés durant la deuxième étape du procédé lorsque les décharges sont réalisées entre deux électrodes en zinc immergées dans l'azote liquide contenant des NPs de cuivre produites lors de l'étape précédente. Dans ces conditions, nous observons tout d'abord l'émission d'un fond continu important (due à la recombinaison électron-ion [33]) qui masque les raies de Zn qui seront ensuite observées 200-250 ns après, une fois le milieu devenu optiquement mince suite à la diminution de sa température et de sa pression. L'absence d'émission des raies du cuivre, malgré la présence de NPs de cuivre dans le liquide, est probablement due à la pression exercée du cœur de la décharge vers l'extérieur, dans le liquide, qui écarte les NPs de cuivre présentes dans l'azote de la zone de la décharge.

Fig IV.25.b, les spectres résolus dans le temps ont été enregistrés durant des décharges entre deux électrodes en cuivre immergées dans l'azote liquide chargé par des nanofeuillets du zinc. De façon analogue à ce qui a été observé dans le cas précédent, les raies du cuivre Cu I apparaissent typiquement 200 à 250 ns après le début de la décharge. Par contre, dans ce cas, au début de la décharge nous observons l'émission de raies durant les 200 premières nanosecondes de la décharge, avec un fond continu de faible intensité. L'identification de ces raies nous indique la présence de l'ion N^+ dès les premiers instants de la décharge. De façon analogue au cas précédent également, nous n'observons aucune raie du zinc malgré la présence de nanofeuillets de zinc dans le liquide. De la même façon, l'explication de cette absence est probablement due à l'expansion du plasma qui limite la pénétration des nanofeuillets dans la zone interélectrodes.

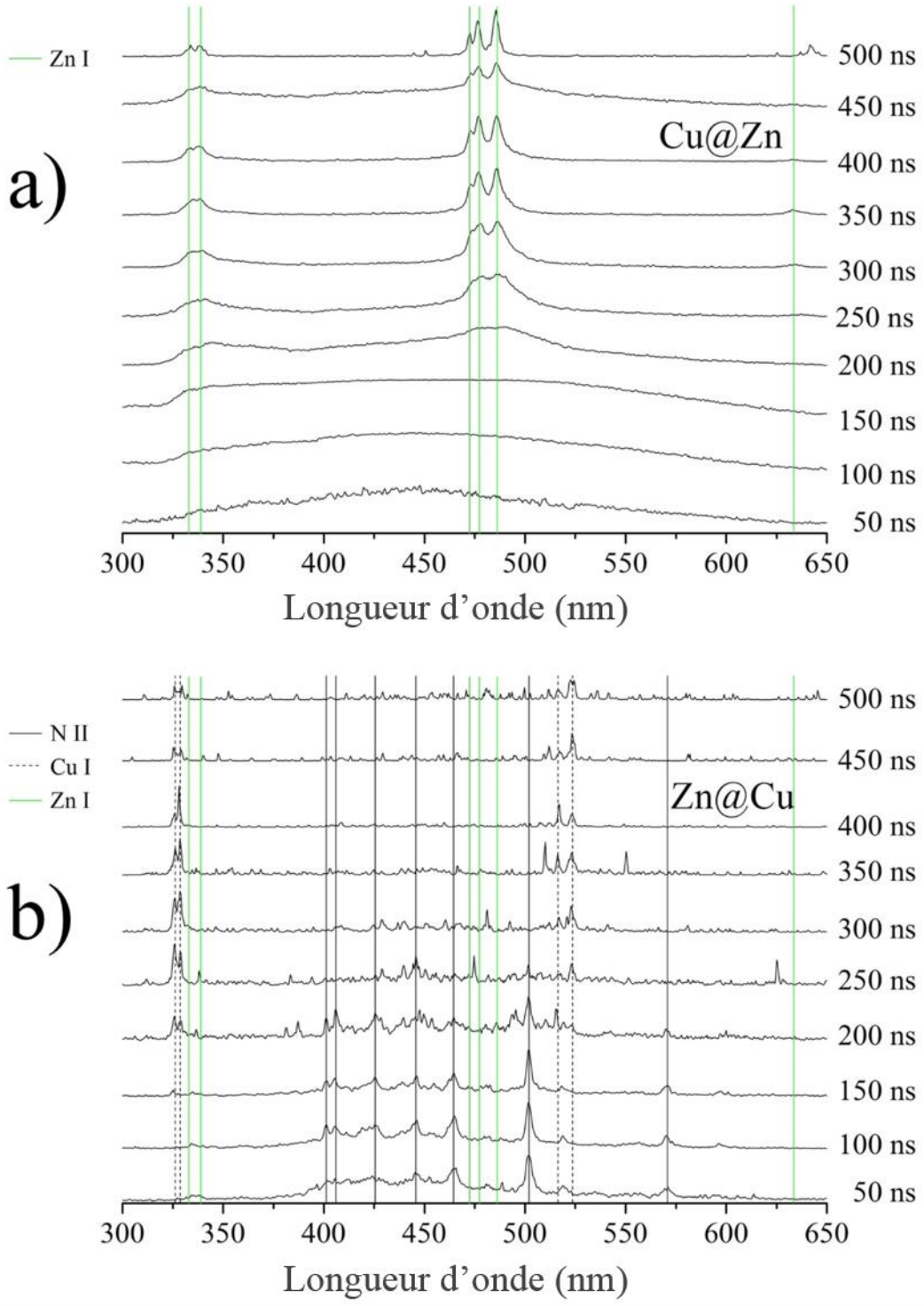


Fig IV.25 : Spectres d'émission optique résolus dans le temps des décharges a) entre deux électrodes en zinc immergées dans de l'azote liquide contenant des NPs de cuivre (environ 18000 décharges) b) entre deux électrodes en cuivre immergées dans de l'azote liquide chargé de nanofeuillets de zinc (18000 décharges). Le temps d'intégration est de 50 ns et les intensités des spectres sont normalisées (les raies non-indexées sont considérées comme des raies parasites).

Fig IV.26, le spectre enregistré à 200 ns après le début de la décharge montre la présence de raies de N II et de raies de Cu I mais aucune raie ne correspond à une émission du zinc. Nous remarquons aussi quelques raies qui apparaissent à un instant t et disparaissent ensuite du spectre enregistré à l'instant t1 (soit t1= t + temps d'intégration), ces pics sont des raies parasites (ou ghost lines en anglais) et sont marquées par une étoile sur le spectre (Fig IV.26).

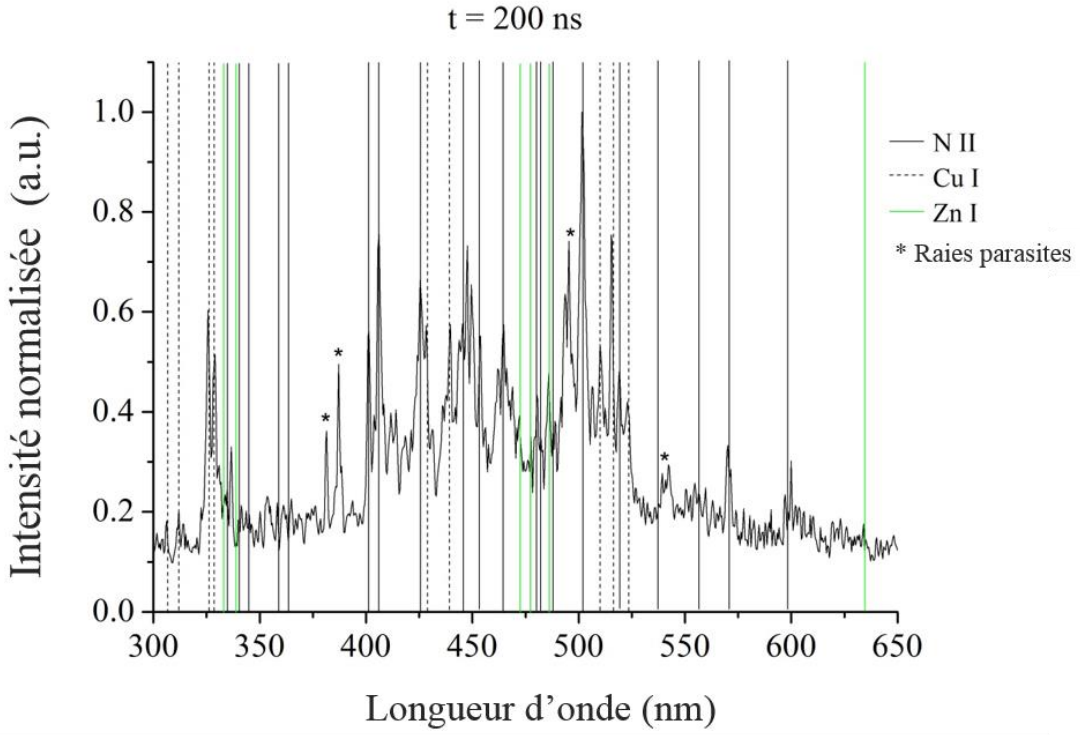


Fig IV.26 : Spectre d'émission optique enregistré à 200 ns après le début de la décharge entre deux électrodes en cuivre immergées dans de l'azote liquide chargé de nanofeuillets de zinc. Les raies détectées correspondent aux transitions de Cu I et N II. Aucune transition de Zn I n'a été identifiée. Le temps d'intégration est de 50 ns et les intensités des spectres sont normalisées

Les raies de N II ont déjà pu être observées dans des conditions de décharges extrêmement énergétiques comme la foudre ou les arcs impulsionnels à fort courant [41,42]. Effectivement, l'émission est due à l'excitation des niveaux d'énergies de N^{+*} qui nécessite au moins 24,296 eV [43], qui est l'énergie nécessaire à la dissociation des ions de N_2 par collision électronique. Néanmoins, cette valeur est surestimée dans les milieux où la pression peut atteindre quelques milliers de bar. En effet, à ces pressions, la diminution de l'énergie d'ionisation peut être significative et conduit à des valeurs beaucoup plus faibles. Comme

nous n'observons aucune transition de N I ni de N_2 I, nous pouvons en déduire que ces états sont très peu peuplés dans ce milieu optiquement épais.

La faible intensité d'émission du fond continu observée dans ce cas peut être expliquée par une limitation du phénomène de recombinaison électron-ion ce qui pourrait être dû soit à une faible concentration des espèces chargés dans le plasma soit à une augmentation de la température des électrons.

Les NPs de zinc synthétisées par les décharges impulsionnelles dans l'azote liquide présentent une morphologie spécifique (nanofeuillets). Afin de savoir si cette particularité peut affecter la décharge, nous avons procédé comme suit. Nous avons utilisé, durant la première étape du procédé des électrodes en laiton (de composition en % atomique $Cu_{63}Zn_{37}$) au lieu des électrodes en zinc pur utilisé précédemment, de façon à produire des NPs de Zn sphériques (comme vu précédemment : les décharges entre deux électrodes en laiton mènent à la formation des NPs sphériques de Cu et du Zn avec des distributions en taille aux alentours de 10 nm). En comparant donc les spectres enregistrés entre deux électrodes de cuivre dans l'azote liquide d'une part chargé par des nanofeuillets de zinc et d'autre part chargé par des nanoparticules de zinc (provenant des décharges entre deux électrodes en laiton), nous obtenons des spectres identiques (fig IV.27) et nous en déduisons qu'il n'y a aucune influence de la géométrie des NPs de zinc sur les décharges. De même, les NPs de cuivre se trouvant dans l'azote (et provenant du laiton) n'interviennent pas dans le phénomène d'excitation des raies de N II.

Enfin, peu importe l'ordre des étapes 1 et 2 du procédé (Zn@Cu ou Cu@Zn), les transitions de Cu et de Zn ne sont jamais observées en même temps. La décharge entre deux électrodes dans un liquide diélectrique chargé par des NPs métalliques n'a donc aucune interaction directe avec ces NPs dans nos conditions. Nous pouvons donc en conclure que la formation des nanostructures cœur-coquille se fait dans une phase de post-décharge. Deux étapes sont donc nécessaires afin de former ces nanostructures : une première pour produire des NPs ensuite une seconde pour les enrober en post-décharge. Jusqu'à présent, nous ne disposons d'aucune explication concernant la transition d'une étape à une autre. La compréhension de cette transition constituerait une avancée dans la compréhension de la synthèse des différentes nanostructures cœur-coquille.

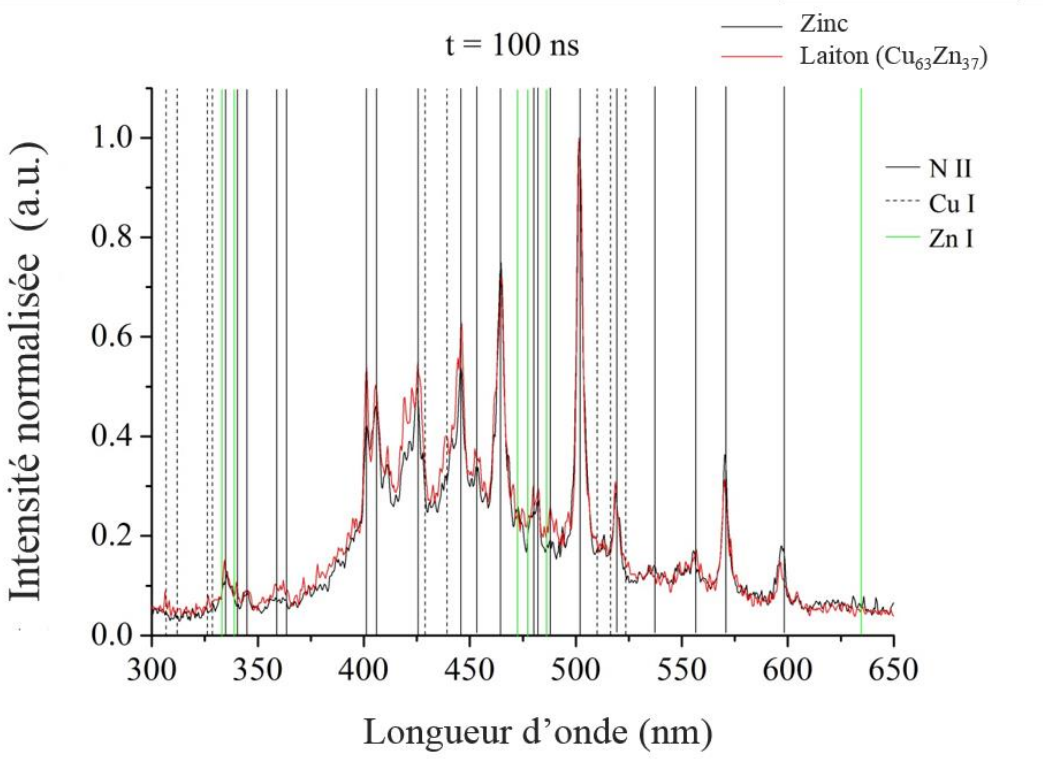


Fig IV.27 : Spectre d'émission optique enregistré à 100 ns après le début de la décharge entre deux électrodes en cuivre immergées dans de l'azote liquide chargé de nanofeuillets de zinc(en noir) et chargé de NPs sphériques de Cu et Zn (en rouge). Les raies détectées correspondent aux transitions de Cu I et N II.

IV.5. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons présenté le système Cu-Zn. Dans le but de synthétiser des nanoparticules d'alliages formées de ces deux éléments, différentes électrodes et plusieurs procédés ont été utilisés.

Avec un procédé composé d'une simple étape, nous avons montré que les décharges dans l'azote liquide entre les électrodes $Cu_{63}Zn_{37}$ conduisent à la synthèse de nanoparticules sphériques Cu et Zn, qui s'oxydent à l'air une fois que l'azote est évaporé pour former du Cu_2O et du ZnO. Dans le cas de l'utilisation d'électrodes de différent métal (une de chaque élément, Cu et Zn), des nanoparticules cœur-coquille de Cu_2O@ZnO sont obtenues après exposition à l'air. Des feuillets de zinc bidimensionnels sont formés lorsqu'une électrode de zinc pur est utilisée tandis que des NPs sphériques sont formées lorsque les électrodes sont en laiton. Dans le cas des électrodes de Zn et Cu, la spectroscopie d'émission optique montre que les vapeurs de cuivre et de zinc ne sont pas émises simultanément par les électrodes. En conséquence, les nanoparticules en alliage ne peuvent être synthétisées dans cette situation. Pour les

électrodes en laiton, même si les deux éléments sont émis simultanément et probablement répartis d'une manière homogène dans la décharge, ils ne forment aucune nanoparticule d'alliage. La séparation du cuivre et du zinc pendant la décharge peut être dû à sa courte durée. La possibilité de former des nanoparticules en alliage par plasma dans des liquides a été démontrée par Panuthai *et al.* [22]. L'oxydation de ces nanoparticules semble être limitée, probablement par la fonctionnalisation de leurs surfaces, même avec des diamètres aussi faibles que 10 nm. Cela pourrait expliquer pourquoi le mécanisme d'oxydation décrit par Holse *et al.* [23], où les NPs d'alliages se dissocient par oxydation dans CuO et ZnO, ne peut pas avoir lieu dans ces conditions. À partir de ces résultats, comprendre comment des NPs en alliage pourraient être obtenues au lieu des NPs de Cu et Zn et comprendre pourquoi aucune oxydation ne se produit dans les conditions présentées par Panuthai *et al.* sera un point clé pour contrôler la synthèse des NPs d'alliage par des décharges dans des liquides.

De plus, un procédé composé de deux étapes a aussi été proposé. Ce dernier est utilisé pour former des nanostructures cœur-coquille quel que soit l'ordre de ces étapes. Cependant, la coquille en zinc peut subir une modification après l'étape de l'oxydation à l'air produisant des nanostructures de Cu@ZnO ou de Cu_2O@ZnO. Cette possibilité est principalement due à la formation des nanofeuillets de zinc, une forme inattendue de NPs synthétisées avec ce type de décharges qui sont normalement d'une forme sphérique (comme le cas du cuivre). Le mécanisme de formation des nanostructures bidimensionnelles est un enjeu important et reste à clarifier dans de prochaines études. Des mesures en spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps, nous avons déduit que le Cu et le Zn ne sont jamais émis simultanément. Et par conséquent, la formation des NPs alliages ne peut être possible dans de telles conditions. Lorsque l'azote liquide est chargé de NPs de Cu, seules des raies de Zn I sont émises. S'il est chargé par des NPs ou des nanofeuillets de Zn, des raies de N II sont d'abord émises pendant les 200 premières nanosecondes de la décharge, puis des raies de Cu I apparaissent au-delà. Ce phénomène est observé pour la première fois dans nos conditions expérimentales. Il n'est toujours pas parfaitement compris et il serait très utile de l'étudier afin de mieux maîtriser les décharges sous haute tension dans les liquides diélectriques.

IV.6. Références

[1] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kuhl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr and B.-L. Kniep. The Active Site of Methanol Synthesis Over Cu/ZnO/Al2O3 Industrial Catalysts. *Science* **336** (2012) 893−897.

[2] T. Fujitani and J. Nakamura. The Effect of ZnO in Methanol Synthesis Catalysts on Cu Dispersion and the Specific Activity. *Catal.Lett*.**56** (1998) 119−124.

[3] N. Topsøe and H. Topsøe. On the Nature of Surface Structural Changes in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts. *Top. Catal.* **8** (1999) 267−270.

[4] Y. Chen, J. Au, P. Kazlas, A. Ritenour, H. Gates and M. McCreary, Flexible active-matrix electronic ink display. *Nature* **423** (2003) 136.

[5] Y.-L. Tai and Z.-G. Yang, Preparation of stable aqueous conductive ink with silver nanoflakes and its application on paper-based flexible electronics. *Surf. Interface Anal.* **44** (2012) 529.

[6] A. Kamyshny, J. Steinke and S. Magdassi, Metal-based inkjet inks for printed electronics. *Open Appl. Phys. J.* **4** (2011) 19-36.

[7] X.-F. Tang, Z.-G. Yang, and W.-J. Wang, A simple way of preparing high-concentration and high-purity nano copper colloid for conductive ink in inkjet printing technology. *Colloids Surf. A* **360** (2010) 99-104.

[8] H.R. Azimi and R. Taheri, Electrical conductivity of CuO nanofluids. *Int. J. Nano Dimens.* **6[1]** (2015) 77-81.

[9] T. Soejima, K. Takada and S. Ito, Alkaline vapor oxidation synthesis and electrocatalytic activity toward glucose oxidation of CuO/ZnO composite nanoarrays. *Appl. Surf. Sci.* **277** (2013) 192–200.

[10] P. Sathishkumar, R. Sweena, J. J. Wu and S. Anandan, Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. *Chem. Engin. J.* **171** (2011) 136–140.

[11] Z. Liu, H. Bai, S. Xu, D. D. Sun, Hierarchical CuO-ZnO “corn-like” architecture for photocatalytic hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 13473–13480.

[12] L. Wang, Y. Kang, Y. Wang, B. Zhu, S. Zhang, W. Huang and S. Wang, CuO nanoparticle decorated ZnO nanorod sensor for low-temperature H_2S detection. *Mater. Sci. Engin. C* **32** (2012) 2079–2085.

[13] S. J. Kim, C. W. Na, I. S. Hwang and J. H. Lee, One-pot hydrothermal synthesis of CuO–ZnO composite hollow spheres for selective H_2S detection. *Sens. Actuators B: Chem.* **168** (2012) 83–89.

[14] Q. Qi, T. Zhang, Y. Zeng and H. Yang, Humidity sensing properties of KCl doped Cu–Zn/CuO–ZnO nanoparticles. *Sens. Actuators B: Chem.* **137** (2009) 21–26.

[15] E. Tamanis, E. Sledevskis and A. Ogurcovs, Synthesis of Core/Shell CuO-ZnO Nanoparticles and Their Second-Harmonic Generation Performance. *Latvian J. Phys. Techn. Sci.***52** (2015) 41–46.

[16] V. S. Burakov, E. A. Nevar, M. I. Nedel'ko and N. V. Tarasenko, Synthesis and Modification of Molecular Nanoparticles in Electrical Discharge Plasma in Liquids. *Russ. J. Gen. Chem.* **85** (2015) 1222–1237.

[17] N. Tarasenko, A. Nevar and M. Nedelko, Properties of zinc-oxide nanoparticles synthesized by electrical-discharge technique in liquids. *Phys. Status Solidi A* **207** (2010) 2319–2322.

[18] C.-H. Lo, T.-T. Tsunga and L.-C. Chen, Shape-controlled synthesis of Cu-based nanofluid using submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS). *J. Cryst. Growth* **277** (2005) 636–642.

[19] W. T. Yao, S. H. Yu, Y. Zhou, J. Jiang, Q. S. Wu and L. Zhang, Formation of uniform CuO nanorods by spontaneous aggregation: Selective synthesis of CuO, Cu_2O, and Cu nanoparticles by a solid-liquid phase arc discharge process. *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 14011–14016.

[20] A. A. Ashkarran, S. M. Mahdavi and M. M. Ahadian, Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles prepared via submerged arc discharge method. *Appl. Phys. A* **100** (2010) 1097–1102.

[21] C. H. Lo, T. T. Tsung, L. C. Chen, C. H. Su and H. M. Lin, Fabrication of copper oxide nanofluid using submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS). *J. Nanopart. Res.* **7** (2005) 313–320.

[22] N. Panuthai, R. Savanglaa, P. Praserthdam, and S. Kheawhom, Characterization of copper–zinc nanoparticles synthesized via submerged arc discharge with successive reduction process. *Jap. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 05HA11.

[23] C. Holse, C. F. Elkjær, A. Nierhoff, Jens Sehested, Ib Chorkendorff, Stig Helveg, and Jane H. Nielsen, Dynamic Behavior of CuZn Nanoparticles under Oxidizing and Reducing Conditions. *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 2804-2812.

[24] P. K. Karahaliou, P. Svarnas, S. N. Georga, N. I. Xanthopoulos, D. Delaportas, C. A. Krontiras, I. Alexandrou, CuO/Ta_2O_5 core/shell nanoparticles synthesized in immersed arc-discharge: production conditions and dielectric response. *J. Nanopart. Res.* **14** (2012) 1297.

[25] P. Pootawang, N. Saito, O. Takai, and S.-Y. Lee, Synthesis and characteristics of Ag/Pt bimetallic nanocomposites by arc-discharge solution plasma processing. *Nanotechnol.* **23** (2012) 395602.

[26] S.-M. Kim, Y.-J. Lee, J.-W. Kim and S.-Y. Lee, Facile synthesis of Pt–Pd bimetallic nanoparticles by plasma discharge in liquid and their electrocatalytic activity toward methanol oxidation in alkaline media. *Thin Solid Films* **572** (2014) 260-265.

[27] G. Saito, Y. Nakasugi, T. Yamashita and T. Akiyama, Solution plasma synthesis of bimetallic nanoparticles. *Nanotechnol.* **25** (2014) 135603.

[28] M. Mardanian, A.A. Nevar, M. Nedel'ko and N.V. Tarasenko, Synthesis of colloidal $CuInSe_2$ nanoparticles by electrical spark discharge in liquid. *Eur. Phys. J. D* **67** (2013) 208-213.

[29] H. Chang, M.-J. Kao, C.-S. Jwo, C.-G. Kuo, Y.-H. Yeh, and W.-C. Tzeng, Preparation of Co/Ag nanocompound fluid using ASNSS with aid of ultrasonic orthogonal vibration. *J. Alloys Comp.* **504** (2010) S376-S379.

[30] A. Hamdan, C. Noel, F. Kosior, G. Henrion and T. Belmonte, Impacts created on various materials by micro-discharges in heptane: Influence of the dissipated charge. *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 043301.

[31] M. Antisari, R. Marazzi and R. Krsmanovic, Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments. *Carbon* **41** (2003) 2393–2401.

[32] T. Charinpanitkul, W. Tanthapanichakoon and N Sano, Carbon nanostructures synthesized by arc discharge between carbon and iron electrodes in liquid nitrogen. *Current Applied Physics* **9** (2009) 629–632.

[33] A. Hamdan, C. Noël, J. Ghanbaja and T. Belmonte, Comparison of Aluminium Nanostructures Created by Discharges in Various Dielectric Liquids. *Plasma Chem. Plasma Process.* **34** (2014) 1101–1114.

[34] A. Hamdan, H. Kabbara, C. Noël, J. Ghanbaja, A. Redjaimia and T.Belmonte, Synthesis of lead two-dimensional sheets by spark discharge in liquid nitrogen. *Particuology* (Article accepté).

[35] R.D. Leapman, L.A. Grunes and P.L. Fejes, Study of the L_{23} edges in the *3d* transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. *Phys. Rev. B.* **26** (1982) 614–635.

[36] P. Ewels, T. Sikora, V. Serin, C. P. Ewels and L. Lajaunie, A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database: eelsdb.eu., Microscopy and Microanalysis, available on CJO2016. doi:10.1017/S1431927616000179.

[37] F. Hofer, P. Golob, New examples for near-edge fine structures in electron energy loss spectroscopy, *Ultramicroscopy* **21** (1987) 379–384.

[38] http://muller.research.engineering.cornell.edu/sites/WEELS/

[39] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team (2016). NIST Atomic Spectra Database (version 5.4), [Online]. Available: http://physics.nist.gov/asd [Sun Nov 13 2016]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

[40] S. Mitra, V. Švrček, D. Mariotti, T. Velusamy, K. Matsubara and M. Kondo, Microplasma-Induce Liquid Chemistry for Stabilizing of Silicon Nanocrystals Optical Properties in Water. *Plasma Process. Polym*. **11** (2014) 158-163.

[41] R. E. Orville, A high-speed time-resolved spectrscopic study of the lightning return stroke: Part II. A quantitative analysis. *J. Atmos. Sci*. **25** (1968) 839–851.

[42] R. Sousa Martins, C. Zaepffel, L. Chemartin, Ph. Lalande and A. Soufiani, Characterization of a high current pulsed arc using optical emission spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** (2016) 415205.

[43] R. Locht, J. Schopman, H. Wankenne, J. Momigny, The dissociative ionization of nitrogen. *Chemical Physics* **7** (1975) 393–404.

Chapitre V : Synthèse des nanocristaux de type Cu-Ag par décharges spark dans l'azote liquide.

Table des figures

Fig V.1 : Diagramme de phase du système binaire Cu-Ag. 168

Fig V.2 : Spectre XRD de l'électrode $Cu_{28}Ag_{72}$ montrant l'existence de deux phases, une riche en cuivre (en bleu) et une autre riche en argent (en rouge). 169

Fig V.3 : a) Des nanofeuillets et b) des nanoparticules d'argent synthétisés par décharges entre deux électrodes d'argent dans de l'azote liquide. c) Spectre EDX correspondant, les NPs sont de l'argent pur, l'intensité du pic d'oxygène étant négligeable (le pic du cuivre représente celui de la grille). 171

Fig V.4 : Micrographie MET des nanoparticules sphériques d'argent a) entre 2 et 8 nm b) entre 10 et 30 nm. 172

Fig V.5 : a) Micrographie MET d'un nanofeuillet et des nanofils (encerclé en noir) formés par auto-assemblage des nanoparticules sphériques b) Micrographie à plus haute résolution montrant l'auto-assemblage. 172

Fig V.6 : a) Micrographie à faible grandissement de nanostructures synthétisées à partir d'électrodes en alliage $Cu_{28}Ag_{72}$, quelques nano-tiges sont parfois observées b) micrographie MET montrant la présence de deux différentes distributions en taille c) une nanostructure isolée d) micrographie de haute résolution des nanoparticules sphériques cristallines. 173

Fig V.7 : Micrographie MET a) d'une nanoparticule sphérique riche en cuivre b) d'une nanostructure riche en argent. c) Profils de composition chimique correspondant à (a) et effectué à partir des mesures faites aux positions indiquées de 1 à 4. d) Profils de composition chimique correspondant à (b) et effectué à partir des mesures faites aux positions indiquées de 1 à 10. 174

Fig V.8 : Spectres de perte d'énergie a) au seuil $L_{2,3}$ du Cu sur une particule riche en cuivre b) au seuil $M_{4,5}$ du Ag sur une particule riche en argent. Les spectres Cu, CuO, Cu_2O et Ag sont fournis pour comparaison. 174

Fig V.9 : a)Micrographie MET d'une nanostructure bidimensionnelle formée à partir des électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$ b) cliché de diffraction correspondant indexé par la phase cubique du $Ag_{98.5}Cu_{1.5}$. 175

Fig V.10 : Spectre EDX correspondant à la particule présente fig V.9.a, l'étude quantitative montre la présence de la phase $Ag_{85.5}Cu_{5.5}O_{9.0}$. La raie K_α du nickel provient de la grille. 175

Fig V.11 : Cartographie X d'une nanostructure bidimensionnelle a) image en fond sombre et les différentes répartitions des éléments b) Ag c) O et d) Cu. Les intensités maximales des couleurs sont représentées par les chiffres à gauche de chaque carte..... 176

Fig V.12 : Exemple de structures de type Truss synthétisées à partir des électrodes d'argent pur (à gauche) et à partir des électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$ (à droite). 177

Fig V.13 : Cartographie X d'une nanostructure de type Truss a) image en fond sombre et les différentes répartitions des éléments b) O c) Cu et d) Ag. Les intensités maximales des couleurs sont représentées par les chiffres à gauche de chaque carte..... 178

Fig V.14 : a) Micrographie MET à faible grandissement des nano-tiges associées aux nano-feuillets b) Image d'une seule nanostructure complexe c) micrographie d'une nano-tige et FFT correspondante d) image haute résolution de la nano-tige cristallisée..... 179

Fig V.15 : Spectres d'émission optique enregistrés après 150 ns et après 400 ns du début de la décharge entre deux électrodes en argent et deux en alliage CuAg. Les positions des raies Cu I, Ag I et N II sont représentées par des traits verticaux. 180

Fig V.16 : Evolution temporelle des spectres d'émission optique lors des décharges avec des électrodes en argent (à gauche) ou en alliage (à droite). Les spectres débutent à 0 ns (derrière) et sont enregistrés jusqu'à 550ns (devant) avec un délai de 50 ns. 181

Fig V.17 : Evolutions des courants (courbe en bleu) et tensions (courbe en noir) en fonction du temps pour des décharges entre deux électrodes en argent et deux en alliage $Cu_{28}Ag_{72}$. Les signaux sont pratiquement les mêmes dans les deux cas. L'énergie déposée varie de 1,6% d'une situation à l'autre. 183

Fig V.18 : a) Micrographie MET d'un nano-feuillet riche en argent b) cliché de diffraction correspondant montrant la présence de deux phases différentes. Les tâches encerclées en jaune ayant une intensité plus faible sont indexées par la phase hexagonale de l'alliage $Ag_{98.5}Cu_{1.5}$. Les autres sont indexées par la phase cubique du même alliage..... 184

Fig. V.19 : Micrographie MET en fond sombre d'une nanoparticule facettée montrant la présence de crans qui sont probablement des sites privilégiés où se fixent les atomes pour former ces nanostructures. 185

Chapitre V : Synthèse de nanocristaux de type Cu-Ag par décharges spark dans l'azote liquide.

V.1. Résumé

Les décharges électriques dans l'azote liquide entre deux électrodes identiques de Cu, Ag ou constituées de l'alliage $Cu_{28}Ag_{72}$ permettent la formation de plusieurs types de nano-objets.

Tout d'abord, en utilisant des électrodes en cuivre, nous obtenons des NPs sphériques de Cu avec des distributions en taille de 2 à 8 nm et de 10 à 30 nm. Ces nanoparticules s'oxydent à l'air pour former du CuO lorsque l'azote liquide s'évapore. Avec les électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$, les NPs de cuivre synthétisées peuvent contenir une faible quantité d'argent qui inhibe toute oxydation postérieure.

Ensuite, dans ce même cas (électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$) des nanoparticules bidimensionnelles et des nanotiges d'argent contenant des traces de cuivre sont également observées. En effet, les nanoparticules d'argent formées sont la plupart du temps sphériques mais, lorsqu'elles sont dopées avec du cuivre, elles peuvent être facettées.

Enfin, dans les deux cas d'électrodes en argent ou d'électrodes d'alliage CuAg, des nanofils d'argent avec des caractéristiques très similaires sont également synthétisés. Ils sont constitués d'un assemblage de NPs de 20 nm typiquement. En comparant les objets bidimensionnels dans ces deux cas, les nanofeuillets sont soit des monocristaux dans le cas des électrodes CuAg, soit un assemblage de NPs de 20 nm dans le cas des électrodes en argent pur.

La présence d'un faible pourcentage de cuivre dans l'argent conduit à la formation de nano-objets riches en argent avec une meilleure cristallinité, ceci peut être expliqué par la diminution de la température de solidification de l'alliage $Cu_{28}Ag_{72}$ par rapport à celle de

l'argent. Ceci permet la synthèse de nanotiges monocristallins 1D, qui ne peuvent pas être formés avec des électrodes en argent pur.

Des mesures de spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps ont été effectuées pour ce système. Elles indiquent que l'épaisseur optique du milieu diminue lorsque le cuivre est ajouté à l'argent (comme dans le cas des électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$), les raies apparaissant immédiatement après le claquage et non uniquement après l'émission du continuum. L'émission des raies appartenant au système N II est aussi observée. L'énergie déposée dans la décharge étant presque constante, nous supposons que la structure de la décharge est modifiée d'un cas (Ag pur) à l'autre($Cu_{28}Ag_{72}$).

V.2. Introduction

L'argent (Ag), qui est un élément avec des propriétés de conduction électrique et de désinfection extrêmement intéressantes, rebute souvent les industriels en raison de son coût élevé. En remplaçant une partie des atomes d'argent par des atomes d'un élément moins précieux, il est possible de produire un nouveau matériau ayant des propriétés proches de celle de l'argent à moindre coût. Le cuivre (Cu) est environ 100 fois moins cher que l'Ag tout en possédant des propriétés comparables comme, par exemple, sa conductivité électrique qui est seulement 6% inférieure à celle de l'Ag. De ce fait, les particules de Cu constituent généralement un substitut idéal aux les particules d'Ag.

L'argent est utilisé, par exemple, en tant que coquille pour des nanoparticules de type cœur-coquille, afin de conférer à la surface de la particule des propriétés antibactériennes. De nombreuses études ont donc porté sur la synthèse des structures Cu@Ag [1-5]. D'un point de vue pratique, la coquille extérieure, en métal noble, passive le noyau métallique interne et évite les réactions secondaires comme l'oxydation [6].

La synthèse des nanoparticules d'alliage a été moins étudiée [7-12]. Le diagramme de phase binaire Cu-Ag (fig V.1) ne présente aucune phase d'alliage intermédiaire entre les deux solutions solides $Cu_{1-x}Ag_x$ (x <8,0% en masse) et $Ag_{1-x}Cu_x$ (x <8,8% en masse), la valeur de x dépendant de la température à laquelle l'alliage a été formé. Pour cette raison, les nanoparticules forment des phases bimétalliques et non des composés définis, même s'il est possible d'obtenir des solutions solides d'argent avec un petit peu du cuivre ou de cuivre avec un peu d'argent dans les proportions indiquées ci-dessus. Chowdhury *et al.* [8] a produit des nanoparticules bimétalliques d'Ag : Cu (~ 5 nm) par pulvérisation magnétron. Avec l'augmentation de la température de recuit, ils ont observé que les atomes de Cu migrent vers la surface, augmentant ainsi la concentration d'Ag au cœur des nanoparticules, ce qui favorise la formation de core-shell Ag@Cu au dépend de Cu@Ag.

Kim *et al.* [12] ont synthétisées des nanoparticules bimétalliques d'environ 10 nm par décomposition thermique de $AgNO_3$ et de $Cu(C_5H_7O_2)_2$ dissous dans un mélange d'oléylamine ($C_{18}H_{37}N$), de surfactants et d'agents réducteurs. Ces auteurs ont proposé un modèle expliquant pourquoi les particules d'Ag : Cu (1 : 1) sont moins susceptibles de s'oxyder que les particules de cuivre pur. D'après ce qu'ils ont découvert, l'adsorption des molécules d'O_2 est

plus faible dans le cas d'Ag : Cu. Valodkar *et al.* [11] ont utilisé de l'amidon pour fonctionnaliser les nanoparticules métalliques par des groupes hydroxyle en surface. Ils ont pu montrer que la mauvaise stabilité du cuivre ainsi que celle des alliages étaient due à la tendance du cuivre à s'oxyder dans un milieu aqueux. Ainsi, il est possible de stabiliser les particules dans la solution aqueuse, limitant non seulement leur agglomération, mais aussi leur oxydation.

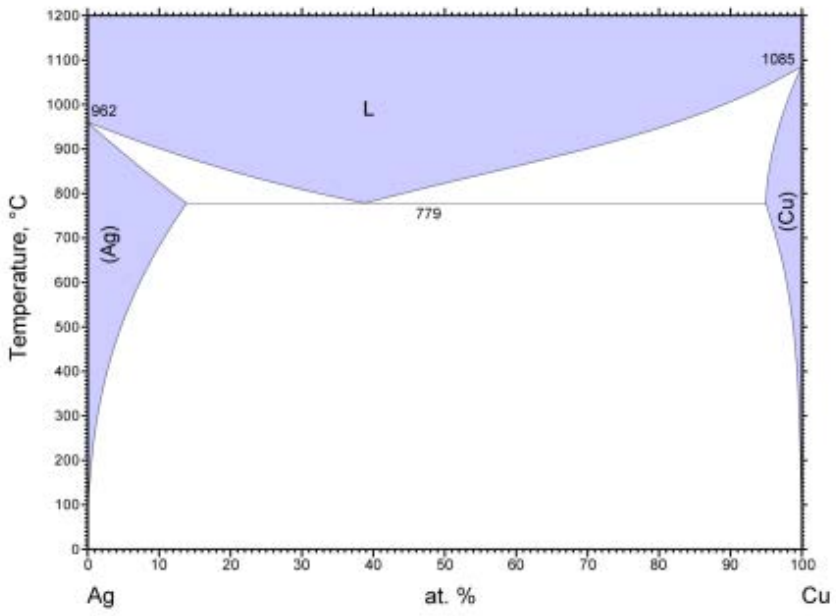


Fig V.1 : Diagramme de phase du système binaire Cu-Ag.

Enfin, concernant la synthèse des structures bidimensionnelles, il n'existe à notre connaissance aucun travail sur le système argent-cuivre, même si dans le cas de l'argent seul, des structures en deux dimensions peuvent être obtenues [13, 14].

Dans ce travail, nous présentons les résultats de la synthèse de nano-objets formés par érosion d'électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$ au moyen de décharges électriques dans l'azote liquide. Ce processus, dont les vitesses de production peuvent atteindre le gramme par heure, est l'un des plus efficaces pour produire des nano-objets [15, 16]. L'alliage $Cu_{28}Ag_{72}$ est un mélange à deux phases : les résultats DRX de l'électrode utilisée (fig V.2) indiquent la présence des phases $Ag_{96.4}Cu_{3.6}$ et $Cu_{99.4}Ag_{0.6}$ (composition exprimée en %at). Ces données sont conformes au diagramme de phase binaire Ag-Cu [17] car les deux compositions correspondent à une seule température (près de 510 °C). Après une brève description de la configuration expérimentale utilisée dans ce travail, nous comparerons trois cas de figure : l'érosion de deux

électrodes soit en argent, soit en cuivre, soit en alliage $Cu_{28}Ag_{72}$. La spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps sera utilisée pour étudier l'émission de vapeurs métalliques émises pendant le processus de décharge.

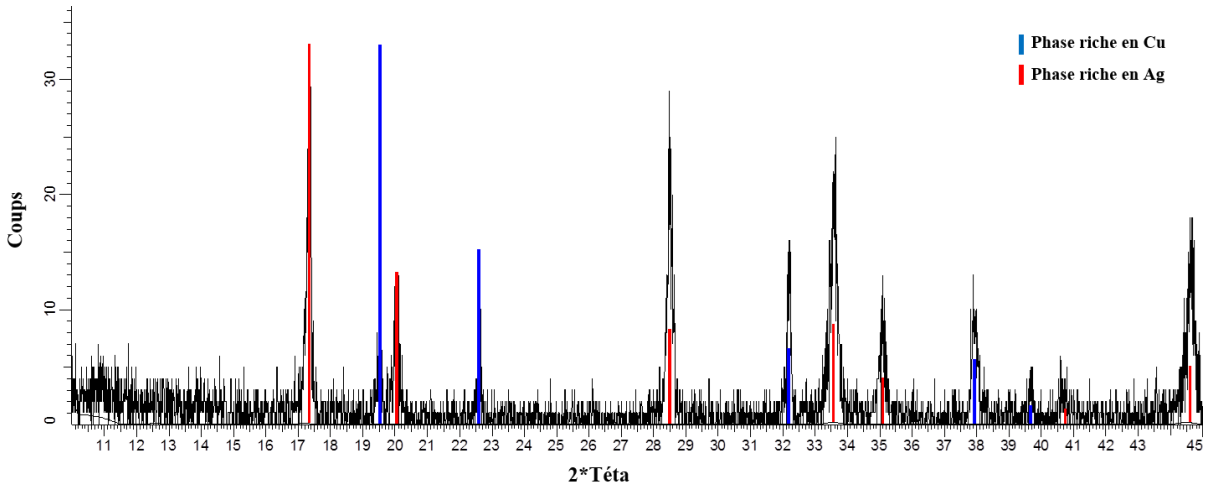


Fig V.2 : Spectre XRD de l'électrode $Cu_{28}Ag_{72}$ montrant l'existence de deux phases, une riche en cuivre (en bleu) et une autre riche en argent (en rouge).

V.3. Conditions expérimentales et synthèse de nanostructures

La configuration expérimentale a été présentée en détail dans le chapitre II et dans la référence [18]. En bref, une configuration d'électrode pointe-pointe, immergée dans de l'azote liquide, a été utilisée. Les électrodes étaient des fils de Cu (pureté : 99,95%), d'Ag (pureté : 99,99%) ou de l'alliage $Cu_{28}Ag_{72}$ (pureté : 99,95%) de 1 mm de diamètre. La tension appliquée de +10 kV (avec un temps de montée de 20 ns) et une distance inter-électrode de 100 µm ont été choisies pour toutes les expériences.

Les nanoparticules sont collectées par sédimentation sur une plaquette de silicium située sous les électrodes. Nous avons eu recours au MEB XL30S (voir paragraphe II.6.2) pour des observations structurelles et chimiques et aux MET CM200 et ARM 200F afin d'étudier la cristallinité et la composition chimique des NPs synthétisées. Des grilles de cuivre ont été utilisées pour les analyses MET des particules produites dans le cas des électrodes en argent pur, mais des grilles de nickel ont été choisies pour les électrodes en alliage afin d'éviter toute confusion entre le cuivre détecté provenant des NPs synthétisées et celui provenant de la grille.

V.4. Résultats et discussion

V.4.1. Caractérisation de nanomatériaux

V.4.1.1. Erosion des électrodes en cuivre et en argent

D'une part, comme cela a déjà été présenté dans le chapitre précédent, l'érosion des électrodes de cuivre dans les conditions choisies conduit à la synthèse de nanoparticules sphériques. Les NPs, une fois exposées à l'air après évaporation de l'azote liquide, sont constituées d'oxyde de cuivre (CuO). Selon les analyses de microscopie MET, la distribution en taille de ces nanoparticules est généralement entre 2 et 10 nm. Cependant, une faible quantité de nanoparticules plus grosses, avec des diamètres de plus de 30 à 50 nm, a été également observée. Les deux types de nanoparticules sont produits par condensation de la vapeur métallique émise lors de l'érosion des électrodes de cuivre [20].

D'autre part, l'érosion des électrodes en argent produit des nanostructures bidimensionnelles en plus des nanoparticules sphériques (fig V.3.a. et fig V.3.b respectivement). Contrairement au cas du cuivre, une micro-analyse EDX montre que l'exposition de ces nanostructures à l'air ne conduit pas à une oxydation mesurable de l'argent (fig V.3.c).

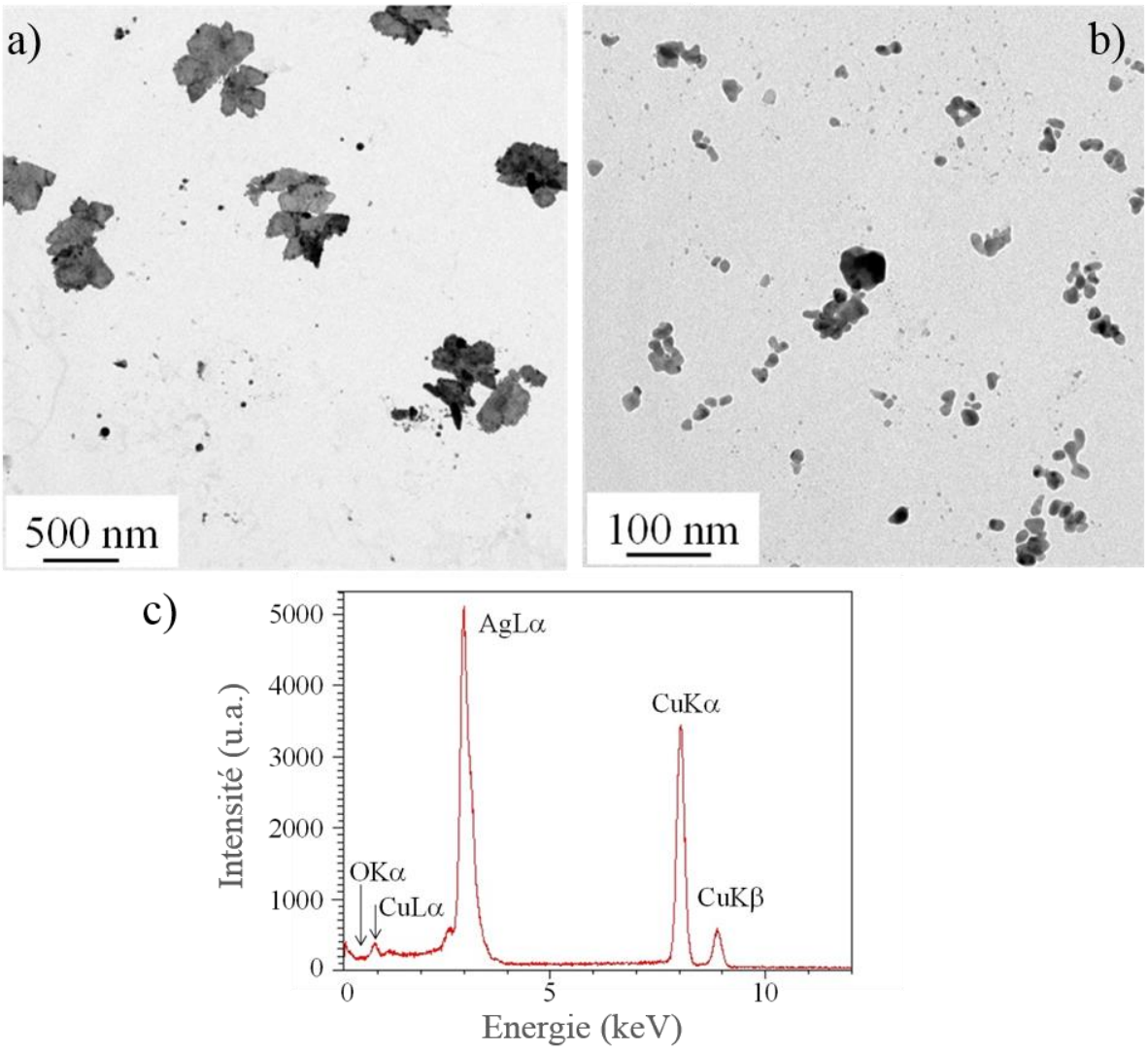


Fig V.3 : a) Des nanofeuillets et b) des nanoparticules d'argent synthétisés par décharges entre deux électrodes d'argent dans de l'azote liquide. c) Spectre EDX correspondant, les NPs sont de l'argent pur, l'intensité du pic d'oxygène étant négligeable (le pic du cuivre représente celui de la grille).

Comme pour le cas du cuivre, dans le cas de l'argent, on constate deux distributions en taille pour les NPs sphériques (fig V.4). La majorité des NPs ont un diamètre compris entre 2 et 8 nm typiquement (fig V.4.a). De plus grosses nanoparticules, avec des diamètres de 10 à 30 nm, sont également présentes (fig V.4.b). Des nanofils, formés par auto-assemblage de nanoparticules d'environ 20 nm de diamètre chacune, sont aussi observés (cercle de la fig V.5.a). Les nanostructures bidimensionnelles sont des feuillets (fig V.3.a et V.5.a) constitués par auto-assemblage de nanoparticules d'environ 20 nm de diamètre (fig V.5.a et V.5.b).

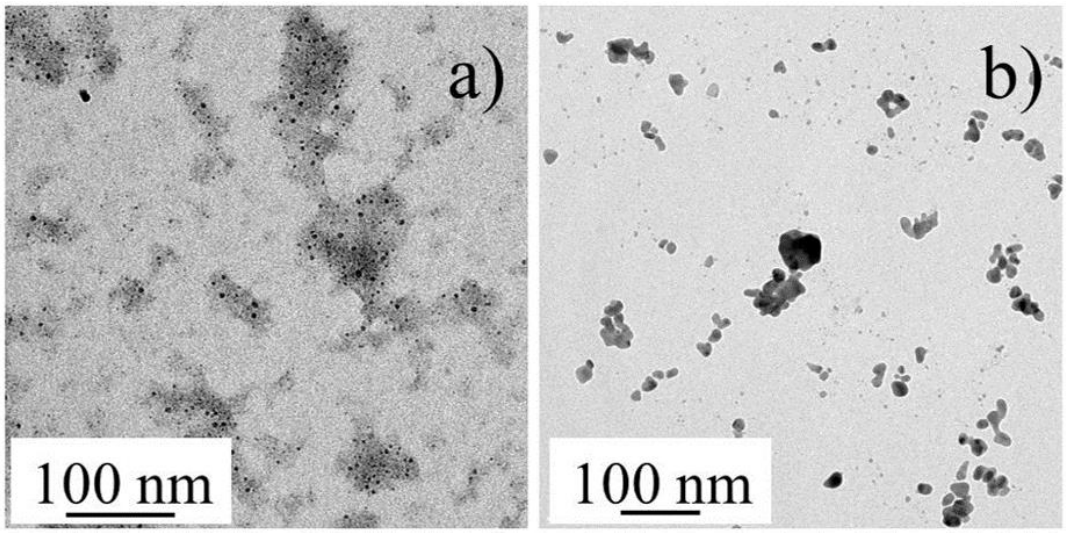


Fig V.4 : Micrographie MET des nanoparticules sphériques d'argent a) entre 2 et 8 nm b) entre 10 et 30 nm.

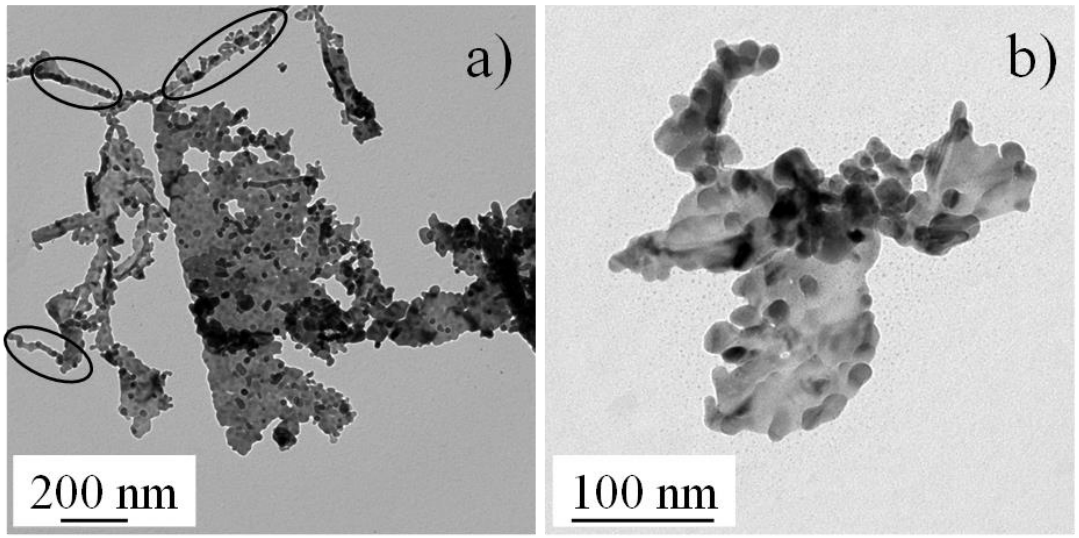


Fig V.5 : a) Micrographie MET d'un nanofeuillet et des nanofils (encerclé en noir) formés par auto-assemblage des nanoparticules sphériques b) Micrographie à plus haute résolution montrant l'auto-assemblage.

V.4.1.2. Erosion des électrodes en alliages $Cu_{28}Ag_{72}$

Les nano-objets produits par érosion des électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$ dans l'azote liquide sont présentés fig V.6. Nous pouvons observer des nanostructures bidimensionnelles sur lesquelles des nano-tiges de 500 nm de longueur et de 30 nm de diamètre se sont accrochés (fig V.6.a et

fig V.6.c). De même, des nanoparticules cristallines de forme sphérique sont aussi observées (fig V.6.b et fig V.6.d).

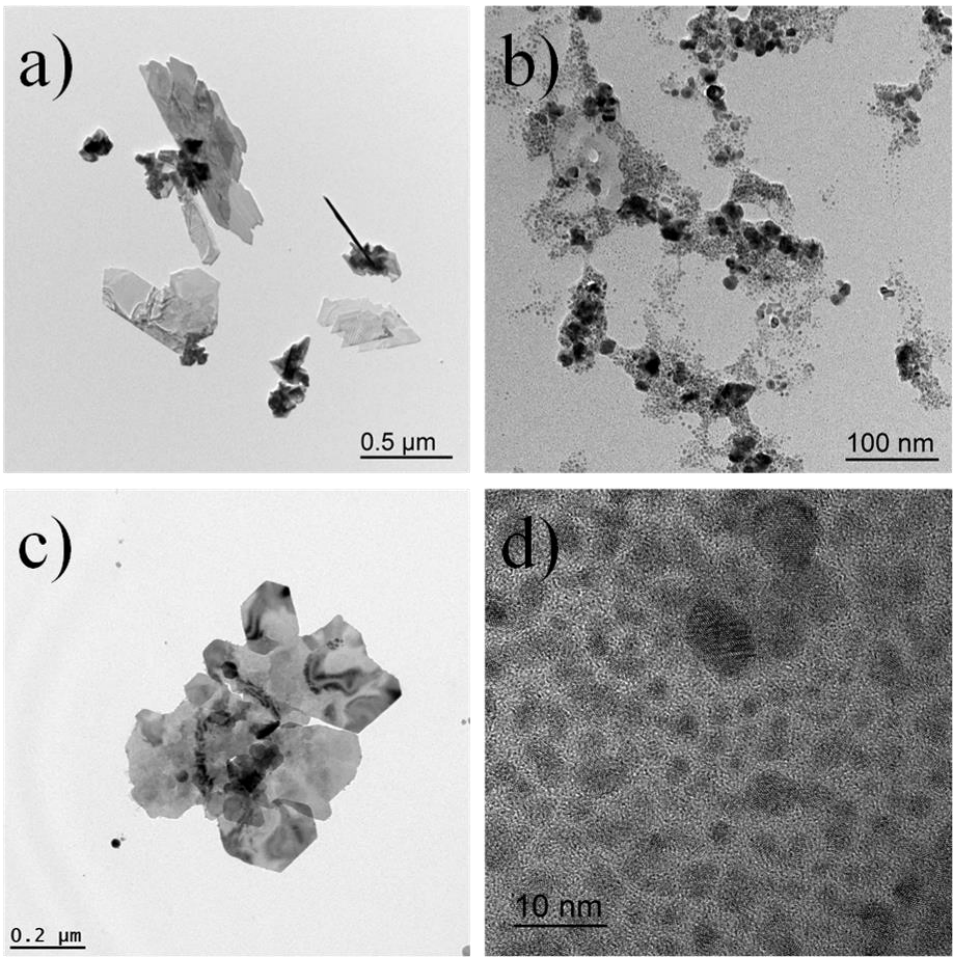


Fig V.6 : a) Micrographie à faible grandissement de nanostructures synthétisées à partir d'électrodes en alliage $Cu_{28}Ag_{72}$, quelques nano-tiges sont parfois observées b) micrographie MET montrant la présence de deux différentes distributions en taille c) une nanostructure isolée d) micrographie de haute résolution des nanoparticules sphériques cristallines.

Les analyses montrent que, majoritairement, les nanostructures synthétisées sont soit sphériques lorsqu'elles sont riches en cuivre ou riches en argent, soit facettées mais seulement lorsqu'elles sont riches en argent. Les nanoparticules sphériques ont deux distributions de taille différentes : l'une entre 2 et 8 nm et l'autre entre 10 et 30 nm, comme dans le cas des électrodes d'argent. Les phases qui constituent ces nanoparticules sont soit composées de cuivre avec de petites quantités d'argent (fig.V.7.a et fig. V.7.c), soit composées d'argent avec de petites quantités de cuivre (Fig V.7.b et fig V.7.d). La teneur en oxygène de chaque type de particules est inférieure à 5 %at. en moyenne et elle est plus élevée à la surface

des particules. Le caractère métallique des deux types de nanoparticules a également été vérifié par des analyses de perte d'énergie EELS (fig V.8).

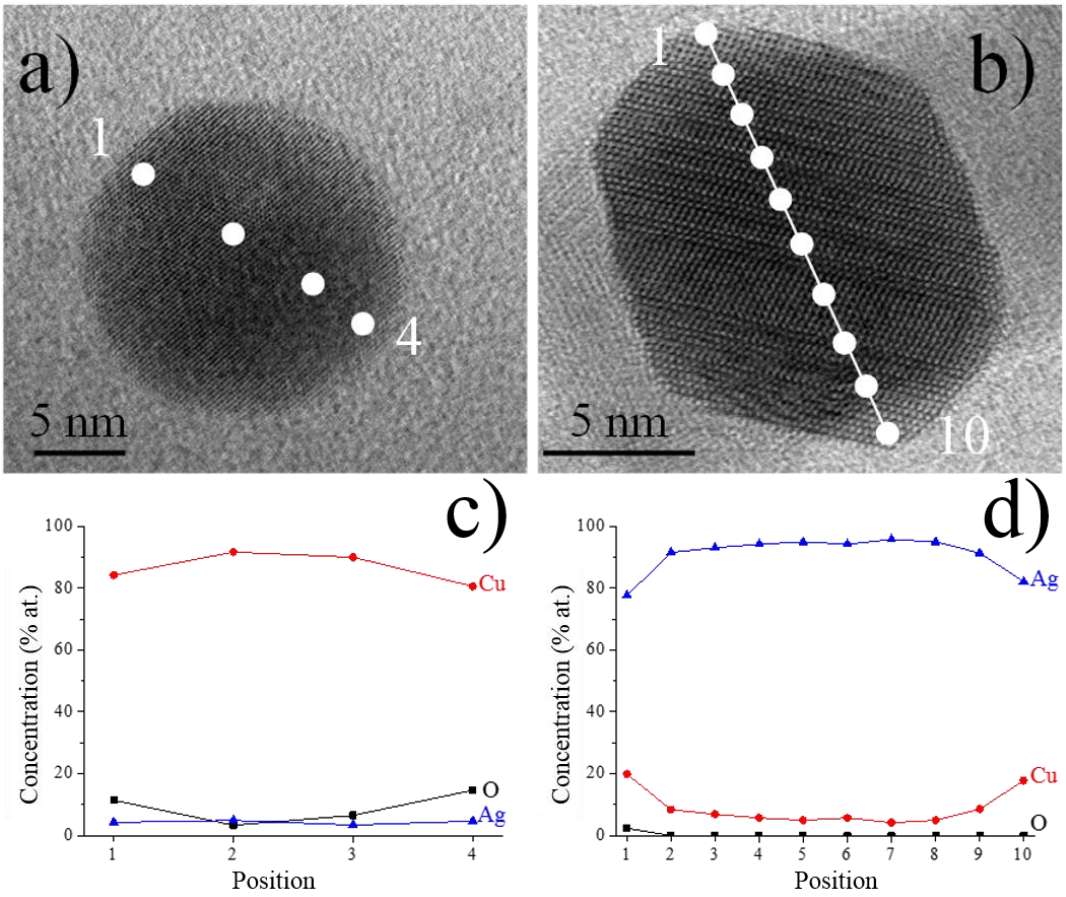


Fig V.7 : Micrographie MET a) d'une nanoparticule sphérique riche en cuivre b) d'une nanostructure riche en argent. c) Profils de composition chimique correspondant à (a) et effectué à partir des mesures faites aux positions indiquées de 1 à 4. d) Profils de composition chimique correspondant à (b) et effectué à partir des mesures faites aux positions indiquées de 1 à 10.

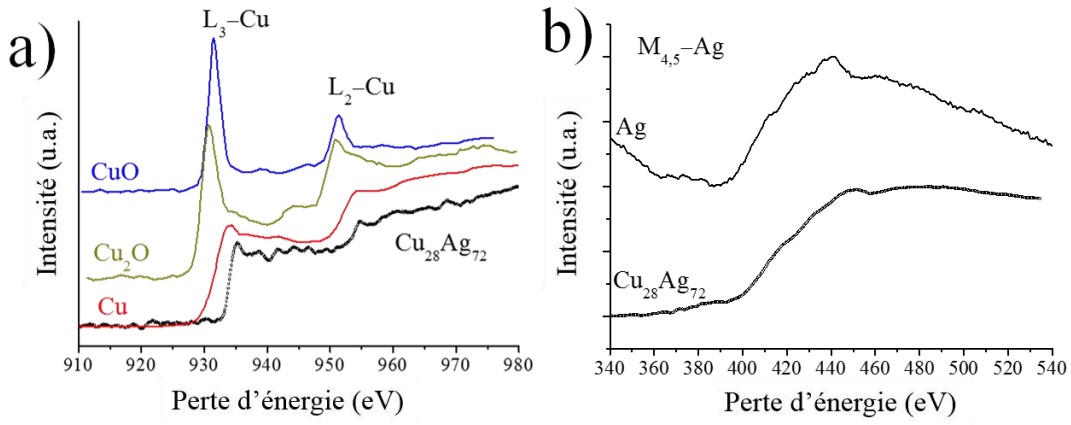


Fig V.8 : Spectres de perte d'énergie a) au seuil $L_{2,3}$ du Cu sur une particule riche en cuivre b) au seuil $M_{4,5}$ du Ag sur une particule riche en argent. Les spectres Cu, CuO, Cu_2O et Ag sont fournis pour comparaison.

Comme pour le cas des électrodes en argent pur, l'érosion des électrodes en alliage $Cu_{28}Ag_{72}$ produit des nanostructures bidimensionnelles mais cette fois-ci les nano-objets ne sont pas formés d'un assemblage de nanoparticules. Comme nous pouvons le voir clairement sur la fig V.9.a, ces nano-objets sont denses et sans sous-structure visible. Le cliché de diffraction correspondant présente une structure monocristalline (fig V.9.b). Cette dernière est définie comme étant la phase cubique de l'alliage $Ag_{98.5}Cu_{1.5}$ qui est connu sous le numéro de référence « 9016252 » dans la base de données de la cristallographie [21]. De même, une étude qualitative et quantitative de la composition chimique de cette nanostructure a été faite (fig V.10).

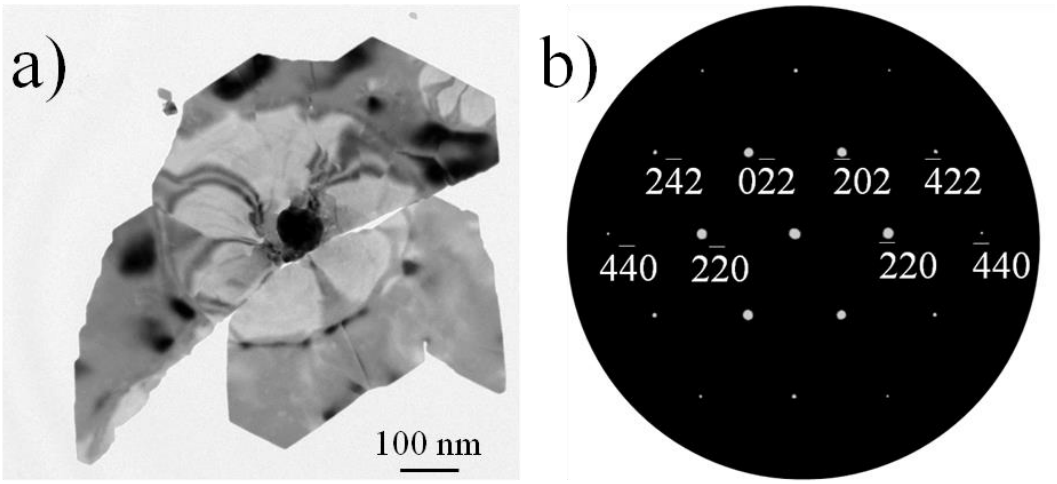
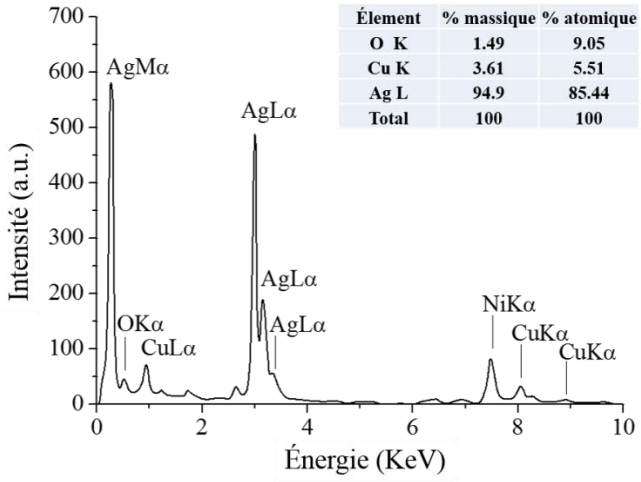


Fig V.9 : a)Micrographie MET d'une nanostructure bidimensionnelle formée à partir des électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$ b) cliché de diffraction correspondant indexé par la phase cubique du $Ag_{98.5}Cu_{1.5}$.



Élement	% massique	% atomique
O K	1.49	9.05
Cu K	3.61	5.51
Ag L	94.9	85.44
Total	100	100

Fig V.10 : Spectre EDX correspondant à la particule présente fig V.9.a, l'étude quantitative montre la présence de la phase $Ag_{85.5}Cu_{5.5}O_{9.0}$. La raie K_α du nickel provient de la grille.

Pour plus de précision, une cartographie X a été réalisée sur ces objets révélant une composition chimique conforme à la phase indexée. Dans la fig V.11, l'analyse des nanostructures bidimensionnelles indique qu'elles sont principalement composées d'argent avec des traces de cuivre. Une faible quantité d'oxygène est également détectée. La grande particule sous-micrométrique observée dans cette image a la composition : $Ag_{72\pm2}Cu_{23\pm3}O_{4\pm1}$. Cette composition est très proche de la composition des électrodes alliages utilisées. Nous pouvons ainsi déduire qu'une telle grosse particule sphérique est l'une des particules rares produite par éjection de liquide provenant de zone fondue de l'électrode qui se forme lors de l'interaction de la décharge avec l'électrode.

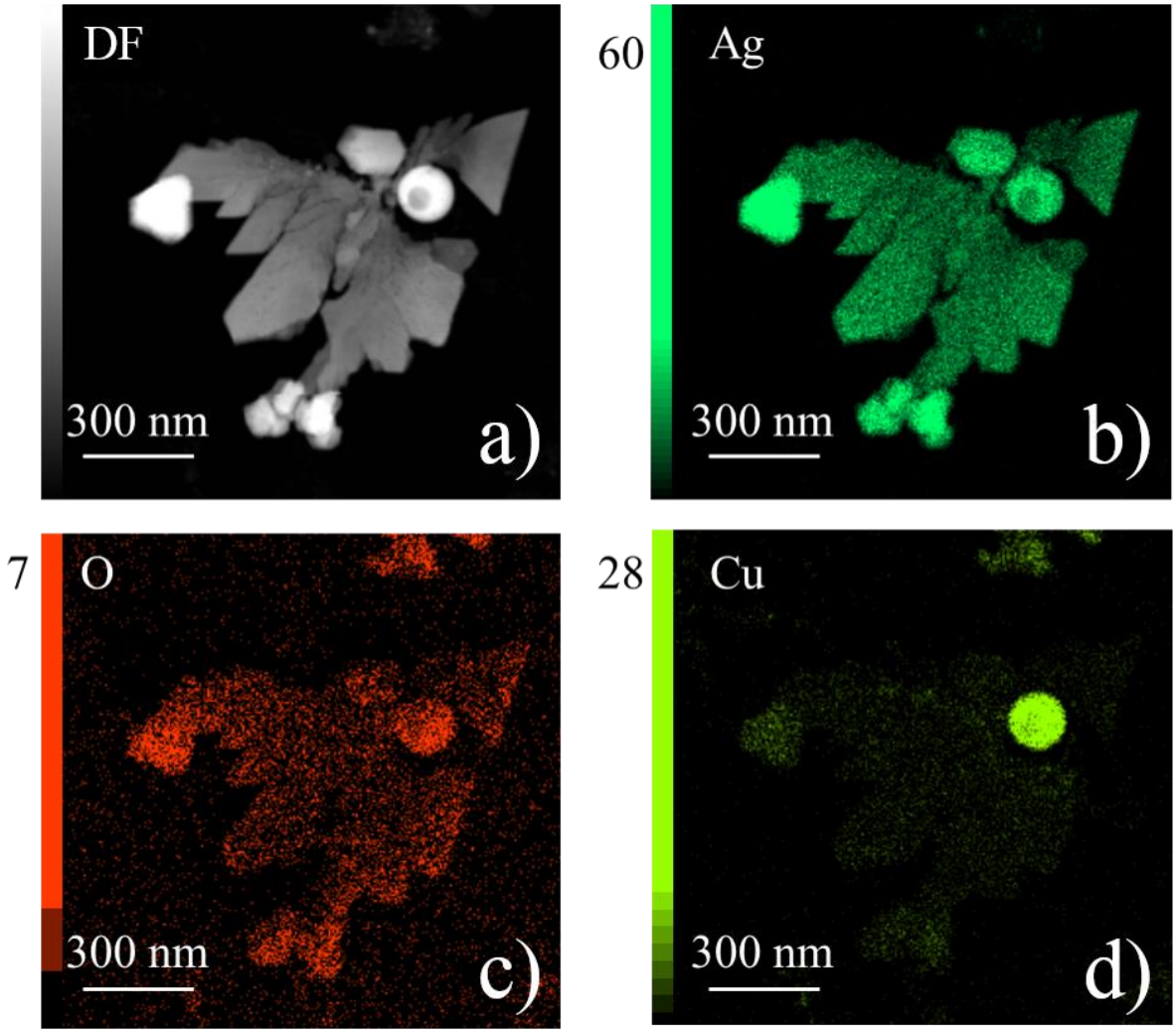


Fig V.11 : Cartographie X d'une nanostructure bidimensionnelle a) image en fond sombre et les différentes répartitions des éléments b) Ag c) O et d) Cu. Les intensités maximales des couleurs sont représentées par les chiffres à gauche de chaque carte.

Sur la fig V.12, nous constatons que les structures unidimensionnelles (1D), nommées aussi nanofils, produites à partir d'électrodes en argent (déjà présentées dans la fig V.5.a) sont également produites à partir d'électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$. Ces nanostructures s'assemblent dans une architecture très complexe ressemblant fortement aux structures dites de Truss. En effet, lorsque nous avons plusieurs distributions en taille, les particules de plus grande taille servent de connecteurs entre les nanofils formés des particules de plus petite taille. Une cartographie X de ces structures de Truss indique que ces objets sont constitués d'argent et de légères traces de cuivre et d'oxygène (Fig V.13).

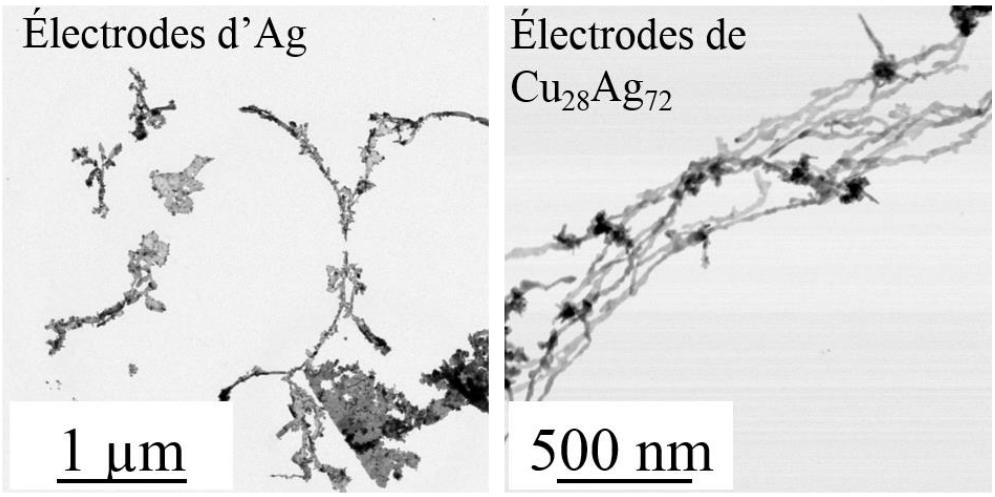


Fig V.12 : Exemple de structures de type Truss synthétisées à partir des électrodes d'argent pur (à gauche) et à partir des électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$ (à droite).

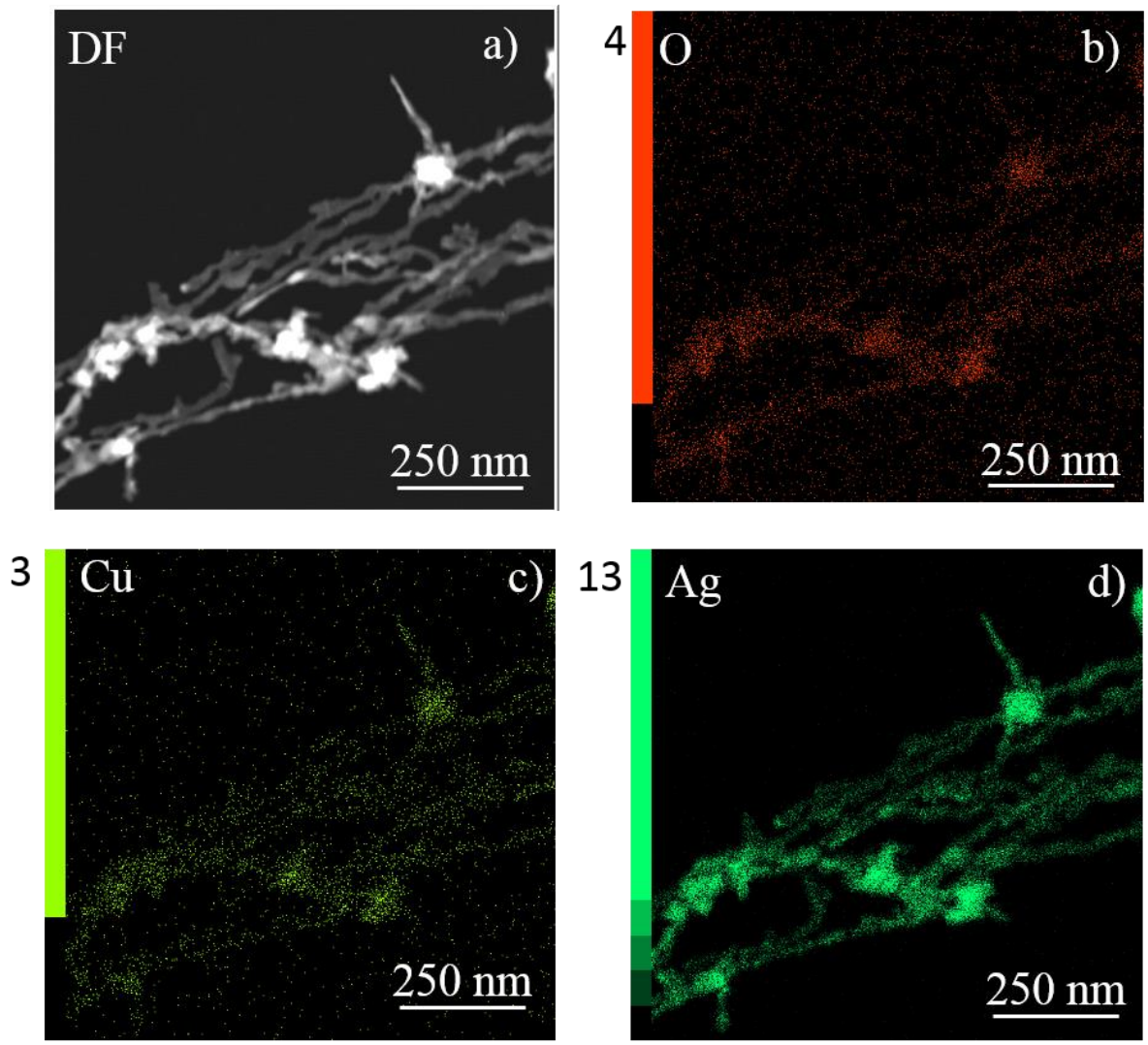


Fig V.13 : Cartographie X d'une nanostructure de type Truss a) image en fond sombre et les différentes répartitions des éléments b) O c) Cu et d) Ag. Les intensités maximales des couleurs sont représentées par les chiffres à gauche de chaque carte.

Enfin, une micrographie MET de faible grandissement, présentée fig V.14.a, montre la présence de nano-tiges comme celles présentées fig V.6.a. Nous remarquons que ces nano-tiges sont le plus souvent attachées aux structures bidimensionnelles. De plus, ces objets se développent à partir de la même racine et sont le plus souvent attachés au nano-feuillet avec un angle proche de 73° (fig V.14.b). Ces nano-tiges sont des monocristaux comme le montre l'image MET à haute résolution (fig V.14.d). Après analyse de différentes nano-tiges (fig V.14.c), nous pouvons déduire que ces objets sont orientés suivant la direction <110>. Cette direction appartient au plan dans lequel les nano-feuillets se développent, plan qui est perpendiculaire à la direction <002>.

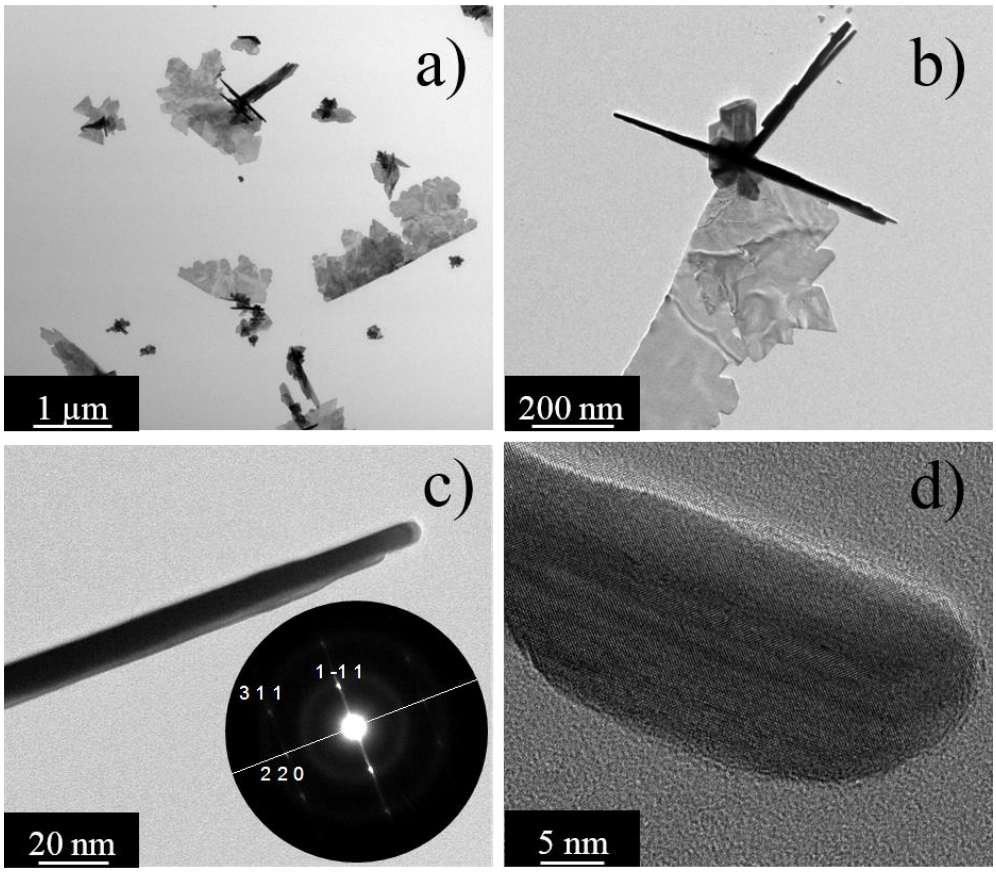


Fig V.14 : a) Micrographie MET à faible grandissement des nano-tiges associées aux nano-feuillets b) Image d'une seule nanostructure complexe c) micrographie d'une nano-tige et FFT correspondante d) image haute résolution de la nano-tige cristallisée.

V.4.2. Spectroscopie d'émission optique

Comme pour les précédentes configurations d'électrodes, des mesures de spectroscopie d'émission optique ont été réalisées dans le cas de l'alliage CuAg. La comparaison de l'émission des décharges entre deux électrodes en argent et celle entre deux électrodes en alliage CuAg dans l'azote liquide montre une forte influence de la présence du cuivre dans l'électrode (fig V.15). À 150 ns, un fond continu intense très important apparaît avec les deux types d'électrodes (fig V.16). Cependant, avec les électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$, nous observons l'émission des raies de N II : ces raies sont émises dès le début de la décharge et persistent durant les 400 premières nanosecondes. Cette contribution des raies de N II a déjà

été observée dans le cas du système cuivre-zinc étudié dans le chapitre précédent, avec des électrodes Cu et Zn [20].

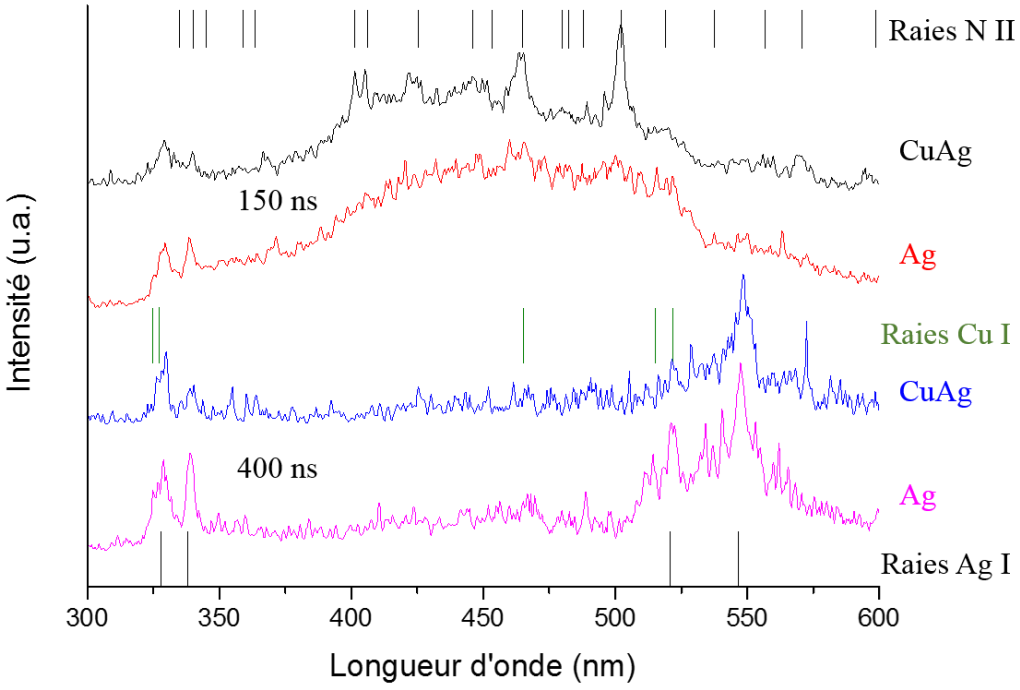


Fig V.15 : Spectres d'émission optique enregistrés après 150 ns et après 400 ns du début de la décharge entre deux électrodes en argent et deux en alliage CuAg. Les positions des raies Cu I, Ag I et N II sont représentées par des traits verticaux.

Aucune émission des systèmes N_2 I et N I n'a été observée. Ceci est probablement dû à l'épaisseur optique du milieu (le milieu dans ce cas est optiquement épais). La concentration de N_2 et de N étant beaucoup plus élevées que celle de N^+, seules les raies émises par les états excités des ions ne sont pas piégées. En effet, pour une épaisseur optique donnée, la probabilité qu'une raie soit absorbée est liée à la concentration des états absorbants. Après 400 ns, au moment de la transition entre la décharge et la post-décharge, les raies d'argent dominent le spectre et sont significativement moins intenses dans le cas où les électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$ sont utilisées par rapport aux électrodes en argent pur. D'autre part, la présence de raies de cuivre est difficile à affirmer car leurs intensités sont très faibles. Ainsi, le cuivre semble réduire l'épaisseur optique du milieu au début de la décharge, ce qui pourrait affecter la structure de la décharge elle-même ainsi que l'intensité des raies d'argent. Cet élément semble limiter la production d'argent comme le montre les évolutions des intensités des raies

d’argent émises à 328 et 338 nm sur les spectres (Fig.V.16). Ceci est justifié par l'effet de dilution que le cuivre induit en raison de sa présence à 28% dans l'alliage.

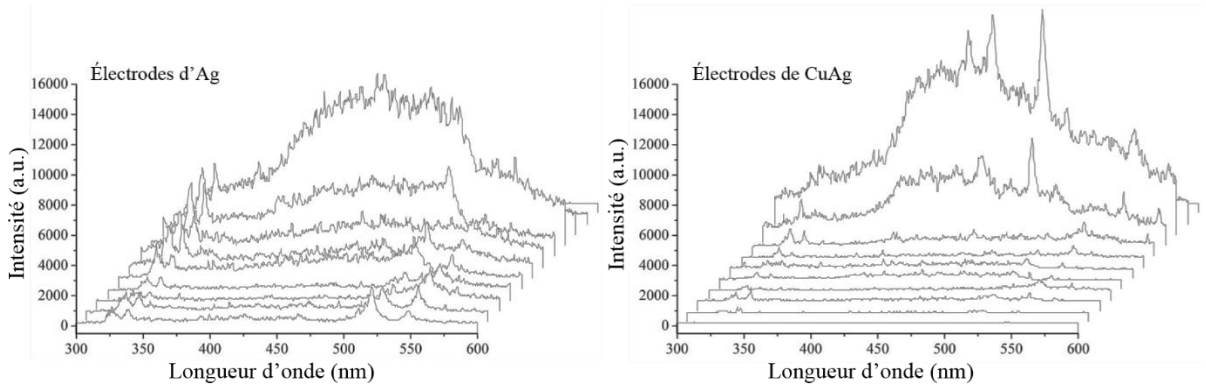


Fig V.16 : Evolution temporelle des spectres d’émission optique lors des décharges avec des électrodes en argent (à gauche) ou en alliage (à droite). Les spectres débutent à 0 ns (derrière) et sont enregistrés jusqu’à 550ns (devant) avec un délai de 50 ns.

Ces expériences permettent d’avoir une idée un peu plus fine de la structure de la décharge. Tout d’abord, l’émission de la vapeur d’un métal donnée n’est pas associée à un mécanisme de chauffage-fusion conduisant à la formation d’un cratère. Ensuite, l’émission de raies du système N II montre l’intensité des phénomènes au début de la décharge. Cela confirme donc que l’azote est non seulement ionisé mais aussi dissocié.

V.4.3. Mécanismes de croissance

Si l’on cherche à classer les différents nano-objets obtenus à partir des décharges entre deux électrodes en argent et deux électrodes en alliages $Cu_{28}Ag_{72}$, nous obtenons quatre groupes :

I. Des NPs sphériques de Cu avec des traces d'Ag et des NPs sphériques ou bidimensionnelles d'Ag avec des traces de Cu. Les distributions en taille des NPs sphériques sont dans les deux cas dans les plages : 2-8 nm et 10-30 nm.

II. Des nano-tiges d’Ag avec des traces de cuivre. Ces nano-objets se trouvent uniquement dans le cas des électrodes CuAg. Ce sont des monocristaux qui mesurent quelques centaines de nm de longueur.

III. Des nano-fils d’Ag se retrouvent dans les deux cas étudiés, que ce soit avec des électrodes en argent ou des électrodes CuAg. Ils ont des caractéristiques très similaires. Ils mesurent plusieurs micromètres de longueur et sont constitués d'un assemblage de NPs de 20 nm typiquement.

IV. Des nano-feuillets d'Ag de quelques centaines de nanomètres de largeur se trouvent aussi dans les deux cas. Mais, ce sont soit des monocristaux dans le cas d'électrodes CuAg, soit des assemblages de NPs de 20 nm dans le cas d'électrodes en argent.

Fondamentalement, les mêmes types d'objets sont produits, à l'exception des nano-tiges qui sont spécifiquement synthétisées en utilisant des électrodes en alliage. D’après les analyses, avec la présence de cuivre dans l’alliage, les nano-objets en argent sont mieux cristallisés et les nano-feuillets formés d'un assemblage de nanoparticules d'argent deviennent monocristallins. La croissance des nano-feuillets est également associée à la présence de nano-tiges qui sont également des monocristaux.

Nous ne pouvons pas exclure que le changement entre les décharges entre les électrodes d’Ag pur et celles entre les électrodes d’alliage est lié à la structure de la décharge elle-même mais la décharge est aussi affectée par la nature des électrodes utilisées. En comparant les signaux électriques enregistrés lors des décharges entre deux électrodes en argent et entre deux électrodes en alliage, nous constatons que les évolutions du courant et de la tension en fonction du temps sont pratiquement les mêmes (fig V.17). L’énergie déposée étant presque constante, nous en déduisons que lors des décharges entre des électrodes d’argent pur et celles contenant du cuivre, le volume du plasma, sa forme et la distribution des gradients sont forcément modifiés. A ce stade, les informations dont nous disposons ne nous permettent pas de décrire clairement les mécanismes qui sont à l’origine de la formation des nano-objets riches en argent pendant une décharge.

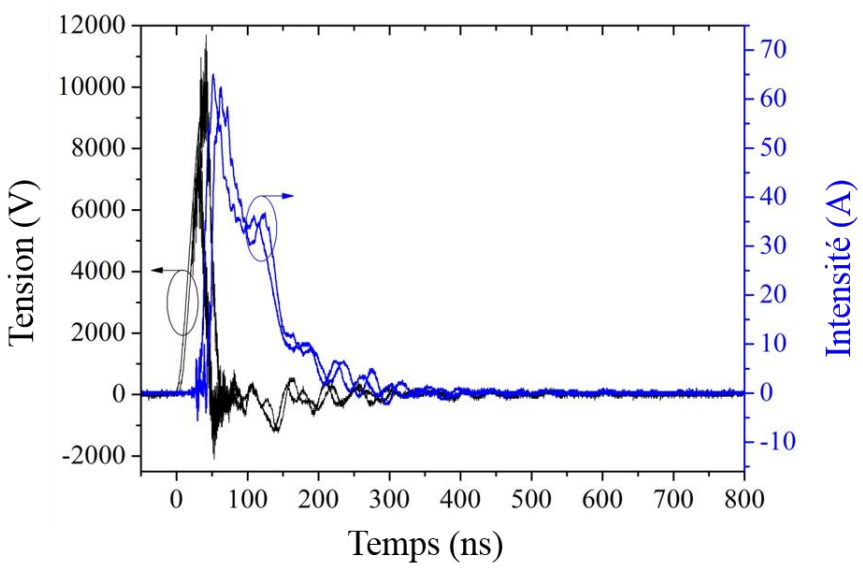


Fig V.17 : Evolutions des courants (courbe en bleu) et tensions (courbe en noir) en fonction du temps pour des décharges entre deux électrodes en argent et deux en alliage $Cu_{28}Ag_{72}$. Les signaux sont pratiquement les mêmes dans les deux cas. L'énergie déposée varie de 1,6% d'une situation à l'autre.

En outre, d'autres effets peuvent contribuer à expliquer la spécificité des nano-objets synthétisés en présence de cuivre. En effet, dans le diagramme de phase Cu-Ag (fig V.1), l'ajout de 3,6 %at. de cuivre à l'argent réduit la température de solidification de l'alliage d'environ 30 K par rapport à l'argent pur [22]. A 6 %at., ce qui correspond à la composition de la plupart des objets que nous avons synthétisés, la température de solidification diminue d'environ 60 K, ce qui n'est pas négligeable. A l'autre extrémité du diagramme de phase, l'ajout de 0,6 %at. d'argent au cuivre ne varie pas significativement la température de solidification de l'alliage. D'après ces informations, nous pouvons comprendre pourquoi les nano-objets en cuivre ne sont pas affectés par l'utilisation d'électrodes en alliage mais que ceux en argent le soient, notamment concernant leur cristallinité. La température nécessaire pour solidifier les nanoparticules étant plus faible, des objets mieux cristallisés seraient ainsi produits à une température donnée.

L'augmentation des contraintes dans les nanoparticules peut aussi contribuer à l'obtention d'une meilleure cristallisation dans le cas de l'utilisation des électrodes en alliage. Ainsi l'addition de cuivre faciliterait le processus de cristallisation. Les contraintes se développent radialement du centre du nano-feuillet vers l'extérieur. Fig V.9.a, les franges d'interférence visible en nuances de gris sur le nano-feuillet sont probablement produites par la présence de contraintes au sein de ces nanostructures. Dans certains cas, les contraintes

permettent même la stabilisation de phases allotropiques sur le même nano-feuillet comme le montre le cliché de diffraction de la fig V.18.

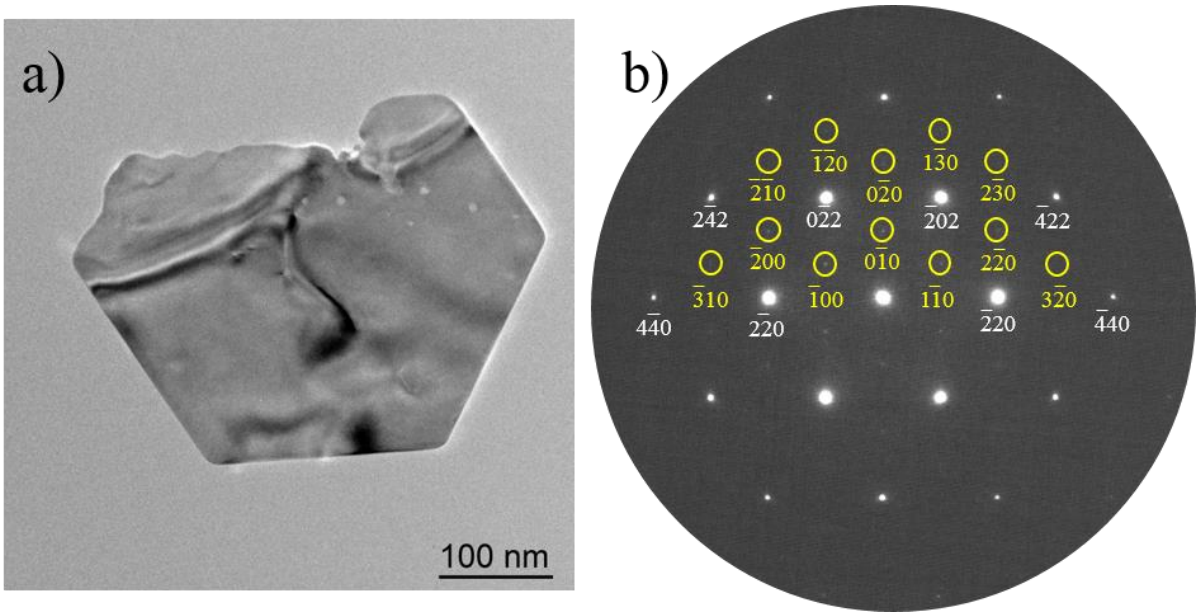


Fig V.18 : a) Micrographie MET d'un nano-feuillet riche en argent b) cliché de diffraction correspondant montrant la présence de deux phases différentes. Les tâches encerclées en jaune ayant une intensité plus faible sont indexées par la phase hexagonale de l'alliage $Ag_{98.5}Cu_{1.5}$. Les autres sont indexées par la phase cubique du même alliage.

Il apparaît que la croissance des nano-objets bidimensionnels (2D) se produit en phase gazeuse et non sur le substrat en silicium utilisé pour les collecter. Effectivement, en changeant le substrat de silicium par une grille de MET en carbone, des résultats identiques ont été obtenus. Ceci est également déduit de la présence de crans (visibles fig V.9.a et nommés kinks en anglais dans le modèle de croissance TKL) où les atomes s'abritent pour former l'objet étape par étape. Cette caractéristique est également observée avec des nanoparticules facettées (fig V.19), qui sont probablement des nano-feuillets en cours de croissance.

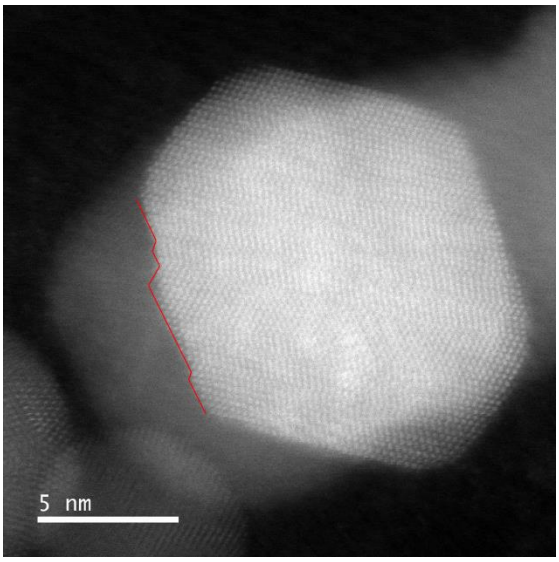


Fig. V.19 : Micrographie MET en fond sombre d'une nanoparticule facettée montrant la présence de crans qui sont probablement des sites privilégiés où se fixent les atomes pour former ces nanostructures.

La présence de nano-tiges (nano-objets unidimensionnels 1D) cristallines, est probablement liée à la diminution de la température de solidification. Cela peut être responsable de la réduction du nombre de directions de croissance spécifiques. Comme les nano-tiges (voir fig V.14) sont attachées aux nano-feuillets, nous pouvons supposer que ces nano-objets 1D sont le résultat de l'évolution au cours du temps de la croissance d'un nano-feuillet lorsqu'il passe d'une région plus chaude à une autre plus froide. Ce scenario nous semble probable étant donné que leur direction de croissance appartient à l'une de celles inclues dans le plan des feuillets.

D'autre part, même en l'absence de nano-feuillets supposés à l'origine de la formation des nano-objets 1D, des structures filamentaires (parfois nommées structures de Truss) observées fig V.12 sont aussi produites. Dans ce cas, ces structures sont fabriquées à partir d'un assemblage de nanoparticules métalliques élaborées dans la décharge. Leur agglomération sous forme d'une structure unidimensionnelle est certainement due à leur alignement suivant les lignes de champs électriques.

V.5. Conclusions et perspectives

En comparant les décharges entre deux électrodes de Cu, Ag ou $Cu_{28}Ag_{72}$ produites dans l'azote liquide, nous avons montré que plusieurs types de nano-objets pouvaient être

synthétisés. D’une part, la présence d’un faible pourcentage de cuivre dans l’argent conduit à la formation de nano-objets riches en argent présentant une meilleure cristallinité, ce qui peut être dû à une diminution de la température de solidification de l'alliage $Cu_{28}Ag_{72}$ comparée à celle de l'argent pur. Cette diminution permet la synthèse de nanoparticules bidimensionnelles d'argent et de nano-tiges unidimensionnelles monocristallines, qui ne sont pas formées dans le cas des électrodes en argent pur. D'autre part, les nanoparticules de cuivre, qu'elles contiennent de l'argent ou non, présentent les mêmes caractéristiques.

La spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps indique que l'épaisseur optique du milieu diminue par ajout de cuivre à l'argent, les raies apparaissant immédiatement au début de la décharge et non pas après l'émission du fond continu. L'émission de raies appartenant au système N II est aussi observée. L'énergie déposée dans la décharge étant presque constante, nous pouvons supposer que la structure de la décharge est modifiée.

La possibilité de synthétiser des nano-objets 2D par des décharges dans l'azote liquide est une particularité inhabituelle de ce type de procédé. La raison fondamentale à l’origine de ce mode de croissance spécifique reste à discuter.

V.6. Références

[1] M. Cazayous, C. Langlois, T. Oikawa, C. Ricolleau and A. Sacuto, Cu-Ag core-shell nanoparticles: A direct correlation between micro-Raman and electron microscopy. *Physical Review B* **73[11]** (2006) 113402.

[2] S.J. Kim, E.A. Stach and C.A. Handwerker, Fabrication of conductive interconnects by Ag migration in Cu–Ag core-shell nanoparticles. *Applied Physics Letters* **96[14]** (2010) 144101.

[3] M. Tsuji, S. Hikino, Y. Sano and M. Horigome, Preparation of Cu@Ag core–shell nanoparticles using a two-step polyol process under bubbling of N_2 Gas. *Chemistry letters* **38[6]** (2009) 518–519.

[4] C.K. Kim, G.J. Lee, M.K. Lee and C.K. Rhee, A novel method to prepare Cu@Ag core–shell nanoparticles for printed flexible electronics. *Powder Technology* **263** (2014) 1–6.

[5] Muzikansky, P. Nanikashvili, J. Grinblat and D. Zitoun, Ag dewetting in Cu@Ag monodisperse core–shell nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **117[6]** (2013) 3093–3100.

[6] M. Grouchko, A. Kamyshny and S. Magdassi, Formation of air-stable copper–silver core–shell nanoparticles for inkjet printing. *Journal of Materials Chemistry* **19[19]** (2009) 3057–3062.

[7] H.T. Hai, H. Takamura and J. Koike, Oxidation behavior of Cu–Ag core–shell particles for solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds* **564** (2013) 71–77.

[8] S. Chowdhury, V.R. Bhethanabotla and R. Sen, Silver-copper alloy nanoparticles for metal enhanced luminescence. *Applied Physics Letters* **95[13]** (2009) 131115.

[9] H. Jiang, K.S. Moon and C.P. Wong, Synthesis of Ag-Cu alloy nanoparticles for lead-free interconnect materials. *In Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces. IEEE*. (2005, March) 173–177.

[10] M. Taner, N. Sayar, I.G. Yulug and S. Suzer, Synthesis, characterization and antibacterial investigation of silver–copper nanoalloys. *Journal of Materials Chemistry* **21[35]** (2011) 13150–13154.

[11] M. Valodkar, S. Modi, A. Pal and S Thakore, Synthesis and anti-bacterial activity of Cu, Ag and Cu–Ag alloy nanoparticles: a green approach. *Materials Research Bulletin*, **46[3]** (2011) 384–389.

[12] N.R. Kim, K. Shin, I Jung, M. Shim and H.M. Lee, Ag–Cu bimetallic nanoparticles with enhanced resistance to oxidation: a combined experimental and theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry C* **118[45]** (2014) 26324–26331.

[13] S. Chen and D.L. Carroll, Synthesis and characterization of truncated triangular silver nanoplates. *Nano letters* **2[9]** (2002) 1003–1007.

[14] Y. He, X. Wu, G. Lu and G. Shi, A facile route to silver nanosheets. *Materials chemistry and physics* **98[1]** (2006) 178–182.

[15] T. Belmonte, A. Hamdan, F. Kosior, C. Noël and G. Henrion, Interaction of discharges with electrode surfaces in dielectric liquids: application to nanoparticle synthesis. *Journal of Physics D: Applied Physics* **47** (2014) 224016.

[16] D. Mariotti, T. Belmonte, J. Benedikt, T. Velusamy, G. Jain and V. Švrček, Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma Processes for "Green" *Third Generation Photovoltaics. Plasma Processes and Polymers* **13** (2016) 70–90.

[17] F.H. Hayes, H.L. Lukas, G. Effenberg and G. Petzow, A Thermodynamic Optimisation of the Cu--Ag--Pb System. *Z. Metallkd*. **77[11]** (1986) 749–754.

[18] Hamdan, C. Noel, F. Kosior, G. Henrion and T. Belmonte, Impacts created on various materials by micro-discharges in heptane: Influence of the dissipated charge. *Journal of Applied Physics* **113[4]** (2013) 043301.

[19] Hamdan, C. Noël, J. Ghanbaja and T. Belmonte, Comparison of aluminium nanostructures created by discharges in various dielectric liquids. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **34[5]** (2014) 1101–1114.

[20] H. Kabbara, J. Ghanbaja, C. Noël and T. Belmonte, Synthesis of Cu@ZnO core–shell nanoparticles by spark discharges in liquid nitrogen. *Nano-Structures & Nano-Objects* **10** (2017) 22–29.

[21] S. Gražulis, A. Merkys, A. Vaitkus and M. Okulič-Kazarinas, Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* **48** (2015) 85–91.

[22] D.C. Lin, T.S. Srivatsan, G.X. Wang and R. Kovacevic, Understanding the influence of copper nanoparticles on thermal characteristics and microstructural development of a tin-silver solder. *Journal of Materials Engineering and Performance* **16** (2007) 647–654.

Conclusions générales

La synthèse maîtrisée de nanoparticules originales constitue un sujet offrant de fortes perspectives de valorisation. Parmi les méthodes de synthèses par voie physique actuellement disponibles, la synthèse par décharge en phase liquide est l'une des méthodes les plus prometteuses. Elle se caractérise par un faible coût, des rendements élevés et surtout la capacité de produire des nanoparticules originales. Différents types de nanoparticules peuvent en effet être élaborés : des nanoparticules métalliques, d'oxydes, d'alliages et même des structures plus complexes comme les structures cœurs-coquilles. Dans le but d'approfondir notre compréhension des différents mécanismes à l'œuvre lors d'une décharge en phase liquide et dans le but de vérifier la possibilité de synthétiser des alliages par ce type de procédé, nous nous sommes intéressés à trois systèmes différents : Si-Sn, Cu-Zn et Cu-Ag. Plusieurs cas ont été testés. Chaque cas est composé de deux éléments qui peuvent être miscibles ou non. Le choix de ces systèmes repose essentiellement sur leurs applications dans différents domaines ainsi que sur les caractéristiques (température de fusion, notamment) des éléments qui les constituent.

Pour des applications dans le domaine du photovoltaïque, la synthèse de nanocristaux de type silicium-étain par décharges spark dans l'azote liquide a été réalisée en utilisant une électrode plane en matériaux frittés (Si-10%at Sn) et une électrode pointe en Si. Suivant la valeur de la résistance de ballast utilisée, et donc celle du courant injecté, nous avons obtenu des nanocristaux de Sn intégrés dans une matrice de Si amorphe avec une résistance de 10 kΩ. Dans le cas d'une résistance de 1 kΩ, nous avons obtenu de gros grains de Si cristallisés décorés par des sphéroïdes d'étain. Dans ce dernier cas, les grains sont chauffés, se détachent de l'électrode frittée et tombent dans la solution. Le chauffage de ces grains à suffisamment haute température permet la formation d'une couche d'alliage Si_{1-x} Sn_x sur leurs bords suite à une diffusion de l'étain dans le silicium. Ce mécanisme assure la possibilité de former des nanocristaux silicium étain. Une étude complémentaire serait intéressante dans le but d'étudier l'influence de la microstructure d'une électrode frittée sur la formation de NCs d'alliages.

Dans le cas du système cuivre-zinc, un système contenant deux matériaux présentant un fort intérêt applicatif, plusieurs configurations testées ont permis d'élaborer des

nanoparticules ayant différentes compositions et morphologies. De manière surprenante, la synthèse de zinc par décharges électriques entre deux électrodes en zinc pur dans l'azote liquide conduit à la formation de nanofeuillets. Inversement, l'utilisation d'électrodes en laiton ($Cu_{63}Zn_{37}$) ne conduit plus à la formation de zinc sous forme bidimensionnelle mais à des des nanoparticules sphériques de zinc qui s'oxyde en ZnO une fois exposé à l'air, lorsque l'azote liquide s'est évaporé. Dans le cas du cuivre pur, des nanoparticules de cuivre oxydées ont été obtenues, là aussi après exposition à l'air. Dans le but de former l'alliage CuZn, deux configurations ont été testées. Dans un premier temps, nous avons utilisé une électrode en cuivre et une autre en zinc et dans un second temps, deux électrodes en laiton. Contrairement à ce qui était espéré, aucun alliage n'a pu être formé. Avec une électrode en Cu et une autre en Zn, les deux éléments ne se mélangent pas, après oxydation à l'air nous obtenons des nanoparticules de Cu_2O distribués au milieu de nanofeuillets de ZnO. Avec les électrodes en laiton, les deux éléments se séparent pour former des nanoparticules de Cu_2O et du ZnO. L'oxydation est due à leur exposition à l'air. Après cette série de résultats, souhaitant synthétiser des nanostructures plus complexes, nous avons utilisé un procédé de deux étapes. Des nanoparticules de type « cœur-coquille » ont été élaborées en érodant deux électrodes de cuivre (resp. zinc) pur dans de l'azote liquide dans une première étape. Dans une deuxième étape, les décharges ont été créées entre deux électrodes de zinc (resp. cuivre) pur dans le liquide chargé des nanoparticules synthétisées durant la première étape. Quel que soit l'ordre des étapes, après évaporation de l'azote liquide, des nanoparticules cœur-coquille de Cu@ZnO ont été synthétisées. Ce type de nanoparticules est obtenu pour la première fois avec ce procédé grâce au comportement inhabituel du zinc. L'originalité de ces nanofeuillets de ZnO permet d'envisager la synthèse des NPs cœur-coquilles quel que soit l'élément constituant le cœur. Son rôle essentiel sera de protéger le cœur contre l'oxydation après exposition à l'air grâce à la formation d'une couche passive de ZnO. Enfin, la compréhension du mécanisme de formation des nanostructures bidimensionnelles sera un point clé pour contrôler la synthèse des NPs par des décharges dans l'azote liquide.

A côté des nanofeuillets de zinc, le système cuivre-argent produit également des résultats inattendus. Par des décharges électriques dans l'azote liquide entre deux électrodes identiques de Cu, Ag ou constituées de l'alliage $Cu_{28}Ag_{72}$ nous avons obtenu plusieurs types de nano-objets. Des structures bidimensionnelles ont été observées dans le cas des décharges

entre deux électrodes en Ag pur et entre deux électrodes constituées de l'alliage $Cu_{28}Ag_{72}$. Avec des électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$, des nanoparticules contenant essentiellement du cuivre avec une faible quantité d'argent et des structures bidimensionnelles constituées d'argent avec une petite quantité de cuivre, ont été observées. De même, uniquement dans le cas des électrodes d'alliages, des objets unidimensionnels (nanotiges) d'argent avec un faible pourcentage de cuivre ont été élaborés.

Comme nous l'avons vu dans le cas du zinc et dans le cas de l'alliage $Cu_{28}Ag_{72}$, la possibilité de synthétiser des nano-objets 1D et 2D par des décharges dans l'azote liquide est une particularité de ce type de procédé. La raison fondamentale à l'origine de ces modes de croissance spécifique reste à clarifier.

Concernant la spectroscopie d'émission optique, dans le cas des éléments Si et Sn, les spectres résolus dans le temps n'ont présenté aucune transition de l'azote. Seules les raies de Si I, Sn I et Si II ont été identifiées. Bien que le silicium et l'étain fondent presque simultanément, la présence des deux vapeurs ne conduit pas à la formation de nanocristaux de type SiSn. Dans le cas du système cuivre-zinc, cette méthode de caractérisation a été menée pour toutes les configurations citées. Dans le cas des électrodes en alliage, les raies du cuivre et du zinc sont émises simultanément, mais la séparation de Cu et de Zn pendant la décharge est probablement due à sa courte durée. Pour les autres cas, ces raies ne sont jamais émises ensemble, ce qui explique que nous n'avons pas pu obtenir d'alliage dans ces situations. Par ailleurs, des raies de N^+ ont été observées exclusivement dans le cas du procédé en deux étapes en commençant par le zinc. L'émission de ces raies dure pendant les 200 premières nanosecondes des décharges réalisées, ce qui met en évidence l'importante énergie dissipée dans ces décharges. Dans le cas du système cuivre-argent, l'étude par spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps indique que l'épaisseur optique du milieu diminue par ajout de cuivre à l'argent. Les raies apparaissent immédiatement après le claquage et non pas après l'émission du fond continu. L'émission de raies appartenant au système N II est aussi observée dans le cas des électrodes $Cu_{28}Ag_{72}$. Comparé au cas des électrodes d'argent, l'énergie déposée dans la décharge étant presque constante, nous pouvons supposer que la structure de la décharge est modifiée d'un cas à l'autre.

Chaque cas étudié (alliage fritté (SiSn), monophasé (CuZn) et biphasé (CuAg)) a montré des particularités. Nous ne pouvons donc pas tirer de règle générale commune à tous les

éléments étudiés. Les raisons fondamentales à l'origine d'un mode de croissance ou d'un autre restent à clarifier au cas par cas. Plusieurs facteurs doivent être pris en considération dans le choix des systèmes à plus de deux éléments comme la température de fusion, mais aussi la taille de grain, leur éventuelle oxydation à l'air, etc. D'autres systèmes devront être testés dans le but de prouver si nous pouvons obtenir des alliages par ce procédé et remonter ainsi à la compréhension des phénomènes de croissance conduisant à leur formation.

Perspectives

Suite à ces travaux, des études sur le système Cd-Ag ont débuté. Commençant d'abord par le cadmium pur, des résultats une fois encore inattendus ont été obtenus. Comme le montre les résultats de la microscopie électronique en transmission, après une série de décharges (10 kV, 200 ns, 10 Hz, 30 min) entre deux électrodes en cadmium dans de l'azote liquide, des cubes d'environ une centaine de nanomètres, formés de nanoparticules auto-assemblées ont été synthétisés (Figure 1). L'oxydation des nanoparticules est due à l'exposition à l'air après évaporation complète de l'azote liquide.

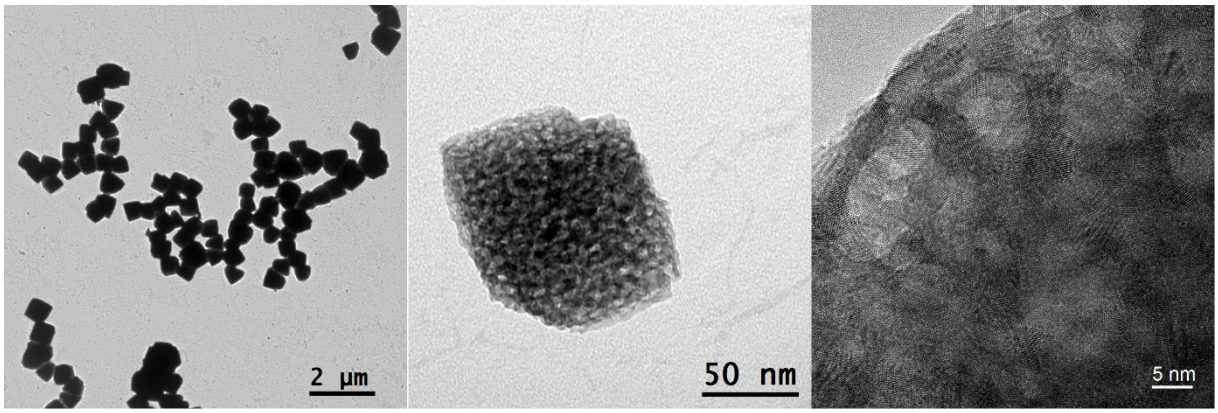


Figure 1 : Micrographie TEM des nanocubes de CdO synthétisés par décharges électriques dans l'azote liquide.

Dans un deuxième temps, des décharges entre une électrode de cadmium et une autre d'argent ont été réalisées dans le but de former un alliage.

Concernant la spectroscopie d'émission optique, les raies émises ont été identifiées comme étant des raies appartenant à des ions Cd^{2+}. Ces résultats peuvent sans doute nous aider à comprendre l'origine des cubes formés de nanoparticules assemblées.

De même, des tests avec un quasi-cristal de composition $Al_{62}Cu_{25}Fe_{13}$ dans l'azote liquide ont été effectués. En plus, des essais visant à constituer des structures cœur-coquilles dont le cœur est constitué du quasi-cristal et la coquille de nanofeuillets de ZnO (résultat déjà

exploité dans ce type de procédé) ont pu être élaborés. Ces essais montrent que nous ne sommes pas limités à des systèmes binaires mais que nous pouvons tout à fait considérer des systèmes plus complexes.

Le traitement des résultats de toutes ces expériences est en cours. La compréhension des différents mécanismes et la maîtrise de ce procédé très prometteur constitueront une avancée pour la maîtrise de la synthèse de formes originales de nanostructures.

Résumé

Elaboration de nanoparticules par décharges spark nanosecondes dans des liquides diélectriques : compréhension des mécanismes élémentaires et synthèse de composites.

La production de nanoparticules (NPs) par des décharges spark en phase liquide permet d'atteindre des rendements jusqu'à présent inégalés de l'ordre de quelques centièmes de milligramme par joule. Même si l'essentiel de l'énergie est dissipée dans la formation de la décharge, l'érosion des électrodes métalliques permet la production efficace de NPs. La nature des NPs formées est largement tributaire du liquide diélectrique dans lequel la décharge est réalisée. Il est ainsi possible de contrôler les nanoparticules produites en choisissant de manière ad hoc les électrodes et le liquide. Nous cherchons dans ce travail à comprendre les mécanismes qui ont lieu durant la décharge en étudiant différents cas d'élaboration de NPs soit d'alliages soit de composites. Les NPs synthétisées auront des applications dans divers domaines selon le(s) matériau(x) choisi(s). A l'aide d'un générateur d'impulsions nanosecondes, les décharges ont été créées en appliquant une impulsion de haute tension (10 kV-200ns- 10 Hz) entre deux électrodes immergées dans de l'azote liquide. Trois systèmes principaux ont été étudiés : Si-Sn, Cu-Zn et Cu-Ag. Les tests ont été réalisés avec des électrodes pures ou avec des alliages contenant les 2 éléments en proportions variables pour améliorer notre compréhension sur la manière dont les nanoparticules sont formées. Des analyses en microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM), en spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX), en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et des analyses de micro-diffraction ont été menées pour caractériser les NPs synthétisées (morphologie, cristallinité, composition chimique, etc.). Enfin, des mesures de spectroscopie d'émission optique résolues dans le temps ont été réalisées pour disposer d'informations sur l'évolution temporelle des raies émises au cours de la décharge et ainsi sur les conditions qui prévalent dans le plasma.

Mots clés : *Nanoparticules, décharge spark, liquides diélectriques, plasma.*

Elaboration of nanoparticles by spark discharge nanoseconds in dielectric fluids: understanding basic mechanisms and synthesis of composites.

Discharges in liquids offer a simple way to synthesize nanoparticles at high rate and low cost. When spark discharges are ignited in a dielectric liquid, a strong heating of the electrode material occurs, producing a metallic vapor from which nanoparticles grow by condensation. Even if most of the energy is dissipated in the formation of the discharge, the erosion of the metal electrodes allows the efficient production of NPs. The nature of the NPs formed is largely dependent on the dielectric liquid in which the discharge is performed. It is thus possible to control the nanoparticles produced by choosing the electrodes and the liquid in an appropriate manner. We seek in this work to understand the mechanisms that take place during the discharge by studying different cases of elaboration of NPs either alloys or composites. The synthesized NPs will have applications in various fields depending on the material(s) chosen. Using a nanosecond pulse generator, the discharges were created by applying a high voltage pulse (10 kV-200ns-10 Hz) between two electrodes immersed in liquid nitrogen. Three main systems have been studied: Si-Sn, Cu-Zn and Cu-Ag. The tests were performed with pure electrodes or alloys containing the 2 elements in varying proportions to improve our understanding of how nanoparticles are formed. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), electron energy loss spectroscopy (EELS) and micro-diffraction analyzes were carried out to characterize the synthesized NPs (morphology, crystallinity, chemical composition, etc.). Finally, time-resolved optical emission spectroscopy measurements were performed to obtain information on the temporal evolution of the lines emitted during the discharge and thus on the conditions that prevail in the plasma.

keywords: *Nanoparticles, spark discharge, dielectric fluids, plasma.*