



HAL
open science

Élaboration de nanoparticules d'alliages métalliques par décharges impulsionnelles nanosecondes dans l'azote liquide

Mahmoud Trad

► **To cite this version:**

Mahmoud Trad. Élaboration de nanoparticules d'alliages métalliques par décharges impulsionnelles nanosecondes dans l'azote liquide. Matériaux. Université de Lorraine, 2020. Français. NNT : 2020LORR0074 . tel-02960464

HAL Id: tel-02960464

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02960464>

Submitted on 7 Oct 2020

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

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



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

Présentée pour l'obtention du titre de :

Docteur de l'Université de Lorraine

Ecole doctorale : Chimie – Mécanique – Matériaux – Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Mahmoud TRAD

ÉLABORATION DE NANOPARTICULES D'ALLIAGES MÉTALLIQUES PAR DÉCHARGES
IMPULSIONNELLES NANOSECONDES DANS L'AZOTE LIQUIDE

Soutenue publiquement le 06/05/2020 à Nancy devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Ahmad HAMDAN

Professeur adjoint, Université
de Montréal (Canada)

Rapporteur

Nicolas NAUDE

Maître de conférences,
LaPlaCE, Université Paul
Sabatier (Toulouse)

Rapporteur

Examineurs :

Cathy ROND

Maître de conférences,
Université de Paris 13, LSPM
(Villetaneuse)

Examineur

Anne-Lise THOMANN

Directeur de recherche CNRS,
GREMI (Orléans)

Examineur

Mohammed BELMAHI

Professeur, IJL, Université de
Lorraine (Nancy)

Examineur

Thierry BELMONTE

Directeur de recherche CNRS,
IJL (Nancy)

Directeur de Thèse

Malek TABBAL

Professeur, American
University of Beirut (Liban)

Co-directeur de Thèse

Cédric NOEL

Ingénieur de recherche CNRS,
IJL (Nancy)

Invité

« L'amour d'un père est plus haut que la montagne, l'amour de la mère est plus profond que l'océan ».

Remerciements

Ce mémoire est le résultat d'un travail de recherche de près de trois ans. En préambule, je veux adresser tous mes remerciements aux personnes avec lesquelles j'ai pu échanger et qui m'ont aidé pour la rédaction de ce mémoire.

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. Jean-François Pierson chef du département CP2S à l'institut. Merci encore à M. Gérard Henrion, chef de l'équipe PPS. Je remercie vivement Mme Valérie Frank 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. Mohammed Belmahi le président du jury, M. Ahmad Hamdan et M. Nicolas Naude les rapportrices, Mme Cathy Rond, Mme Anne-Lise Thomann et M. Cédric Noel les examinateurs.

Je voudrais remercier grandement mon directeur de thèse M. Thierry Belmonte, pour toute son aide. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Sa capacité d'analyse et son enthousiasme m'ont montré que le monde de la recherche pouvait être un univers passionnant. Enfin, ses nombreuses relectures et corrections de cette thèse ont été très appréciables. Cette thèse lui doit beaucoup. Pour tout cela merci.

Je voudrais remercier tout particulièrement M. Malek Tabbal d'avoir co-encadré ce travail de thèse. Il a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail.

Je tiens à remercier spécialement M. Jaafar Ghanbaja (responsable CC3M) et tous les membres du centre de compétences en microscopie (CC3M). Grâce à Jaafar, j'ai développé des fortes connaissances en microscopie électronique.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille : Mes parents, ma sœur Fatme et tous mes proches et amis, qui m'ont accompagné, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Plasma dans les liquides et synthèse de nanoparticules	4
I.1. Introduction.....	4
I.2. Plasma dans les liquides.....	5
I.2.1. Claquage dans les liquides diélectriques.....	5
I.2.1.1. Pré-claquage et injection de charges	6
I.2.1.2. Le claquage	11
I.2.2. Décharge en phase liquide.....	12
I.2.2.1. Classement selon les caractéristiques électriques	13
I.2.2.2. Classement en fonction du liquide utilisé	14
I.2.2.3. Classement en fonction de la distance inter-électrode	17
I.2.3. Modes de propagation d'un streamer	18
I.2.4. Initiation et propagation de streamers dans les liquides	20
I.3. Etat de l'art sur la synthèse des nanoparticules et leurs applications	22
I.3.1 Applications des décharges dans un liquide.....	22
I.3.1.1. Applications dans le domaine l'énergie	23
I.3.1.2. Applications catalytiques	24
I.3.1.3. Applications diverses	25
I.3.2. Synthèses d'alliages	26
I.3.2.1 Nanoparticules multi-métaux	26
I.3.2.2 Systèmes binaires de solubilité parfaite	29
I.4. Conclusion	30
I.5. Références.....	31
Chapitre II : Méthode expérimentale et techniques de caractérisation.....	39
II.1. Dispositif expérimental.....	39
II.2. Alimentation haute tension.....	41
II.3. Mesures électriques	42
II.4. Electrodes	43
II.5. Caractérisation des matériaux	44
II.5.1. Microscopies électroniques à balayage et en transmission	44
II.5.2. Microscopies électroniques en transmission	45
II.6. Caractérisation optique	47
II.7. Protocole expérimental	48
II.7.1. Préparation des électrodes	49
II.7.2. Préparation de l'enceinte utilisée.....	49
II.7.3. Synthèse	50
II.7.4. Quelques problèmes rencontrés.....	50
II.8. Références	52
Chapitre III : Synthèse de nanostructures de type CdO et Cd-Ag par décharges spark dans l'azote liquide	54
III.1. Introduction	54
III.2. Conditions expérimentales et synthèse de nanostructures	58

III.3. Résultats et discussion	59
III.3.1. Caractérisation de nanomatériaux	59
III.3.1.1. Erosion des électrodes en cadmium	59
III.3.1.2. Effet de la haute tension sur les nano-objets de CdO	60
III.3.1.3. Analyses des Images HR MET des cubes de CdO	61
III.3.1.4. Effet de la durée de l'impulsion sur la forme des objets de CdO	65
III.3.1.5. Erosion des électrodes en cadmium et en argent	66
III.3.2. Spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps	73
III.3.2.1. Cas du Cd	73
III.3.2.2. Cas du système Cd-Ag	76
III.4. Discussion	82
III.4.1. Théories existantes sur l'assemblage de nanoparticules métalliques	82
III.4.2 Mécanisme proposé	84
III.5. Conclusions et perspectives	87
III.6. Références	89
Chapitre IV : Synthèse de nanocristaux de type Co-Ni par décharges spark dans l'azote liquide	92
IV.1. Introduction	92
IV.2. Dispositif expérimental et synthèse des nanostructures	95
IV.2.1. Conditions expérimentales	95
IV.3. Résultats et discussion	97
IV.3.1. Synthèse de nanoparticules à élément unique Ni ou Co	97
IV.3.2. Processus de décharges séquentielles en deux étapes	100
IV.3.3. Configuration d'électrodes mixtes en Co-Ni	108
IV.3.4. Analyses des Images HR MET des sphères maclées	112
IV.4. Conclusions et perspectives	114
IV.5. Références	115
Conclusion générale et perspectives	119

Introduction générale

Soixante ans après les propos prophétiques de Richard Feynman où le lauréat du prix Nobel de Physique avait envisagé le potentiel considérable de manipuler la matière à l'échelle nanométrique, la fameuse phrase "There is plenty of room at the bottom" résonne aujourd'hui plus vraie que jamais. Un système nanométrique ou une nanostructure désigne un matériau ayant une taille de grains caractéristique comprise entre 1 et 100 nm. A cette échelle, les propriétés physico-chimiques ne sont plus définies seulement par le type et la qualité du matériau, mais deviennent de plus en plus dépendantes de la taille et de la géométrie des grains dont il est constitué. Cette possibilité d'adapter les propriétés d'un certain matériau ouvre grand la voie à des applications innovantes dans des domaines variés tels que la médecine, l'électronique, les capteurs... Cependant, il a fallu attendre la conception et le développement d'outils sophistiqués comme les microscopes à force atomique et à effet tunnel avant de pouvoir étudier et caractériser ce nouveau type de matériaux à l'échelle nanométrique. Ceci a conduit à un essor sans précédent de la recherche et du développement dans le domaine des nanotechnologies durant les deux dernières décennies. Un des grands défis auxquels le domaine fait face à présent réside dans la possibilité de synthétiser des nanomatériaux d'une façon contrôlée, reproductible et à grande échelle. Ces matériaux sont généralement synthétisés sous forme de couches minces nano-structurées ou d'agrégats de nanoparticules. Parmi les méthodes de synthèse typiquement utilisées dans cet objectif, on trouve les techniques de croissance de couches minces telles que le procédé sol-gel basé sur l'utilisation de produits chimiques liquides et les procédés à partir d'une phase gazeuse comme la pulvérisation magnétron et autres procédés plasmas. Parmi les tendances innovantes visant à synthétiser des nanoparticules, se trouvent les procédés de décharges électriques générées dans des liquides. Bien que ce type de décharges ait été étudié pendant longtemps en raison de son importance dans des applications en électrotechnique notamment, de récents travaux de recherche ont démontré le potentiel qu'offrent des décharges dans les liquides pour former des nanoparticules ayant des tailles caractéristiques de l'ordre de quelques nanomètres jusqu'à une dizaine de nanomètres avec des rendements de production assez élevés (de l'ordre de la centaine de grammes par heure). De plus, en ajustant les paramètres expérimentaux dans de telles décharges, il est possible de synthétiser une panoplie de nanoparticules comme par exemple des nanoparticules sphériques, cubiques ou bidimensionnelles ainsi que des nanoparticules ayant des structures cœur-coquille, des alliages, des bi-particules, des particules

Janus, etc. Il est important de préciser que la synthèse de nanoparticules simples (monophasées, mono-élément) ne présente pas d'intérêt particulier quant à l'émergence de nouvelles propriétés, celles-ci ayant été étudiées en détail sur la base de synthèse parfaitement contrôlées, en particulier via des voies chimiques.

Ce travail se limite à la synthèse de nanoparticules par des décharges générées dans un liquide non-réactif, à savoir l'azote liquide. Selon les types d'électrodes utilisées et les conditions expérimentales, l'utilisation d'azote liquide permet effectivement de préserver la nature métallique des nanoparticules et même d'envisager de former des alliages en utilisant des électrodes de métaux différents. Ce travail contribue donc à améliorer nos connaissances sur la formation des nanoparticules métalliques dans un milieu considéré comme inerte, ce qui simplifie l'interprétation des analyses spectroscopiques, et à démontrer la viabilité d'un tel procédé pour de potentielles applications en catalyse ou en photonique. Nous avons choisi deux systèmes d'étude : Cadmium-Argent et Cobalt-Nickel. L'intérêt du premier est de former des composés définis qui permettent aisément de se positionner dans le diagramme de phase, et qui dans l'éventualité de la formation d'alliages, permettrait de comprendre facilement les évolutions de compositions des particules formées. Il est assez similaire au système Cuivre-Zinc, étudié dans la thèse de Hiba Kabbara ("Elaboration de nanoparticules par décharges spark nanosecondes dans des liquides diélectriques : compréhension des mécanismes élémentaires et synthèse de composites.", soutenue publiquement le 20 février 2018), et permet donc une comparaison directe avec ce système afin de vérifier notamment la similitude de leurs comportements. Nous verrons qu'il n'en est rien. Le second système permet en revanche d'assurer une miscibilité totale d'éléments ayant des températures de fusion proches. En effet, il est apparu à la suite des travaux réalisés par H. Kabbara qu'il était impossible de former des alliages dans le système Cuivre-Zinc où les températures de fusion sont très différentes. Enfin, de manière plus prospective, nous cherchons aussi à former des nanoparticules d'alliage qui seraient hors équilibres, *i.e.* non compatibles avec le diagramme de phase qui leur est associé, dans l'objectif d'obtenir de nouvelles propriétés.

Le manuscrit se présente de la manière suivante. Le *chapitre 1* consiste en une introduction sur les décharges dans les liquides et leurs applications à la synthèse de nanoparticules. On décrira ainsi les mécanismes physiques qui mènent au claquage dans les

liquides puis à la génération et à la propagation de la décharge. La deuxième partie de ce premier chapitre recense les récentes activités de recherche sur la synthèse de nanoparticules en se limitant à ce seul procédé et en mettant l'accent sur les systèmes binaires et sur les alliages ainsi que sur leurs applications.

Le montage utilisé pour la synthèse des nanoparticules, qui consiste essentiellement en un générateur haute tension connecté à deux électrodes au moyen d'un circuit électrique, est décrit en détail dans le *chapitre 2*. Ce chapitre présente également les techniques de caractérisation des nanoparticules (microscopies à balayage et à transmission) et le système de spectroscopie optique qui a permis d'analyser l'émission émanant de la décharge. Finalement, le chapitre s'achève avec une description du protocole expérimental de synthèse.

Les résultats expérimentaux obtenus durant ce travail sont présentés dans les *chapitres 3 et 4*. Le premier de ses deux chapitres est dédié aux résultats obtenus sur la synthèse de nanostructures à partir d'électrodes de Cadmium (Cd) et d'Argent (Ag). Nous y démontrons que les nano-objets en CdO formés adoptent des formes particulières de type cubes et fils (selon la tension appliquée). L'oxydation résulte du contact des nanoparticules avec l'air suite à l'évaporation de l'azote liquide.

En revanche, les nanoparticules à base d'Ag sont plutôt sphériques et s'assemblent suivant des structures dendritiques bidimensionnelles. Aucun alliage n'est détecté quelles que soient les conditions expérimentales utilisées. Ceci est attribué à une séparation des vapeurs métalliques de chaque élément résultant de la haute pression dans la décharge, comme le confirment les analyses de spectroscopie d'émission.

Dans le *chapitre 4*, nous faisons une étude du système binaire Cobalt (Co)/Nickel (Ni). Nous montrons la possibilité de former des nanoparticules d'alliage CoNi lorsque la synthèse est faite en utilisant simultanément une électrode de Ni et une électrode de Co. Ce phénomène serait dû au temps de résidence suffisamment long des espèces dans la décharge, espèces qui doivent impérativement être miscibles pour former des alliages dans des conditions proches de l'équilibre. D'autres types de nanoparticules métalliques binaires sont obtenues quand les décharges sont initialement générées avec des électrodes de Ni puis suivies par des décharges avec des électrodes de Co dans le même bain et vice-versa.

Pour clore le manuscrit, les conclusions sur les différentes parties sont présentées et accompagnées de perspectives en vue de travaux ultérieurs.

Chapitre I : Plasma dans les liquides et synthèse de nanoparticules.

I.1. Introduction

Le plasma est l'un des quatre états fondamentaux de la matière (avec les états solide, liquide et gazeux). Les plasmas résultant de l'ionisation de gaz neutres contiennent généralement un nombre égal de porteurs de charges positifs et négatifs en plus d'espèces neutres, métastables, radicalaires, atomes ou molécules excités, et des photons dans les domaines de l'ultra-violet du visible à l'infrarouge et des champs électriques pouvant être assez élevés. Grâce à la possibilité de contrôler dans une certaine mesure la concentration des espèces réactives dans les plasmas gazeux, ces derniers ont conduits à de nombreuses applications, dans des domaines technologiques assez variés comme la médecine, l'agriculture, les nanomatériaux ou les traitements de surface des matériaux qui incluent notamment les procédés de dépôt et de gravure en microélectronique [1].

L'homogénéité d'un plasma créé par décharge en phase gazeuse est favorisée à basse pression. Par exemple, les plasmas produits sous un vide primaire de l'ordre de quelques millibars à quelques dizaines de millibars se manifestent par une émission de lumière homogène sur des volumes importants pouvant atteindre plusieurs centaines de cm^3 typiquement. A haute pression en revanche – typiquement à la pression atmosphérique et au-delà – les plasmas adoptent généralement des formes filamentaires (streamers en anglais), à la manière de ceux étudiés par Raether [2] puis par Loeb et Meek [3] qui ont cherché à en comprendre les mécanismes de création. Ces décharges fonctionnent avec des densités électroniques généralement élevées ($> 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) qui engendrent une multitude de réactions chimiques dont les produits peuvent être exploités dans de nombreuses applications.

Les filaments peuvent être aussi formés lors de décharges générées dans des liquides. Ce type de décharge a un comportement hydrodynamique plus complexe que celui

observé dans les plasmas gazeux. Les décharges dans les liquides produisent des milieux ionisés qui sont en général assez proches de l'équilibre (similaires à des arcs), où la température électronique est beaucoup plus élevée que la température de la vapeur produites sous forme de bulles et que celle du liquide si son volume est grand par rapport à celui de la décharge. De plus, les filaments qui sont générés à l'intérieur du liquide mènent à des interfaces liquide – vapeur qui se déplacent et dans lesquelles de nombreux processus physiques et chimiques peuvent avoir lieu. De tels processus peuvent être utilisés pour synthétiser divers nanomatériaux. En fait, l'idée de former des matériaux à partir des interactions plasma-liquide n'est pas nouvelle. Elle est apparue même bien avant que le terme « plasma » ne soit utilisé pour décrire une décharge incandescente par Irving Langmuir en 1928 [4], sachant qu'en 1887 Gubkin [5] avait déjà utilisé une décharge pour réduire les ions argent dans une solution aqueuse de AgNO_3 .

Dans ce qui suit, nous décrivons, dans une première partie, les phénomènes de pré-claquage et de claquage dans les liquides diélectriques, pour ensuite présenter l'état de l'art sur la synthèse de nanoparticules par des décharges dans les liquides, en portant un intérêt particulier au cas des alliages métalliques.

1.2. Plasma dans les liquides

1.2.1. Claquage dans les liquides diélectriques

Les liquides diélectriques, lorsqu'ils sont exposés à des conditions de suffisamment haute tension, peuvent subir un phénomène de claquage qui induit la rupture du milieu et la perte de son caractère isolant.

Les défaillances électriques d'un matériel sont souvent liées à l'apparition d'un arc. On désigne ainsi la dernière étape d'une série de processus où un milieu diélectrique est soudainement traversé par un canal gazeux hautement conducteur et lumineux entre deux éléments conducteurs soumis à une différence de potentiel. Parmi ces processus, on considère que, avant le claquage proprement dit qui conduit au développement de l'arc, il

existe une période dite de pré-claquage pendant laquelle le milieu commence à se transformer pour permettre l'amorçage d'un streamer¹ qui préfigure l'avènement de l'arc.

Les phénomènes de pré-claquage et de claquage dans les liquides diélectriques ont fait l'objet de nombreuses études au cours des trois dernières décennies. Les mécanismes des phénomènes mis en jeu dans les liquides diélectriques considérés sont passablement complexes puisqu'ils dépendent de nombreux paramètres comme par exemple la géométrie et la nature des électrodes, la tension appliquée, la fréquence et la durée des impulsions, la nature du liquide, mais aussi de paramètres extérieurs comme la présence d'impuretés dans le liquide ou la pression isostatique.

1.2.1.1. Pré-claquage et injection de charges

Plusieurs évènements successifs ont lieu lors de la création d'une décharge dans un liquide. Une tension entre deux électrodes est appliquée avec une amplitude suffisamment élevée pour permettre la rupture du diélectrique. La phase de pré-claquage correspond en polarité négative à une injection d'électrons du métal vers le liquide. L'injection d'ions dans le liquide peut aussi avoir lieu en polarité positive, non à partir de l'électrode, mais à partir de la dissociation des électrolytes ou des impuretés dans le liquide, voire du liquide lui-même. L'injection de charge conduit à la formation d'un streamer (**Fig. I.1**), canal ionisé en contact avec une seule électrode et qui se propage rapidement (typiquement pour couvrir une distance de 100 μm , le streamer va mettre typiquement 2 à 3 ns) vers l'autre électrode. Une fois la distance inter-électrode (ou parle aussi de « gap ») franchie, le streamer se transforme en un arc ou une décharge spark en fonction de la durée et de l'intensité du phénomène [6].

¹ Rigoureusement, le terme de streamer devrait être réservé au cas des gaz car leur mécanisme de propagation n'est pas transposable directement au cas des canaux ionisés dans les liquides. Par facilité, nous conserverons ce terme pour les liquides.

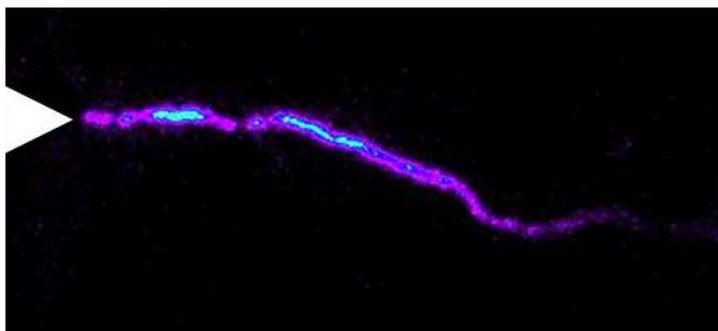


Fig. I.1 : Formation d'un streamer dans un liquide diélectrique. D'après la thèse de P. Ceccato (« Microplasmas de cavitation en milieu fluide condensé : Application à la purification de l'eau », Paris, 2009).

Lorsque le streamer atteint la contre-électrode, un courant très intense passe alors à travers le liquide menant à une forte chute de tension dans le système et à une fusion des électrodes qui va donner lieu à l'émission d'une vapeur métallique dans le milieu. La nature de la décharge formée va dépendre de sa concentration en métaux, et c'est pourquoi le comportement des décharges successives peuvent évoluer en fonction du temps. Ces phénomènes essentiellement transitoires ont lieu pendant des durées extrêmement courtes et dans le cas particulier des décharges impulsionnelles étudiées dans ce travail, les temps caractéristiques minimaux pour un événement donné sont de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes. Les décharges peuvent avoir des durées plus longues (jusqu'à quelques millisecondes), mais les dégâts (érosion et effritement) produits au niveau des électrodes deviennent alors très importants. La reproductibilité du procédé entre deux décharges successives peut diminuer suite à la présence de particules métalliques en concentrations croissantes dans le liquide, lesquelles peuvent affecter les différentes propriétés de milieu comme sa conductivité électrique par exemple ou sa viscosité. Une amélioration de la reproductibilité dans ce cas-là nécessite un renouvellement régulier du liquide. Il est important de noter que si les deux électrodes sont faites du même matériau, elles vont fondre logiquement en même temps. Au contraire, si les électrodes sont faites de métaux différents, elles auront des températures de fusion différentes, et ainsi l'une pourra fondre avant l'autre et les vapeurs seront émises à des moments différents.

La **Fig. I.2** décrit les événements ayant lieu durant la formation d'une décharge dans un liquide diélectrique et leurs caractéristiques électriques. L'intervalle temporel 1 correspond à la montée de la tension, suivi par l'injection du courant et la formation du streamer (intervalles 2 et 3). Durant ces intervalles de temps, le courant se met à osciller

(intervalle 2), ce qui conduit à des injections et des absorptions successives de charges. Puis, le courant monte fortement tandis que la tension diminue simultanément (intervalle 3) : c'est l'étape de propagation de streamer. Ensuite, durant l'intervalle 4, une émission lumineuse est détectée et va durer quelques dizaines de nanosecondes (typiquement 150 ns). Une phase de « post-décharge » est ensuite observée et est accompagnée par la disparition du plasma ainsi que par une transformation du streamer plutôt linéaire en un volume hémisphérique ou sphérique (selon la géométrie des électrodes : pointe-plan ou pointe-pointe). La bulle ainsi formée va ensuite remonter dans le liquide et permettre d'évacuer les produits gazeux créés.

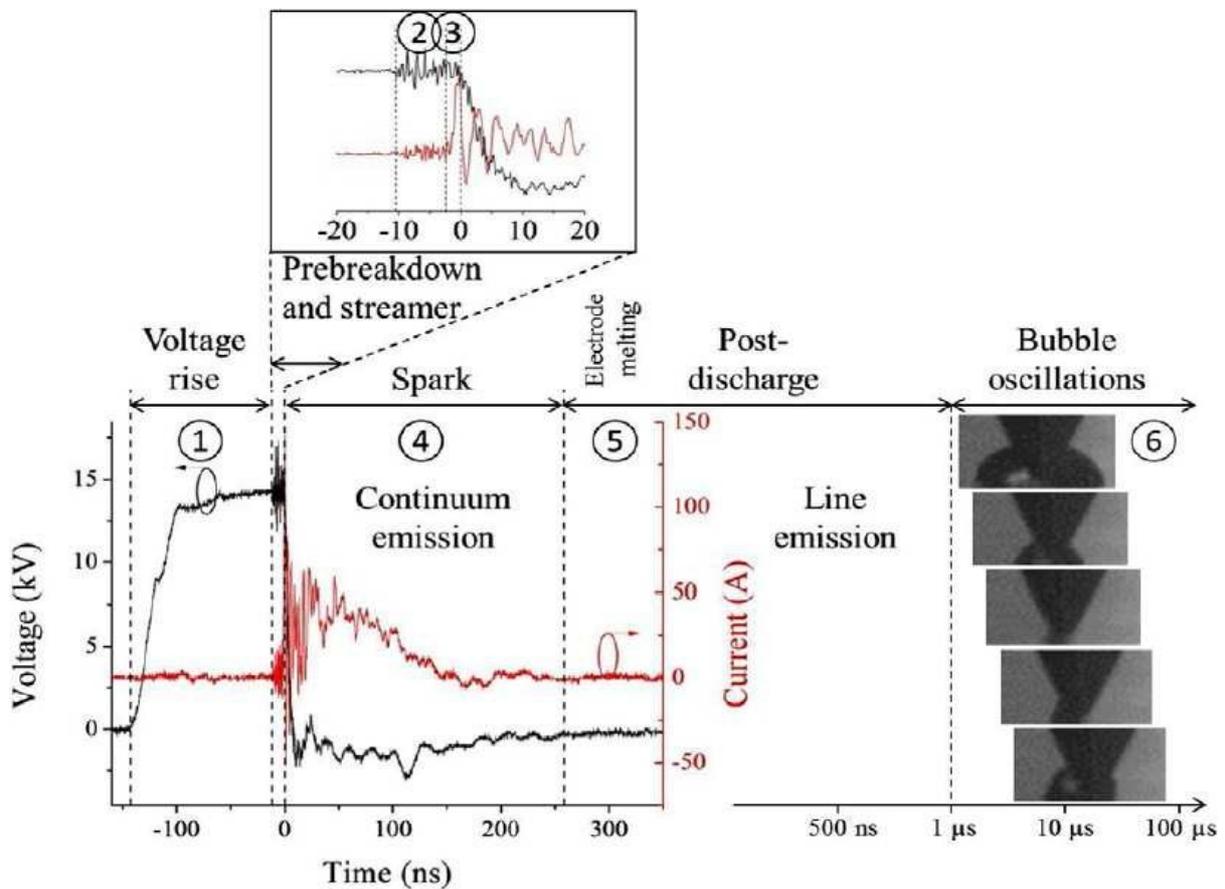


Fig. 1.2 : Schéma d'une série d'événements ayant lieu durant la formation d'une décharge dans un liquide diélectrique. Etape 1 : augmentation de la tension sans injection de charges. Etape 2 : pré-claquage correspondant à l'injection de charges dans le liquide. Etape 3 : propagation du streamer caractérisé 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 [6].

En 1934 est paru l'ouvrage d'Alexandre Nikuradse « *Le Diélectrique Liquide* », qui a exercé une grande influence pendant plusieurs décennies [7]. Nikuradse en s'appuyant sur les travaux antérieurs et sur ses propres observations, a distingué trois régimes de conduction pour un liquide soumis à un champ électrique continu entre deux électrodes planes et parallèles. Concernant l'injection de charges durant la phase de pré-claquage, et comme nous pouvons le voir sur la **Fig. I.3**, lorsqu'on applique des tensions relativement faibles, le régime est purement ohmique puisque le courant varie d'une façon linéaire avec la tension appliquée (premier régime de la courbe, partie I). Pour des champs intermédiaires (partie II), le courant sature et la courbe idéale $I-V$ présente un plateau (dans certains cas, ce régime de saturation est réduit à un point d'inflexion dans la courbe $I-V$ ou peut même être absent). Lorsque le champ électrique dépasse un certain seuil, le courant augmente jusqu'au claquage (partie III). Dans ce régime, l'injection de porteurs de charge se produit par l'intermédiaire de différents mécanismes. L'injection massive de porteurs de charge dans le liquide à partir d'une électrode induit un gradient de charge d'espace qui peut provoquer des turbulences. L'expérience ne confirme pas toujours ce schéma, en ce qui concerne la partie II. Bien souvent, aucun plateau n'est observable, seulement un point d'inflexion, suivi de la remontée rapide (partie III), toujours présente. Avant celle-ci, la résistance apparente V/I passe par un maximum ; c'est le point que l'on nomme parfois l'épuration électrique (**Fig. I.3**).

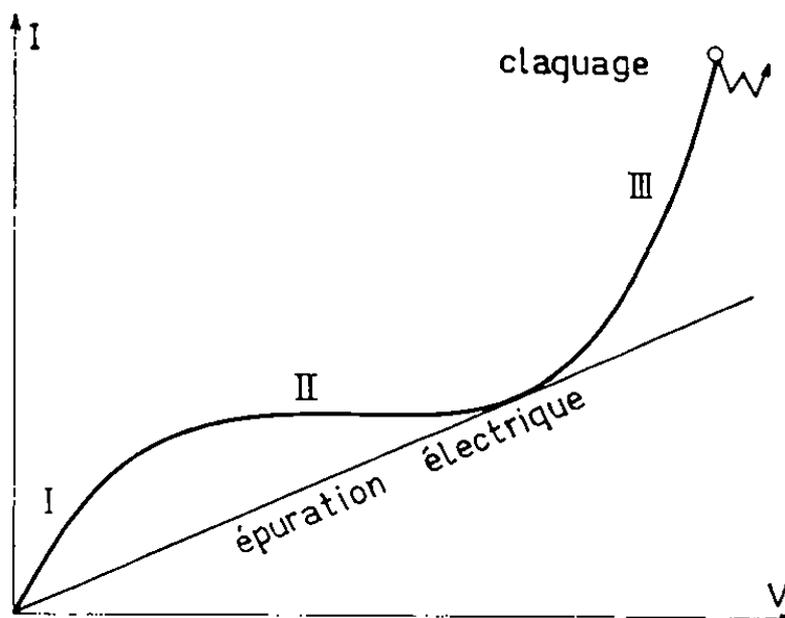


Fig. I.3 : Distinction entre les différents mécanismes produits par l'accroissement du courant dans le liquide en fonction de l'intensité du champ électrique appliqué. [7]

Le plus important est le fait que la caractéristique précédente n'est en général pas reproductible, surtout dans sa partie III. Deux échantillons du même liquide, avec les mêmes électrodes, donnent des résultats parfois très différents, évoluant en plus dans le temps dans le cas de plusieurs claquages successifs [8].

La **Fig. I.4** montre l'influence de la teneur relative en eau du liquide sur la rigidité électrique (définie comme étant le champ électrique minimal qui provoque le claquage d'un isolant) pour trois liquides usuels, notamment une huile minérale de transformateur, le diméthyl-silicone ainsi que le méthyl-phényl-silicone. Dans l'huile, la rigidité décroît pour une concentration donnée de particules cellulosiques (45 μm) quand la teneur en eau augmente parce que les fibres deviennent plus conductrices. A 90°C, la rigidité de l'huile contenant de très grandes concentrations de particules cellulosiques n'est pratiquement pas réduite, parce que la teneur en eau diminue, ce qui rend le liquide moins conducteur [9]. Selon les conditions expérimentales, la présence d'eau a plus ou moins d'effet sur la rigidité électrique. C'est une propriété liée à la nature du liquide, à la tension appliquée, à la distance qui sépare les électrodes et à leurs géométries. En champ alternatif uniforme et sur de faibles distances (quelques millimètres), la rigidité décroît lentement quand la teneur en eau augmente, puis diminue plus rapidement à l'approche de la saturation, comme le montre la **Fig.I.4**. Le paramètre important n'est pas la teneur absolue en eau, mais sa valeur relative, résultat vérifié non seulement dans les huiles minérales, mais également dans les liquides d'imprégnation de condensateurs. En effet, au voisinage de la saturation, des gouttelettes d'eau peuvent se former et s'allonger sous l'influence du champ se comportant comme des objets conducteurs allongés qui donnent lieu à des renforcements de champ entraînant une diminution de la rigidité. Rappelons que l'augmentation de la teneur en eau contribue à abaisser la rigidité de l'huile renfermant soit des particules de cellulose, soit même des particules de cuivre ou d'acier [9]. Par conséquent, plus le liquide est pur, plus le champ de claquage du liquide est élevé.

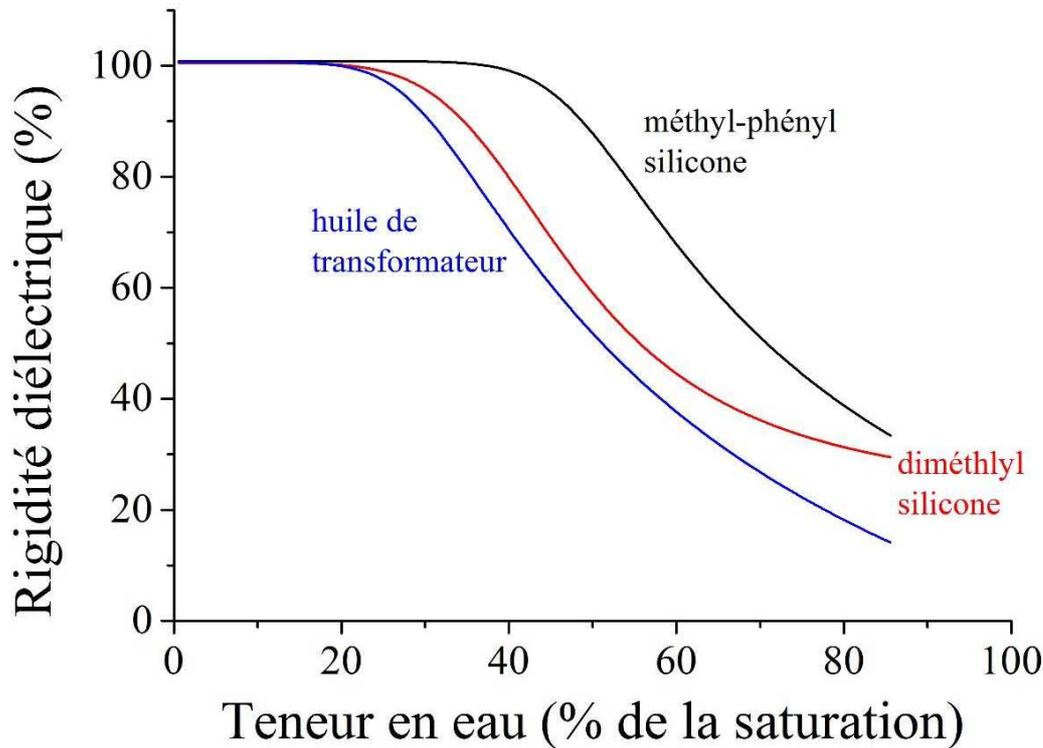


Fig. 1.4 : Influence de la teneur relative en eau sur la rigidité sous tension alternative mesurée entre électrodes planes et parallèles, d'après [10]

1.2.1.2. Le claquage

Etant donné la complexité des processus conduisant à la génération de décharges dans les liquides par rapport aux gaz, il n'existe actuellement aucun modèle prédictif de claquage des liquides unanimement valable. Loeb et Meek [3] 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 [11] ont toutefois permis d'établir qu'il existait trois situations distinctes :

- Pour un temps de montée du champ électrique inférieur à la nanoseconde (de l'ordre de quelques centaines de picosecondes) la formation par électrostriction d'une onde de pression, qui précède une onde de raréfaction où se forment des « vides » (ou

void en anglais) dans lesquels la décharge peut s'amorcer, constitue le mécanisme principal du claquage.

- Pour un 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 formée par l'échauffement du liquide qui favorise le claquage en abaissant la densité du milieu.
- Pour un temps de montée intermédiaire (quelques nanosecondes comme c'est le cas dans ce travail), les deux contributions peuvent exister.

Les travaux d'Andrey Starikovskiy ont montré que pour des temps ultracourts, le phénomène d'électrostriction induit l'apparition d'une onde de raréfaction : le liquide est mis en compression et en dépression derrière cette zone (**Fig. I.5.a**). C'est dans ce milieu de plus faible densité où se forment des « vides », *i.e.* des nanopores gazeux, que le plasma s'amorcerait.

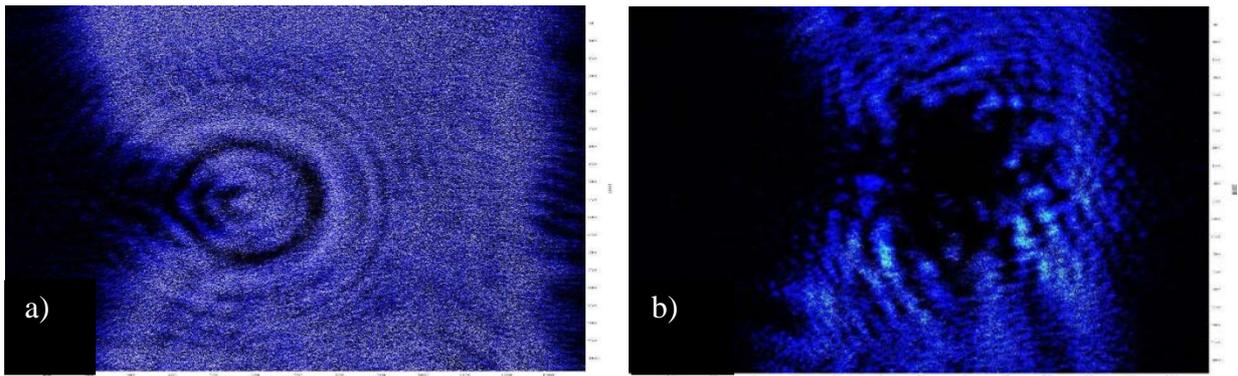


Fig. I.5: a) Onde de raréfaction par électrostriction sans claquage. Eau, $U=9$ kV, 20 ns. L'image a été enregistrée 200 ns après l'impulsion HT. b) La formation de structure streamer – leader. Eau, $U = 12$ kV, 20 ns. L'image a été enregistrée 200 ns après l'impulsion HT [11].

1.2.2. Décharge en phase liquide

Les différents types de décharge dans les liquides peuvent être classés selon les caractéristiques suivantes :

- 1- Electriques (type de tension délivrée, courant injecté...).
- 2- Le liquide utilisé.
- 3- La distance inter-électrode.

1.2.2.1. Classement selon les caractéristiques électriques

Le claquage et les propriétés du plasma dépendent en grande partie de la puissance électrique délivrée et de la façon avec laquelle cette puissance est injectée dans le système. Deux types de générateurs sont couramment utilisés pour la génération de décharges dans des liquides, les générateurs d'impulsion de type RC (**Fig. I.6a**) et ceux de type transistors (**Fig. I.6.b**). Dans le premier cas, le circuit consiste en une source de tension DC, une résistance et un condensateur. Ce type de circuit permet de générer un courant de décharge de courte durée avec des pics d'intensités élevés, mais avec une énergie et une fréquence de décharge variable. Dans le deuxième cas, les générateurs de type transistors permettent des temps de montée et de descente bien maîtrisés mais l'inconvénient majeur de cette technique est la limite en puissance effective injectée dans le plasma.

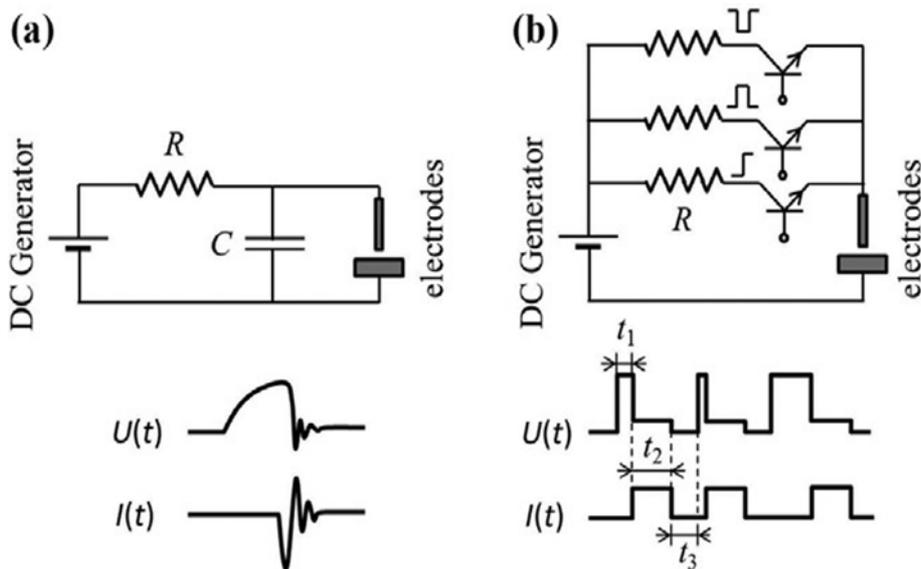


Fig. I.6 : Circuit représentant les générateurs d'impulsions a) type RC [12], le circuit oscillant RC génère des oscillations qui sont amorties rapidement. b) type transistors [6], une impulsion initiale est utilisée pendant t_1 pour contrôler l'amorçage, le plasma étant maintenu pendant t_2 avant la relaxation pendant t_3 .

Nous pouvons également trouver d'autres types de générateurs, tels que les générateurs radiofréquences [13], ou un arrangement plus complexe comprenant plusieurs électrodes pour traiter les céramiques en particulier ou les matériaux isolants en général (**Fig. I.7**) [14].

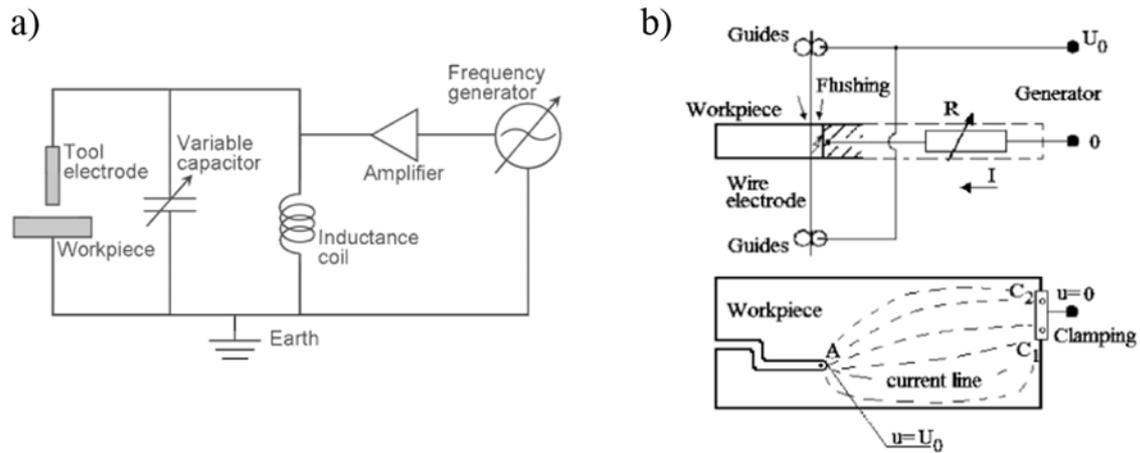


Fig. 1.7 : Exemple de circuits a) utilisant un générateur radiofréquence [13] b) à électrodes fil [14].

1.2.2.2. Classement en fonction du liquide utilisé

Les décharges peuvent présenter des propriétés très différentes en fonction de la nature du liquide diélectrique dans lequel elles sont créées. Les transformations que subit la surface d'une électrode dépendent fortement de la nature du liquide choisi et donc de ses propriétés telles que la masse et la structure moléculaire du liquide [15,16], sa viscosité [17,18], son point d'ébullition [19], ainsi que sa conductivité électrique et sa permittivité [20]. Quelques exemples de caractéristiques électriques pour différents liquides sont présentés dans le **Tableau I.1**. Parmi les liquides diélectriques utilisés, on notera la présence des gaz liquéfiés comme l'hélium et l'azote liquide. Ces deux liquides cryogéniques sont constitués d'une seule espèce chimique et sont de bons candidats pour effectuer des études spectroscopiques approfondies. L'azote liquide (LN_2) est intéressant car les techniques cryogéniques requises pour mener à bien des expériences sont plutôt simples et peu coûteuses comparées à l'hélium liquide. En outre, une grande quantité de données concernant le spectre de la molécule d'azote est disponible. Les travaux précédents sur l'azote liquide concernent principalement les mesures de dégradation dans diverses conditions expérimentales. De plus, l'azote liquide est un milieu diélectrique qui est facile à manipuler et qui permet de travailler dans des conditions très différentes de celles d'un liquide à la pression atmosphérique et à température ambiante comme l'eau. En effet, l'azote liquide permet d'établir des gradients thermiques plus importants par rapport à l'eau compte tenu de sa température de 77 K.

Shape	Liquid	Applied voltage (kV)	Current (A) and pulse width	Gap distance (mm)	Reference
Relaxation	Distilled water	+112	Unknown (~500 ps)	4	Starikovskiy <i>et al</i> (2011)
Relaxation	Distilled water	-35	250 (~200 ns)	0.4	Schoenbach <i>et al</i> (2008)
Relaxation	Oil ITO 100	+4-6	100 (~1.2 μ s)	0.3	Kudelcik <i>et al</i> (2010)
Relaxation	Liquid Helium	23	280 (2.5 ms)	5	Hayakawa <i>et al</i> (1995)
Relaxation	n-Hexane	15	140 (10 ns)	1	Fuhr <i>et al</i> (1986)
Relaxation	n-Decane	0.022	8×10^{-8} (0.6 s)	2×10^{-5}	Virwani <i>et al</i> (2007)
Transistor	Oil Daphne Cut HL-25	+0.110	4.2 (~250 ns)	0.25-1	Kurnia <i>et al</i> (2008)
Transistor	Liquid nitrogen	± 0.220	10.5 (32 μ s)	0.3	Muttamara and Fukuzawa (2012)

Tableau I.1 : Caractéristiques électriques de certains liquides couramment utilisés comme milieux pour la génération de décharges.

On peut classer les décharges selon qu'elles sont réalisées dans des liquides polaires ou non-polaires (**Tableau I.2**). Parmi ces derniers qui possèdent une faible permittivité, on peut citer les gaz liquéfiés, l'hexane, le benzène et les huiles minérales. Par contre, les liquides polaires ont en général une plus forte permittivité, et peuvent être dissociés ou non. Les liquides tels que l'éthanol ou l'eau qui ont une permittivité élevée composent un premier groupe (par exemple, à 1 MHz et 300 K, la permittivité de l'eau n'est que de 5 mais atteint 78 en baissant la fréquence à 50 Hz [21]). Dans ce groupe, une partie des molécules de ces liquides se dissocie spontanément et se recombine partiellement en donnant une certaine résistivité. Le second groupe contient les liquides qui ont une faible permittivité comme le chlorobenzène, ou modérée comme le nitrobenzène ou le propylène.

Un point important relatif au choix du liquide est le fait qu'il soit susceptible d'être dissocié par les décharges, c'est à dire que la décharge puisse conduire à la formation de composés autres que la molécule initialement contenue dans le liquide, composés plus ou moins complexes suivant la complexité de la molécule de départ. Par exemple, les décharges électriques dans l'heptane ou dans le benzène produisent des composés carbonés en grande quantité parce que le liquide va dissocier le composé organique en présence de la décharge.

Enfin, il convient de noter que dans le cas d'une décharge dans l'azote liquide, outre le fait que la dégradation du diélectrique n'entraîne pas l'apparition de sous-produits liquides, les espèces oxydantes comme l'eau ou l'oxygène se retrouvent à l'état condensé et ne peuvent donc pas réagir. Cela permet d'éviter toute forme d'oxydation, contrairement à ce qui est observé dans des diélectriques comme l'eau.

Liquide	ϵ_r	Mobilité ions ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	λ ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	m.p.–b.p. (K)	μ ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)	B.S. (MVcm^{-1})
<i>Liquides non-polaires</i>						
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
<i>Liquides polaires</i>						
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

Tableau I.2 : Quelques exemples de propriétés de liquides polaires et non-polaires [20].

La nature polaire ou non-polaire des liquides affecte le claquage puisque le transport et la répartition des charges aux interfaces sont fortement modifiés. En fait, dans les fluides siliconés, les tensions de claquage de décharges positives sont mal définies. Avec l'augmentation de la tension et du temps, un streamer filamentaire se développe dans l'espace inter-électrodes. Les tensions appliquées proches de la tension de départ produisent des filaments avec un faible degré de ramification. Des tensions plus élevées permettent une augmentation du degré de ramification des filaments. Les filaments ont une charge électrique qui leur est associée, et cette charge peut être enregistrée sur un condensateur en série. Le flux de cette charge peut être enregistré comme une impulsion de courant [17].

La viscosité d'un liquide peut aussi affecter les processus de dissipation d'énergie. Bien que la croissance des filaments correspondant à des streamers positifs dans les

liquides soit indépendante de la viscosité, toute décharge négative est en revanche fortement influencée par la viscosité, le mécanisme de propagation de la décharge étant suffisamment lent pour que le mouvement du liquide devienne significatif [17]. La compressibilité du liquide est une autre caractéristique qui influe sur la dissipation de l'énergie dans la bulle de gaz oscillante créée par la décharge. En effet, celle-ci dépend de la pression hydrostatique dans le liquide [22]. Ainsi, ces deux paramètres affectent le temps requis pour que le liquide revienne à la surface de l'électrode. Notons finalement que le champ électrique affecte d'une manière modérée la viscosité des liquides polaires [23].

1.2.2.3. Classement en fonction de la distance inter-électrode

Il est possible de classer les décharges dans les liquides selon la distance entre les électrodes dans le dispositif expérimental. Il est bien connu que l'augmentation de la distance entre les électrodes nécessite l'augmentation de la tension appliquée pour atteindre le claquage dans le liquide. En fonction de la distance inter-électrode, nous pouvons distinguer deux groupes de décharges :

- 1- Lorsque la distance inter-électrode est grande (de l'ordre du mm), les streamers peuvent ne pas franchir l'espace inter-électrodes menant à la formation de structure de type buisson (voir **Fig. 1.8**).
- 2- Lorsqu'on rapproche les électrodes jusqu'à une distance de l'ordre du μm , on va obtenir un filament (les décharges « spark ») quand le streamer atteint l'électrode opposée (**Fig. 1.8**).

Récemment, on a commencé à s'intéresser à la possibilité de faire des décharges avec des gaps nanométriques. Dans ce cas, on approche avec une pointe AFM portée à une tension de quelques volts au niveau de la contre-électrode et on crée une décharge qui va éroder les matériaux. Avec un gap de cette taille, la décharge s'avère être beaucoup plus efficace dans un gaz qu'un liquide pour éroder les matériaux. La tension de claquage qui est appliquée dans ces liquides lorsqu'on utilise des électrodes en platine-iridium ou en tungstène évolue de façon linéaire avec la taille du gap (cf travaux de Virwani *et al.* [24]). Les caractéristiques électriques indiquent que l'amorçage résulte alors d'une avalanche assistée par émission à effet de champ.

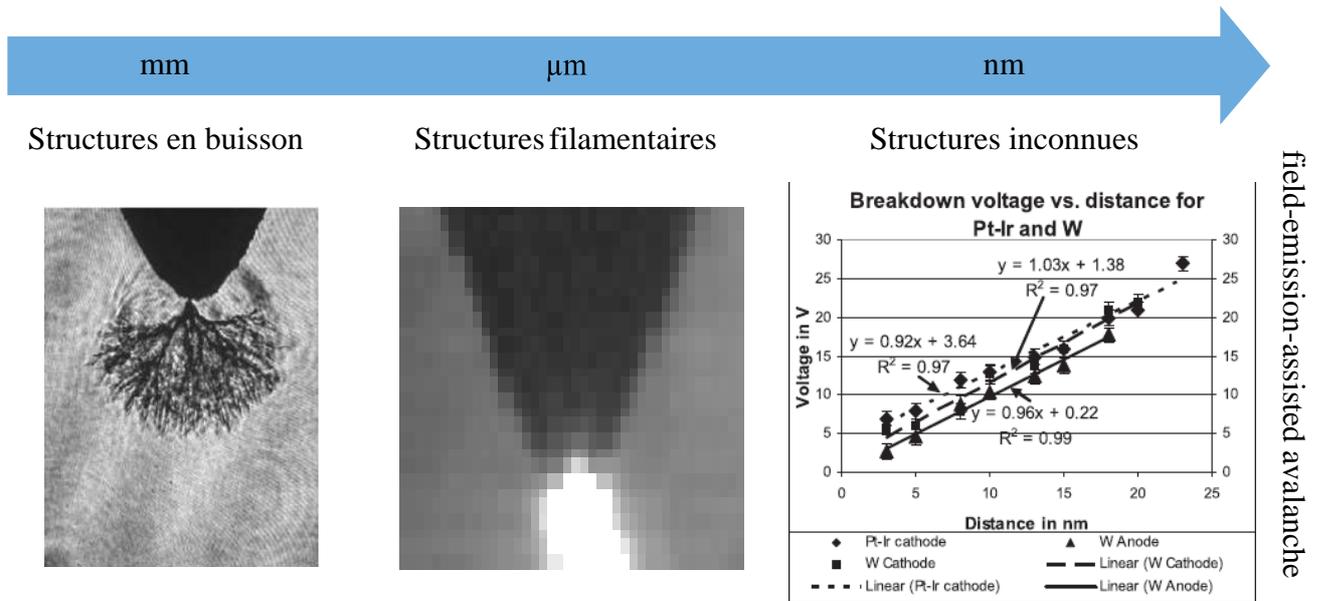


Fig. 1.8 : Variation de structures des streamers en fonction de la distance inter-électrodes

1.2.3. Modes de propagation d'un streamer

La notion de « modes de propagation » a été proposée pour la première fois par Hebner [25], qui a initié une classification basée principalement sur les vitesses de propagation du streamer. Leur description a ensuite été améliorée par des expériences menées avec des gaps de grande taille (jusqu'à 40 cm) dans des liquides non polaires en utilisant des techniques résolues en temps telles que la photographie « streak ». Le concept de « modes » repose principalement sur des observations expérimentales, la physique des décharges dans les liquides n'étant pas encore bien établie. Dans un liquide fixe, lorsque les conditions changent (par exemple, la tension appliquée), des transitions brusques de la vitesse du streamer peuvent être observées, et par la suite, corrélées à des changements de la forme du courant et de l'émission de lumière dans la décharge. Cela suggère que différents processus physiques (bien que mal identifiés) sont impliqués dans ces modes. Ceci est en outre étayé par le fait que les streamers de différents modes sont influencés de manière différente par des paramètres expérimentaux tels que la tension appliquée, la pression hydrostatique ou la présence d'impuretés. D'après Ushakov [26] et O. Lesaint [27], il existe quatre modes différents pour lesquels la transition de l'un à l'autre se produit en augmentant la tension appliquée. Dans la plupart de ces expériences, les streamers ont été produits en appliquant une impulsion haute tension à des électrodes en configuration

pointe-plan, induisant un champ élevé à la pointe (plusieurs $\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}$) nécessaire pour initier les streamers. La **Fig. I.9**, montre des images typiques obtenues dans un liquide (huile minérale de transformateur) avec une très large plage de tensions appliquées (de 6 à 424 kV) et différentes distances inter-électrodes (6 mm à 10 cm). Les streamers positifs se propagent vers le plan avec une vitesse moyenne variable en fonction des conditions. Cette vitesse peut varier d'environ $100\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à faible distance et tension (Fig.1.9.A), jusqu'à plus de $100\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ à très haute tension (E). Les photographies (C), (D), (E) obtenues avec une CCD montrent la lumière émise intégrée pendant la propagation. Les images (A) et (B) montrent des photographies en ombroscopie fournissant des images de la phase gazeuse constituant le streamer.

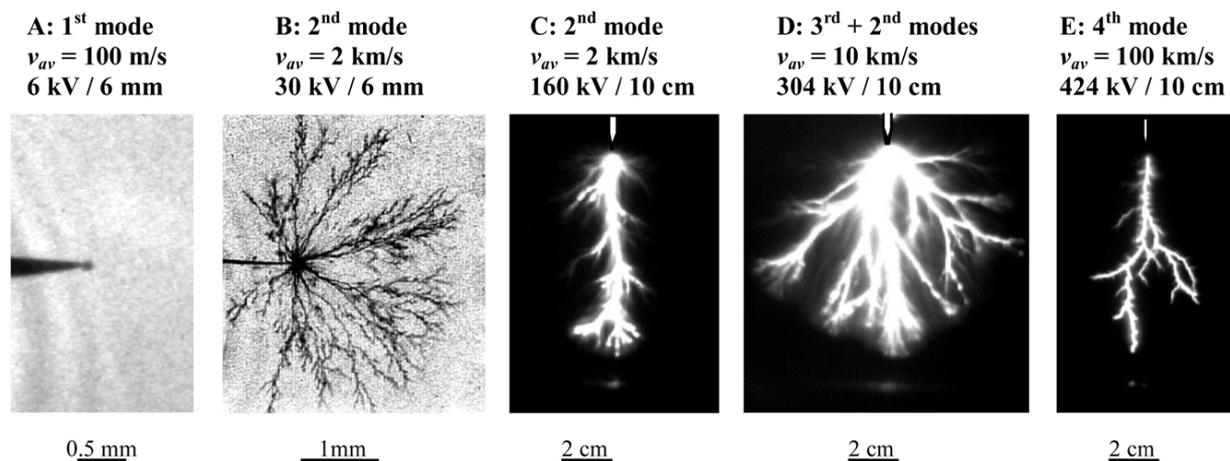


Fig. I.9: Images typiques de streamers positifs dans une huile minérale de transformateur. (A) '1^{er} mode'; (B) '2^{ème} mode' [28]; (C) '2^{ème} mode' [29]; (D) '2^{ème} + 3^{ème} modes' [25]; (E) '4^{ème} mode' [25].

Les mécanismes d'injection sont nombreux et dépendent tout autant du champ électrique (qui est typiquement de l'ordre d'un à plusieurs centaines de $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$) et varient avec les différentes combinaisons possibles d'interfaces liquide / électrode. On trouve les mécanismes suivants :

- L'émission du type Fowler – Nordheim (émission par effet de champ) à partir des électrodes massives métalliques (telles que le platine ou l'or).
- L'effet tunnel à travers des électrodes dont les surfaces sont semi-conductrices (présentant une barrière de Schottky comme les oxydes de fer ou de cuivre).

- L'émission de Poole – Frenkel par des électrodes dont les surfaces sont isolantes et suffisamment épaisses (telles que l'alumine ou la silice).
- L'émission d'électrons Auger (due à la relaxation d'un trou créé par l'émission d'électrons tunnel), etc.

1.2.4. Initiation et propagation de streamers dans les liquides

Pour décrire la propagation d'un canal conducteur dans un liquide, Nikuradse a proposé deux approches différentes [7]. La première consiste en un changement de phase local du liquide et la formation d'une phase gazeuse ionisée. Le plasma s'initie dans la phase gazeuse et par la suite se propage dans le liquide. La deuxième est basée sur l'idée que la décharge sera établie par ionisation directe du liquide. Le claquage est caractérisé par la formation d'un arc, un court-circuit électrique dans le liquide, qui permet à de forts courants destructeurs de circuler entre les deux électrodes, qui seraient autrement isolées par le liquide. Les streamers électriques sont des structures hautement conductrices qui se forment dans les liquides diélectriques avant la formation d'un arc. Un streamer démarre à partir d'une électrode si l'intensité du champ électrique au niveau de cette électrode dépasse un seuil dépendant du liquide, compris entre 1×10^8 et 1×10^9 (V/m) pour la plupart des huiles minérales. D'après Kolb *et al.* [30], un streamer peut traverser une distance d'environ 100 μm en quelques nanosecondes (comme on l'a vu cela dépend du mode – ici, cela correspond à des vitesses de propagation de l'ordre de 20 km /s, soit un mode 2-3 typiquement). Une fois initié, le streamer aura tendance à se propager à partir de l'électrode d'initiation vers un point de mise à la terre ou une électrode de polarité opposée. Dans le cas où le streamer atteint l'électrode opposée à travers le liquide, un canal conducteur se forme à travers le gap. Cependant, l'initiation d'un streamer ne signifie pas nécessairement qu'un arc se formera et qu'un claquage électrique se produira. Si l'énergie dissipée lors de l'initiation s'arrête et que le processus n'est plus alimenté, la propagation de streamer s'arrête également. Dans une situation comme celle-ci, la décharge est dite partielle. La taille, la forme et la vitesse auxquelles un streamer se propage loin de son point d'initiation dépendent de plusieurs facteurs, notamment la polarité et l'amplitude de l'excitation initiatrice, paramètres qui sont examinés en détail dans la thèse de Francis M. O'Sullivan [31]. Après l'extinction de la décharge et au cours de la période de « post-décharge », la

tension et le courant sont nuls. La température électronique chute et par conséquent, sur les spectres d'émission, l'intensité du rayonnement continu chute, permettant la détection de raies d'émission provenant des éléments des électrodes et/ou du liquide. La fusion des électrodes engendre un puits de métal liquide à leur surface. Le diamètre de l'impact que le streamer crée sur la surface évolue en fonction de la charge dissipée dans le système suivant une loi de puissance ($d = cte \times Q^n$). Cette évolution est étudiée en détail pour différents matériaux dans la thèse de Ahmad Hamdan [32]. La pression exercée par le canal électrique sur le puits formé conduit à l'éjection des gouttelettes qui subissent ensuite une trempe dans le liquide et retombent sur la surface des électrodes sous forme de débris. Lorsque le puits disparaît, les émissions de vapeur s'arrêtent assez rapidement, la pression diminue jusqu'à une valeur qui peut être inférieure à la pression atmosphérique [33] et la température du milieu diminue également. Une bulle de gaz se forme, se met à osciller et va évacuer progressivement le gap inter-électrode, pour ensuite remonter au niveau de la surface de liquide. Cette bulle suit une oscillation qui est décrite le plus souvent par le modèle établi par Rayleigh et Plesset en 1949, qui traite l'évolution de cette bulle de gaz dans le liquide sans tenir compte de la compressibilité du liquide. Si on considère un liquide soumis à de hauts niveaux de compression, on doit utiliser le modèle de Gilmore proposé en 1952. Lorsqu'on a une longue série de décharges, il est nécessaire d'ajuster en continu l'écart entre les électrodes, du fait que les conditions expérimentales évoluent. En effet, après chaque décharge, l'érosion de la matière et la création des cratères sur la surface des électrodes modifient la taille du gap.

L'érosion des électrodes est un phénomène intéressant car il permet de produire des nanoparticules ayant des caractéristiques reproductibles lorsque le procédé est bien maîtrisé, comme nous aurons l'occasion de l'observer. Comme nous l'avons vu, la synthèse de ces particules affecte la conductivité du milieu, mais la reproductibilité des décharges n'en dépend que relativement peu, surtout lorsque le volume du liquide est important. Nous verrons en particulier que le développement d'une onde de choc lors de l'amorçage d'un streamer conduit à « nettoyer » l'espace inter-électrodes de ses particules et laisser ainsi un milieu liquide dont les caractéristiques sont sensiblement constantes au fil des décharges qui se succèdent et permettent la formation de nouvelles particules. Nous allons donc nous

intéresser à présent à la formation de ces nanoparticules issues de l'érosion des électrodes par les décharges produites.

I.3. Etat de l'art sur la synthèse des nanoparticules et leurs applications

Cette troisième partie du chapitre présente un aperçu de l'élaboration de nanoparticules, qui s'avère être l'une des applications importantes des décharges produites dans les liquides. Les nanoparticules sont attrayantes pour de nombreuses applications et ont des propriétés « ajustables », notamment en fonction de leur taille. Les nanoparticules, dont on peut s'accorder sur le fait que leur dimension minimale caractéristique est inférieure à 100 nm [34], sont des matériaux dont au moins l'une des dimensions est à l'échelle nanométrique. Par conséquent, ils offrent un rapport surface / volume beaucoup plus grand que les matériaux massifs. En effet, 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 et permettent d'envisager de nouvelles applications [35]. Ainsi, il est possible d'obtenir des propriétés hybrides telles qu'une température de fusion inférieure à celle du matériau massif [36], des changements des propriétés thermophysiques [37] et des propriétés catalytiques [38]. Par exemple, la température de fusion de l'or massif est d'environ 1064°C et diminue considérablement avec la taille des nanoparticules d'Or pour des diamètres inférieurs à 10 nm [39]. De plus, l'or devient catalytique lorsque le diamètre des nanoparticules est inférieur à 2 nm [40]. Ces dernières années, des efforts considérables ont été consacrés à la conception et à la préparation contrôlable de différents types de particules nanocomposites de morphologies différentes en raison de leurs propriétés supérieures par rapport aux matériaux composites conventionnels et de leurs applications potentielles dans divers domaines, tels que l'optique, la catalyse, le magnétisme, les antibiotiques et les médicaments [41-42].

I.3.1 Applications des décharges dans un liquide

Dans les années 70, un grand nombre de travaux de recherche sur les décharges dans les liquides avait pour objectif de limiter l'apparition de décharges potentiellement destructrices à l'aide de dispositifs de coupure d'arc dans l'huile et dans les gaz rares

liquéfiés pour des applications liées aux transports essentiellement. Par la suite, ces décharges dans les liquides ont été beaucoup utilisées pour faire de l'électroérosion (technique qui permet d'enlever de la matière sur une pièce, en utilisant les décharges électriques) et usiner des métaux avec des résolutions de l'ordre du μm . Récemment, une nouvelle application de ces décharges en phase liquide a été envisagée, à savoir la synthèse de nanomatériaux utilisables dans plusieurs domaines comme l'énergie, la catalyse ou le biomédical.

1.3.1.1. Applications dans le domaine l'énergie

La recherche et le développement de cellules solaires utilisant des nanotechnologies sont en plein essor, l'objectif d'une production d'énergie alternative réduisant la dépendance mondiale sur les combustibles fossiles étant un enjeu sociétal des plus importants pour les années futures. Les nanostructures désormais classiques comme les nanotubes de carbone (NTC), les fullerènes et les boîtes quantiques sont utilisées pour rendre les cellules solaires plus légères, moins chères et plus efficaces [43]. Par exemple, la construction de cellules photovoltaïques avec des NTCs posé verticalement augmente considérablement la quantité de lumière pouvant être collectée. Les nanotechnologies ont également un impact sur l'augmentation de l'efficacité photovoltaïque grâce à l'utilisation de matériaux comme le séléniure de plomb. Ces matériaux ont des rendements de conversion plus élevés que le silicium. On peut aussi envisager la combinaison de plusieurs matériaux pour absorber des portions plus larges du spectre solaire, en associant par exemple silicium et pérovskites. Les propriétés structurelles d'une cellule photovoltaïque peuvent être modifiées grâce aux nanotechnologies pour améliorer les rendements de conversion. Yuhas et Yang [44] ont présenté un nouveau concept de cellule solaire combinant la géométrie idéale d'une cellule solaire à nanofils et le concept d'utilisation de composants photovoltaïques semi-conducteurs écologiques, peu coûteux et durables. Leur cellule solaire est constituée de nanofils d'oxyde de zinc de type n orientés verticalement, entourés d'un film construit à partir de nanoparticules d'oxyde cuivreux de type p. Les résultats ont montré que l'utilisation d'un réseau de nanofils alignés verticalement éliminait le problème de la diffusion des excitons par rapport à l'absorption de la lumière en permettant à la lumière d'être absorbée dans la direction verticale tout en extrayant des excitons dans la direction orthogonale.

Dans un autre domaine, Otanicar *et al.* [45] ont travaillé sur des capteurs solaires thermiques cette fois, à base de nanofluides contenant diverses nanoparticules comme des nanotubes de carbone, du graphite et de l'argent. Ils ont démontré des améliorations d'efficacité allant jusqu'à 5% lorsqu'ils utilisaient ce type de fluide caloporteur.

1.3.1.2. Applications catalytiques

De nombreuses nanoparticules, en particulier des nanoparticules métalliques, possèdent d'excellentes propriétés catalytiques. L'introduction de nanoparticules ayant des propriétés catalytiques dans les capteurs et biocapteurs électrochimiques peut diminuer les surtensions de nombreuses réactions électrochimiques importantes, et même assurer la réversibilité de certaines réactions d'oxydoréduction, irréversibles avec des électrodes ordinaires non modifiées. Bien que l'or ne soit pas un catalyseur en général, les nanoparticules d'or de taille inférieures à 2 nm peuvent présenter une excellente activité catalytique en raison de leur rapport surface / volume relativement élevé et de leurs propriétés à interface dominante. Par exemple, un nouveau microcapteur d'oxyde nitrique (NO) sensible, sélectif et stable a pu être développé sur ce principe. La surface d'une membrane en Nafion® ayant été modifiée par un nano-colloïde d'or. Comme cela a pu être déterminé par microscopie à force atomique (AFM), le diamètre des particules du colloïde est compris entre 7 et 14 nm. La détection de NO est basée sur sa décomposition sur les particules d'or à un potentiel anodique de 0,74 V par rapport à une électrode saturée au Calomel. Le microcapteur a montré une limite de détection basse, une sélectivité et une sensibilité élevées pour la détermination de NO. Le courant d'oxydation (mesuré par la technique ampérométrique à impulsions différentielles) évolue linéairement avec la concentration de NO allant de $1,0 \times 10^{-7}$ à $4,0 \times 10^{-5}$ mol / l et une limite de détection calculée de $5,0 \times 10^{-8}$ mol / l [46]. Yu *et al.* [47] ont réalisé la préparation de films comprenant un empilement dense de nanoparticules d'or en infiltrant du DMAP-AuNP dans des films multicouches de Polyelectrolyte (PE). La quantité de nanoparticules sur les substrats modifiés augmente régulièrement avec le nombre de couches de DMAP-AuNP déposées. La présence de nanoparticules d'or améliore considérablement la conductivité et la capacité de transfert des électrons du film. En outre, les propriétés électroniques et catalytiques des nanoparticules d'or peuvent être exploitées pour la détection électrochimique de NO. La sensibilité des films dépend de la quantité de nanoparticules d'or,

offrant ainsi un moyen alternatif d'ajuster leur activité électrocatalytique, qui peut être facilement contrôlée en modifiant le chargement d'Au_{NP}.

Ainsi, on constate que les nanoparticules d'or ont ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine de la catalyse. Les travaux de Haruta *et al.* [48] ont montré, à la fin des années 1980, la capacité des nanoparticules d'or à catalyser la réaction d'oxydation aérobie du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂), et ce même à température ambiante.

Les nanostructures métalliques avec des matrices ordonnées sont potentiellement utiles en raison de leur application efficace dans les domaines de la détection et de la catalyse. [49-50]. Pour la catalyse, les nanomatériaux disposent d'une grande surface active et ont fait l'objet de recherches. En général, un grand rapport surface sur volume, un excellent contact du réactif et un transfert de masse facile fourniront une activité catalytique exceptionnelle [51]. Dingsheng Wang *et al.* [52] ont confirmé la meilleure efficacité catalytique de nanocristaux bimétalliques Au@Co pour la réaction d'oxydation du CO par rapport aux particules pures d'au ou de Co, indiquant que l'incorporation d'hétéro-métaux magnétiques dans des nanoparticules d'au pourrait non seulement leur conférer un fort magnétisme, ce qui serait essentiel pour la récupération des métaux nobles par séparation magnétique après utilisation, mais aussi conserver des propriétés catalytiques souhaitables. Récemment, dans le but de contrôler la synthèse de nanoparticules par des décharges dans des liquides d'intérêt pour des applications catalytiques, Tourtit *et al.* [53] ont étudié la synthèse dans de l'eau déminéralisée de nanoparticules Sn et Ge pour contrôler les processus catalytiques dans les batteries lithium-ion (projet ANR franco-singapourien CEENEMA). Ils ont également découvert qu'il est possible de développer très facilement des nanomatériaux à deux dimensions avec des décharges dans l'azote liquide (nano-feuillets de PbO₂, de ZnO et Bi₂O₃).

1.3.1.3. Applications diverses

Les nanoparticules sont également connues pour leur utilisation dans de nombreuses applications physiques, biologiques et pharmaceutiques. Les nanoparticules d'argent sont utilisées comme agents antimicrobiens dans de nombreux lieux publics, tels que les gares ferroviaires et les ascenseurs en Chine, car leur action antimicrobienne est avérée. Il est

connu en effet que les ions argent et les composés à base d'argent sont hautement toxiques pour les micro-organismes [54,55].

Par ailleurs, les applications industrielles des nanoparticules magnétiques couvrent un large spectre d'applications telles que les joints magnétiques dans les moteurs, les encres magnétiques pour les chèques de banque, les supports d'enregistrement magnétiques et les applications biomédicales telles que les produits de contraste à résonance magnétique et les agents thérapeutiques dans le traitement du cancer [56,57]. Chaque application potentielle nécessite que les nanoparticules magnétiques aient des propriétés différentes. Par exemple, dans les applications de stockage de données, les particules doivent avoir un état magnétique commutable et stable pour représenter des bits d'information, état qui n'est pas affecté par les fluctuations de température.

1.3.2. Synthèses d'alliages

Le domaine des nano-alliages est apparu au XIX^{ème} 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 [58,59].

Récemment, ce domaine s'est étendu à l'étude des alliages d'autres métaux comme le nickel et les métaux nobles (par exemple, AuRe [60,61] ou CoPt [62]), en raison de leurs applications catalytiques.

1.3.2.1 Nanoparticules multi-métaux

Les nanoparticules d'alliage sont d'autres formes de nanoparticules bimétalliques [63,64]. Elles se composent de deux métaux (ou plus) susceptibles de former des phases de composition. Les nanoparticules d'alliage présentent généralement des propriétés distinctes de celles des nanoparticules monométalliques correspondantes. Diverses techniques ont été utilisées pour préparer des nanoparticules d'alliage [65,66]. Les nanoparticules d'alliage sont intéressantes : en contrôlant la composition, la phase cristalline et la morphologie des nanoparticules, on peut ainsi accéder à des propriétés uniques pour de nombreuses applications.

Les nanoparticules d'alliage ont été synthétisées de différentes manières, notamment par chimie humide [67], ablation laser [68], irradiation par rayonnement gamma [69], plasma induit par micro-ondes dans un liquide [70,71], et vaporisation laser et condensation contrôlée [72]. La décharge à arc submergé, procédé dans lequel les électrodes métalliques sont chauffées par la température élevée de l'arc, et les atomes métalliques sont vaporisés à partir de la surface, est une autre technique capable de synthétiser des nanoparticules d'alliage. Cette technique est rapide, simple, inoffensive et facilement adaptable à la production en masse de nanoparticules [66,73-74]. Des nanocomposites à base de fer de taille inférieure à 100 nm ont été synthétisés par décharge créée par impulsion de courant dans un fil [75]. Des nanoparticules de NiAl ont été synthétisées par le même procédé à partir de fils de Ni et Al torsadés [76]. Un procédé d'élaboration par plasma en solution a également été utilisé pour la synthèse de nanosphères de carbone [77,78]. Des nanoparticules d'oxyde de zinc et de zinc ont été synthétisées à l'aide d'un plasma micro-ondes dans un liquide [70], ainsi que des particules d'argent et de platine [71].

Alayoglu *et al.* ont synthétisé différents types des nanoparticules du système bimétalliques RuPt : nano-alliages, cœur-coquilles et mono-particules liées (dites bimétalliques), par des méthodes de réduction. Leur but était de tester l'effet catalytique de diverses configurations possibles du système (Pt, Ru) (**Fig. I.10**) [79].

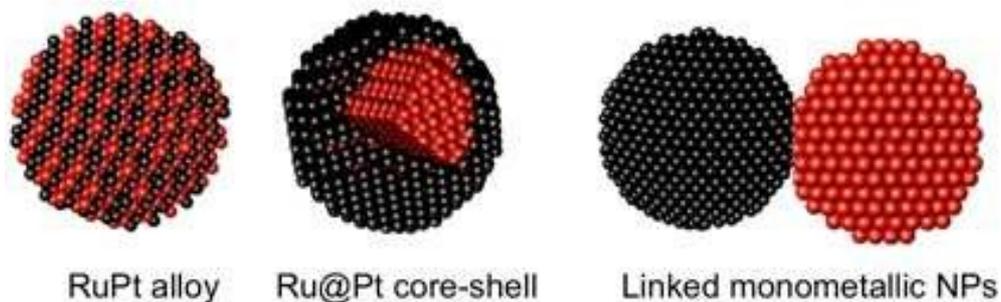


Fig. I.10 : Représentation graphique de différentes configurations de nanoparticules RuPt [79]

Récemment la production des nanoparticules de type 'Janus' a motivé de nombreux travaux. Le terme Janus est utilisé pour décrire les particules dont les surfaces des deux hémisphères présentent par exemple une réactivité différente. Les nanoparticules Janus ont été utilisées avec succès pour augmenter la compatibilité entre des phases incompatibles [80]. A. Perro *et al.*, ont proposé différentes techniques de modification de surface pour la

synthèse des nanoparticules Janus (**Fig. I.11**) [81]. Les chimistes utilisent notamment les techniques de masquage pour pouvoir traiter une demi-nanoparticule avant de pouvoir éliminer les masques et d'obtenir des nanoparticules qui présentent deux comportements distincts. Récemment, dans le but de synthétiser des nanoparticules sphériques, Panuthai *et al.* [82] ont étudié l'alliage cuivre-zinc. Ils ont utilisé des décharges d'arc submergées dans des liquides entre des électrodes en laiton avec différentes teneurs en cuivre (90Cu/10Zn et 65Cu/35Zn) dans trois liquides diélectriques différents (éthylène glycol, éthanol et eau déionisée). La distribution en taille des nanoparticules obtenues dépend du liquide diélectrique utilisé. Les plus petites nanoparticules d'une taille de 5 à 15 nm ont été obtenues en utilisant de l'éthylène glycol comme liquide diélectrique. En comparaison, l'eau déionisée a donné les plus grandes particules de 20-50 nm. Ces particules contenaient du Cu, du Cu–Zn et de l'oxyde de zinc sans oxyde de cuivre. L'alliage de cuivre est détecté mais aucune information n'est disponible sur la distribution des deux éléments : une structure cœur-Cu / coquille-Zn ne peut pas être exclue par exemple.

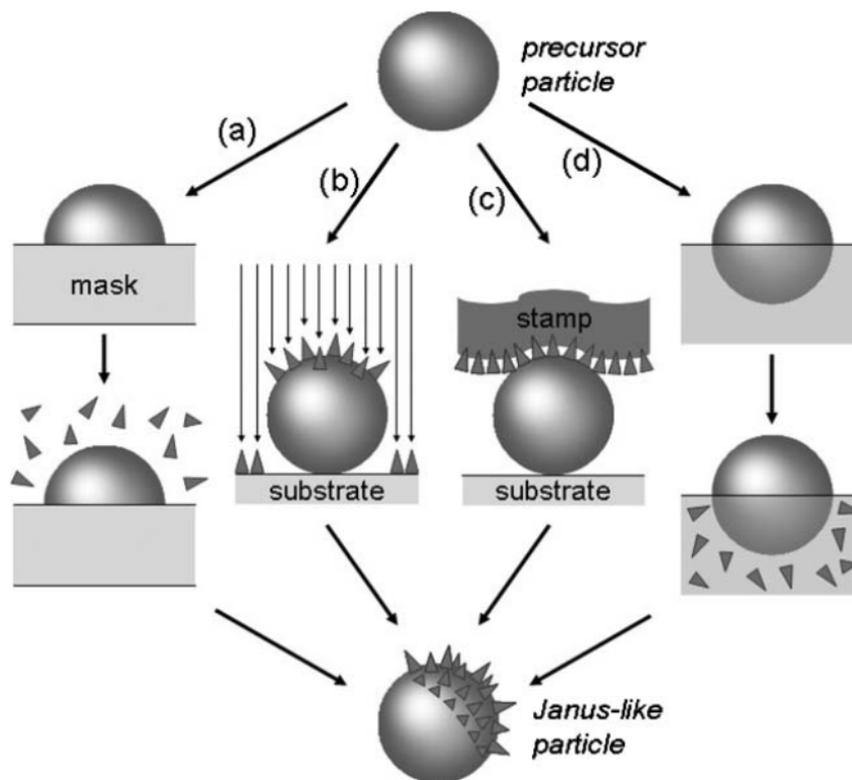


Fig. I.11 : Représentation schématique des quatre stratégies permettant de modifier de façon contrôlée la surface des particules : (a) techniques de masquage / démasquage, (b) techniques utilisant des flux ou des champs directionnels réactifs, (c) des techniques d'impression par microcontact et (d) des techniques basées sur des interfaces et des contacts partiels avec un milieu réactif [81].

1.3.2.2 Systèmes binaires de solubilité parfaite

Le nickel et le cobalt sont des métaux de la quatrième période des éléments de transition dont les propriétés physiques présentent une interaction atomique forte et presque identique. Par analogie avec les deux systèmes binaires Fe-Ni et Fe-Co, pour lesquels une preuve expérimentale de la formation de super-réseaux (pour les compositions Ni₃Fe et FeCo respectivement) a été donnée [83,84], le même phénomène dans le système binaire Ni-Co peut être attendu. En ce qui concerne la similitude des composants et la liaison atomique forte, il semble très probable que le changement de l'enthalpie libre sera faible dans la transition de la superstructure. Cette hypothèse explique le fait qu'il n'y avait aucune preuve expérimentale de transformation de la superstructure pendant une longue période, bien que les alliages nickel-cobalt aient été étudiés par diverses méthodes [85,86-87]. La première exception était la communication de Taylor [88] sur la dépendance anormale du paramètre d'espacement de réseau sur la composition proche de Ni₃Co, ce qui s'expliquait par la formation de superstructures sans aucune preuve directe. Au contraire, Collins et Wheeler [89] n'ont pas établi d'ordre à court ou long terme par diffusion des neutrons. Yao [90], cependant, a trouvé un changement convaincant de la vitesse d'oxydation dans l'alliage Ni₃Co qui, à son avis, était causé par la destruction du super-réseau.

Zhang *et al.* [91] ont synthétisé des nanoparticules bimétalliques de Co_{100-x}Ni_x (x= 0, 30, 50, et 70) par une méthode solvothermale qui montre des changements intéressants de formes, de grappes agrégées à des nano-anneaux ordonnées avec une concentration croissante en Ni. Les auteurs ont constaté que les nanoparticules de Co purs adoptent majoritairement une structure fcc et minoritairement une structure hcp. Lorsque 30% de Ni sont ajoutés, des nanoparticules alliées de Co-Ni se forment, présentant une distribution atomique non homogène. L'addition supplémentaire de Ni au-delà de 50%, pourrait considérablement améliorer la cristallinité et l'homogénéité des nanoparticules alliées, comme le suggère le fait que le degré de désordre est abaissé progressivement et que les pourcentages de nombre de coordination N_{Co-Co}/N_{Co-Ni} et N_{Ni-Ni}/N_{Ni-Co} se rapprochent progressivement de la stœchiométrie des nanoparticules.

I.4. Conclusion

Après une brève introduction sur les plasmas, nous avons présenté dans ce chapitre un survol des caractéristiques des décharges générées dans les liquides ainsi que leurs applications notamment dans le domaine de la synthèse de nanoparticules. Les phénomènes de génération de plasma dans les liquides (injection de charges, claquage...) et leurs modes de propagation ont été décrits et le classement des décharges selon leurs caractéristiques électriques, le liquide utilisé et la distance inter-électrodes a été présenté. Le reste du chapitre a été consacré à décrire l'état de l'art sur la synthèse des nanoparticules et leurs applications dans divers domaines tel que l'énergie, la catalyse et le biomédical. Le chapitre s'est terminé avec une présentation de la synthèse d'alliages et les défis à relever pour élaborer de tels matériaux.

I.5. Références

- [1] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, New Jersey: Wiley-Interscience (2005).
- [2] H. Raether, *Entwicklung der Elektronen in den Funkenkanal*, Zeitschrift für Physik, **112** (1939) 464 – 489.
- [3] M.J. Meek, *A theory of spark discharge*, Phys Rev, **57** (1940) 722-728.
- [4] I. Langmuir, *Oscillations In Ionized Gases*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **14** (1928) 627-637.
- [5] J. Gubkin, *Electrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung*, Annalen der Physik, **268** (1887) 114-115.
- [6] 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.
- [7] A. Nikuradse, *Ionisierung. Elektrizitätsleitung. In: Das flüssige Dielektrikum (Isolierende Flüssigkeiten)*, Berlin: Verlag Julius Springer, **84** (1934) 59-157.
- [8] N. Felici, *La conduction électrique dans les liquides diélectriques. Phénomène d'instabilité et de transport: mécanismes chimiques et hydrodynamiques*, Journal de Physique Colloques, **37** (C1) (1976) C1-117-C1-128.
- [9] K. MINERS, *Particles and Moisture Effect on Dielectric Strength of Transformer Oil Using VDE Electrodes*, IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, **PAS-101** (1982) 751-756.
- [10] Study to determine the potential use of silicone fluids in transformers (Étude pour déterminer l'utilisation potentielle de fluides silicone dans les transformateurs). Prepared by General Electric Co EPRI Report (USA) Ref. HCP/T.2115 nov. 1978 published févr. 1979, Contrat n°EX. 76.C.01.2115.

- [11] 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) 024003-024010.
- [12] J.A. McGeough, *Advanced Methods of Machining*, 1st ed. Chapman and Hall, (1988).
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] T. Scütte, *The influence of the molecular packing on electrical breakdown strength of liquids*, Proc. Nordic Insulation Symp., (Vaasa, Finland) (1994) 147-160.
- [16] 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.
- [17] W.G. Chadband, *Electrical breakdown-from liquid to amorphous solid*, J. Phys. D: Appl. Phys, **24** (1991) 56-64.
- [18] P.K. Weston, 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** (1991) 543-559.
- [19] 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.
- [20] J. Nieto-Salazar, O. Lesaint, A. Denat A and A. Robledo-Martinez, Proc. Int. Symp. on High Voltage Engineering (Delft, The Netherlands) (2003) 1.
- [21] M.S. Naidu and V. Kamaraju, *High Voltage Engineering*, (New Delhi: Tata McGraw-Hill) (2009) 75.
- [22] 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) 49-59.

- [23] 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.
- [24] K. R. Virwani, A. P. Malshe and K. P. Rajurkar, *Understanding Sub-20 nm Breakdown Behavior of Liquid Dielectrics*, Phys. Rev. Lett., **99** (2007) 017601-4.
- [25] R. E. Hebner, *Measurement of electrical breakdown in liquids*, The Liquid State and Its Electrical Properties, **193** (1987) 519–537.
- [26] V. Y. Ushakov, V.F. Klimkin and S. M. Korobeynikov, *Impulse Breakdown of liquids*, Science & Business Media (2007).
- [27] O. Lesaint, *Prebreakdown phenomena in liquids: propagation ‘modes’ and basic physical properties*, J. Phys. D: Appl. Phys., **49** (2016) 144001-144023.
- [28] T.V. Top, G. Massala and O. Lesaint, *Streamer propagation in mineral oil in semi-uniform geometry*, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., **9** (2002) 76–83.
- [29] O. Lesaint, and G. Massala, *Positive streamer propagation in large oil gaps. Experimental characterization of propagation modes*, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., **5** (1998) 360–370.
- [30] 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) 234007-234035.
- [31] F. M. O'Sullivan, *A Model for the Initiation and Propagation of Electrical Streamers in Transformer Oil and Transformer Oil Based Nanofluids*, Thèse (2007).
- [32] A. Hamdan, *Microdécharges dans l'heptane liquide: caractérisation et applications au traitement local des matériaux et à la synthèse de nanomatériaux*, Thèse (2013).
- [33] 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** (2013) 991–1000.
- [34] 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*, ed. by A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing, Bristol, UK (1996) 13-54.
- [35] 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.

- [36] A. N. Goldstein, C. M. Echer and A. P. Alivisatos, *Melting in semiconductor nanocrystals*, Science, **256** (1992) 1425-1427.
- [37] 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.
- [38] 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*, Zeitschrift für Physik D Atoms, **26** (1993) 46-50.
- [39] P. R. Couchman and W. A. Jesser, *Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals*, Nature, **269** (1977) 481-483.
- [40] 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** (2007) 14-18.
- [41] Y. Wu, Y. Zhang, J. Xu, M. Chen, L. Wu, *One-step preparation of PS/TiO₂ nanocomposite particles via miniemulsion polymerization*, J. Colloid Interface Sci., **343** (2010) 18–24.
- [42] X. J. Zhao, R. P. Bagwe, W. H. Tan, *Development of Organic-Dye-Doped Silica Nanoparticles in a Reverse Microemulsion*, Adv. Mater. **16** (2004) 173–176.
- [43] S. Sequeira, *Applications of Nanotechnology in Renewable Energy Sources Exploitation*, Manipal Technologies Limited, (2015).
- [44] B. Yuhas, P. Yang, *Nanowire-based all-oxide solar cells*, J. Am. Chem. Soc., **131** (2009) 3756-3761.
- [45] T. Otanicar, P. Phelan, R. Prasher, G. Rosengarten, R. Taylor, *Nanofluid-based direct absorption solar collector*, J Renewable Sustainable Energy, **2** (2010) 1–13.
- [46] M. Zhu, M. Liu, G. Shi, F. Xu, X. Ye, J. Chen, L. Jin, J. Jin, *Novel nitric oxide microsensor and its application to the study of smooth muscle cells*, Anal. Chim. Acta, **455** (2002) 199-206.
- [47] A. M. Yu, Z. J. Liang, J. H. Cho, F. Caruso, *Nanostructured Electrochemical Sensor Based on Dense Gold Nanoparticle Films*, Nano Lett., **3** (2003) 1203-1207.
- [48] H. Masatake, K. Tetsuhiko, S. Hiroshi and Y. Nobumasa, *Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C*, Chem. Lett., **16** (1987) 405-408.

- [49] A. Dangwal, C. S. Panday, G. Müller, S. Karim, T.W. Cornelius, C. Trautmann, *Field emission properties of electrochemically deposited gold nanowires*, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 101-108.
- [50] H. Duan, Y. F. Zeng, X. Yao, P. Y. Xing, J. Liu, Y. L. Zhao, *Tuning synergistic Effect of Au-Pd bimetallic nanocatalyst for aerobic oxidative carbonylation of amines*, *Chem. Mater.*, **29** (2017) 3671-3677.
- [51] B. Wang, H. Wu, L. Yu, R. Xu, T.T. Lim, X.W. Lou, *Template-free formation of uniform urchin-like α -FeOOH hollow spheres with superior capability for water treatment*, *Adv. Mater.*, **24** (2012) 1111-1116.
- [52] D. Wang, Y. Li, *Bimetallic Nanocrystals: Liquid-Phase Synthesis and Catalytic Applications*, *Adv. Mater.*, **23** (2011) 1044-106.
- [53] Y. Tourtit, H. Kabarra, T. Belmonte, *Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'oxyde d'étain et de germanium*, Rapport de master (2016) Nancy.
- [54] R. M. Slawson, J. T. Trevors, H. Lee, *Silver accumulation and resistance in Pseudomonas stutzeri*, *Arch. Microbiol.*, **158** (1992) 398-404.
- [55] G. J. Zhao, S. E. Stevens, *Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of Escherichia coli to the silver ion*, *Biometals*, **11** (1998) 27-32.
- [56] B. M. Berkovsky, V. F. Medvedev and M. S. Krovov, *Magnetic Fluids*, Engineering Applications (Oxford University Press), (1993) 171-213.
- [57] I. Hilger, W. Andra, R. Bahring, A. Daum, R. Hergt and W. A. Kaiser, *Evaluation of Temperature Increase with Different Amounts of Magnetite in Liver Tissue Samples*, *Invest. Radiol.*, **32** (1997) 705-712.
- [58] M. Faraday, *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **147** (1857) 145-181.
- [59] J. Wilcoxon, *Optical Absorption Properties of Dispersed Gold and Silver Alloy Nanoparticles*, *J. Phys. Chem.*, **113** (2009) 2647-2656.
- [60] Z. Jiang, J. Zhang, G. Wen, A. Liang, Q. Liu, C. Kang X. He, *Aptamer-modified AuRe nanoalloy probe for trace Hg²⁺ using resonance scattering as detection technique*, *Chin. J. Chem.*, **28** (2010) 1159-1164.

- [61] 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.
- [62] A. Demotriere, R. Losno, C. Petit, J.-P. Quisefit, *Composition study of CoPt bimetallic nanocrystals of 2 nm*, *Anal. Bioanal. Chem.*, **397** (2010) 1485-1491.
- [63] G. Schmid, H. West, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, and C. Grenthe, *Catalytic Properties of Layered Gold-Palladium Colloids*, *Chem. Eur. J.*, **2** (1996) 1099-1103.
- [64] 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*, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 113402-113406.
- [65] A. Kamyshny, J. Steinke, and S. Magdassi, *Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics*, *Open Appl. Phys. J.*, **4** (2011) 19-36.
- [66] M. Z. Kassae, E. Motamedi, M. Majdi, A. Cheshmehkani, S. Soleimani- Amiri, and F. Buazar, *Media effects on nanobrass arc fabrications*, *J. Alloys Compd.*, **453** (2008) 229-232.
- [67] C. S. Ah, S. D. Hong, and D.-J. Jang, *Preparation of Au_{core}Ag_{shell} Nanorods and Characterization of Their Surface Plasmon Resonances*, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 7871-7873.
- [68] C. C. Koch and Y. S. Cho, *Nanocrystals by high energy ball milling*, *Nanostruct. Mater.*, **1** (1992) 207-212.
- [69] F. Wang, H. Z. Gu, and Z. C. Zhang, *Preparation of cobalt nanocrystals in the homogenous solution with the presence of a static magnetic field*, *Mater. Res. Bull.*, **38** (2003) 347-351.
- [70] Y. Hattori, S. Mukasa, H. Toyota, T. Inoue, and S. Nomura, *Synthesis of zinc and zinc oxide nanoparticles from zinc electrode using plasma in liquid*, *Mater. Lett.*, **65** (2011) 188-190.
- [71] S. Sato, K. Mori, O. Ariyada, H. Atsushi, and T. Yonezawa, *Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid*, *Surf. Coatings Technol.*, **206** (2011) 955-958.

- [72] Y. B. Pithawalla, M. S. El-Shall, and S. Deevi, *Laser based synthesis of intermetallic Cu–Zn nanoparticles and filaments*, *Scr. Mater.*, **48** (2003) 671-676.
- [73] D. C. Tien, L. C. Chen, N. V. Thai, and S. Ashraf, *Study of Ag and Au nanoparticles synthesized by arc discharge in deionized water*, *Journal of Nanomaterial* **10** (2010) 110-119.
- [74] F. Buazar, A. Cheshmehkani, and M. Z. Kassaei, *Nanosteel synthesis via arc discharge: media and current effects*, *J. Iran. Chem. Soc.*, **9** (2012) 151-156.
- [75] L. F. He, J. Shirahata, H. Suematsu, T. Nakayama, T. Suzuki, W. Jiang, and K. Niihara, *Synthesis of BN nanosheet/nanotube-Fe nanocomposites by pulsed wire discharge and high-temperature annealing*, *Mater. Lett.*, **117** (2014) 120-123.
- [76] S. Ishihara, T. Koishi, T. Orihara, H. Suematsu, T. Nakayama, T. Suzuki, and K. Niihara, *Synthesis of intermetallic NiAl compound nanoparticles by pulsed wire discharge of twisted Ni and Al wires*, *Intermetallics*, **23** (2012) 134-142.
- [77] J. Kang, O. L. Li, and N. Saito, *Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process*, *Carbon*, **60** (2013) 292-298.
- [78] H. Kajiura, H. Huang, S. Tsutsui, Y. Murakami, and M. Miyakoshi, *High-purity fibrous carbon deposit on the anode surface in hydrogen DC arc-discharge*, *Carbon* **40** (2002) 2423-2428.
- [79] 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) 333-338.
- [80] M. Lattuada, T. A. Hatton, *Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles*, *Nano Today*, **6** (2011) 286-308.
- [81] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami and E. Duguet, *Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles*, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 3745-3760.
- [82] N. Panuthai, R. Savanglaa, P. Praserttham, and S. Kheawhom, *Characterization of copper–zinc nanoparticles synthesized via submerged arc discharge with successive reduction process*, *Jap. J. Appl. Phys.*, **53** (2014) 05HA11.
- [83] O. Kallbach, *Arkiv Mat. Astron. Fys.* **B34** (1947) No 17.

- [84] W. C. Ellis, S. Greiner, *Equilibrium Relations The Solid State of The Iron-Cobalt System*, Trans. ASM, **29** (1941)415-434.
- [85] H. Masumoto, Sci. Rep. Tohoku Univ. **16** (1927) 321.
- [86] H. Masumoto, S. Nara, Sci. Rep. Tohoku Univ. **16** (1927) 333.
- [87] H. Masumoto, Sci. Rep. Tohoku Univ. **18** (1929) 195.
- [88] A. Taylor, *Lattice Parameter of Binary Nickel-Cobalt Alloys*, J. Inst. Metals **77** (1950) 585-594.
- [89] M. F. Collins, D. A. Wheeler, *Magnetic Moments and the Degree of Order in Cobalt-Nickel Alloys*, Proc. Phys. Soc., **82** (1963) 633.
- [90] Y'. L. Yao, *Detection of Order in Ni₃Co*, J. Chem. Phys. **33** (1960) 741.
- [91] H. Zhang, T. Yao, Z. Sun, Y. Li, Q. Liu, F. Hu, Z. Pan, B. He, Z. Xie, and S. Wei, *Structural Study on Co-Ni Bimetallic Nanoparticles by X-ray Spectroscopy*, Phys. Chem. C, **114** (2010) 13596–13600.

Chapitre II : Méthode expérimentale et techniques de caractérisation.

Pour étudier le comportement des décharges électriques produites dans l'azote liquide entre deux électrodes en géométrie pointe-pointe dans le but de synthétiser des nanoparticules, nous avons utilisé un dispositif expérimental et des méthodes de caractérisation que nous décrivons en détail dans cette partie.

II.1. Dispositif expérimental

La synthèse de nanoparticules (NPs) par décharges 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], la mise en œuvre de ce dispositif est simple, ne nécessitant ni groupe de pompage ni laser coûteux. De plus, les risques liés à la production et à la diffusion dans l'air ambiant des NPs sont négligeables du fait que la synthèse s'opère en phase liquide.

En pratique, il est possible d'utiliser une source électrique basse tension, peu coûteuse. Il faut dans ce cas mettre les électrodes en contact pour que la décharge s'amorce lors de la rupture du contact. Le phénomène est alors peu reproductible et son caractère stochastique, lié à la phase d'amorçage de la décharge, ne permet pas de l'étudier facilement. Nous avons donc choisi de travailler sur une configuration moins intéressante industriellement, mais plus adaptée à l'étude scientifique de ce procédé. L'idée était donc de permettre une reproductibilité suffisamment élevée pour mettre en place des diagnostics fonctionnant en détection synchrone. Pour cela, nous avons utilisé une source de haute tension impulsionnelle.

Brièvement, la haute tension est délivrée par un générateur continu (Technix SR15-R-1200), de tension maximale 15 kV, lui-même alimenté un commutateur rapide à état solide (Behlke HTS 301-03-GSM).

Le commutateur est piloté par un générateur de signaux (Keysight 33600A) qui permet de délivrer une impulsion haute tension au lieu d'une tension continue. Sur une électrode donnée, on peut ainsi varier la fréquence, l'amplitude et la largeur de l'impulsion haute tension, la seconde électrode étant reliée à la masse.

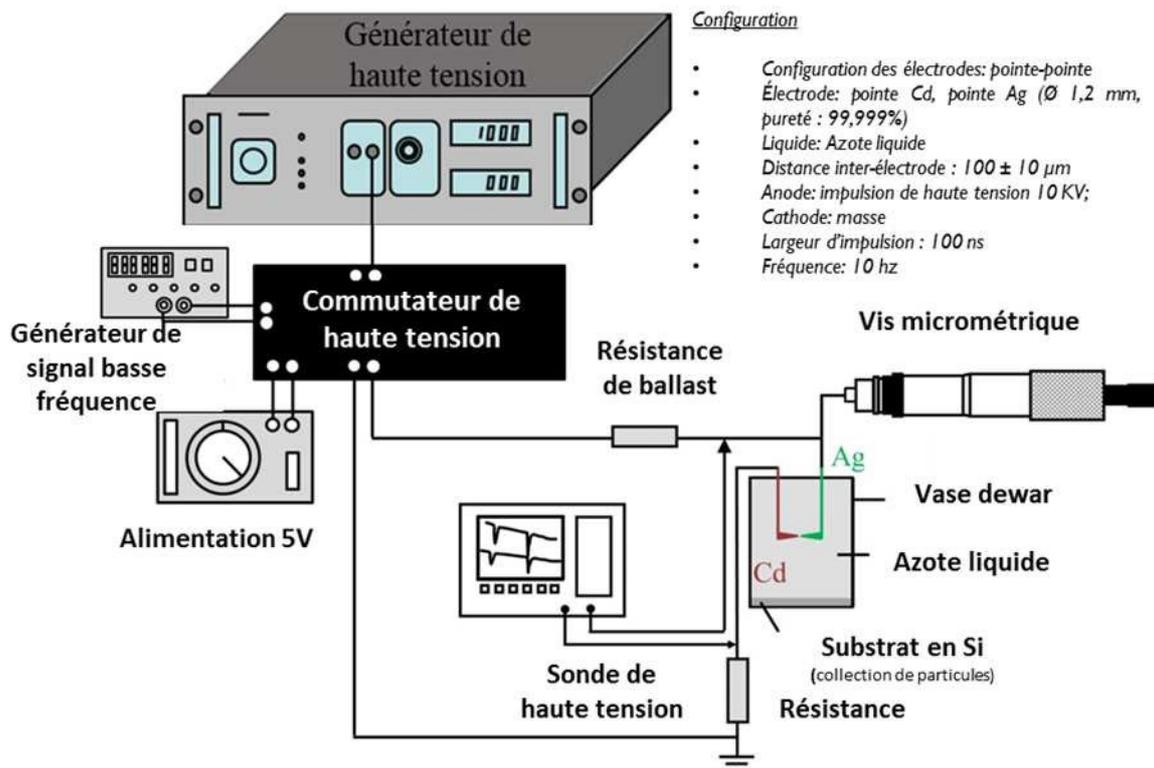


Fig. II.1 : Dispositif expérimental utilisé dans le cas de la synthèse de nanoparticules de type Cd-Ag.

Les deux électrodes sont immergées dans un Vase Dewar de 100 ml rempli par un liquide diélectrique qui, pour toute notre étude, sera de l'azote liquide. Les décharges dans les liquides diélectriques semblent être une voie prometteuse pour produire des nanoparticules car cela permet d'assurer la sécurité des utilisateurs, les particules restant confinées dans le liquide. Les liquides diélectriques sont des milieux de conductivité quasi-nulle mais qui, lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique, peuvent être polarisés. Ils sont caractérisés par leur rigidité électrique qui définit le champ électrique minimal qu'ils peuvent supporter avant qu'ils ne claquent et que des arcs électriques se produisent.

Le liquide diélectrique utilisé dans cette étude est l'azote liquide, un liquide cryogénique de faible coût et très facile à manipuler. Le choix de ce liquide résulte de ce que

l'azote est un liquide non réactif qui offre la possibilité de conserver la nature métallique des nanoparticules synthétisées à partir des électrodes contrairement aux autres liquides diélectriques comme l'heptane ou le benzène qui se dissocient lors de la décharge et donnent des nanoparticules carbonées dans la solution. L'eau déionisée, de son côté, conduit à l'oxydation des particules produites.

Durant les expériences, des Vase du type Dewar sont utilisés pour limiter l'évaporation et l'ébullition du liquide (température d'ébullition de 77 K.)

II.2. Alimentation haute tension

La haute tension est délivrée par un générateur de tension continue de la marque TECHNIX (modèle SR15-R-1200) dont la tension maximale est de 15 KV. Ce générateur alimente un commutateur de la marque BEHLKE (modèle HTS-301-03-GMS) qui peut supporter un courant maximal de 2x30 A sous une tension maximale de 2x30 kV. La partie commande est assurée par un générateur de signaux (Thurbly Thandar Instruments (40 MHz) TGA 1242) qui délivre une impulsion d'une centaine de nanosecondes au mieux (sans résistance de ballast). 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 utilisée augmente [8]. L'énergie injectée varie avec le changement de la valeur de cette résistance, ce qui permet d'étudier l'influence de l'énergie injectée sur les propriétés de la décharge et les nanoparticules synthétisées. Nous avons travaillé sans résistance de ballast dans la plupart des cas dans le but d'obtenir des décharges à front de montée suffisamment rapide (au mieux de 2 ns) pour que le claquage soit sensiblement reproductible : nous obtenons ainsi le meilleur contrôle possible de la phase d'amorçage de la décharge. Cela était nécessaire notamment pour caractériser nos décharges par spectroscopie d'émission optique résolue en temps.

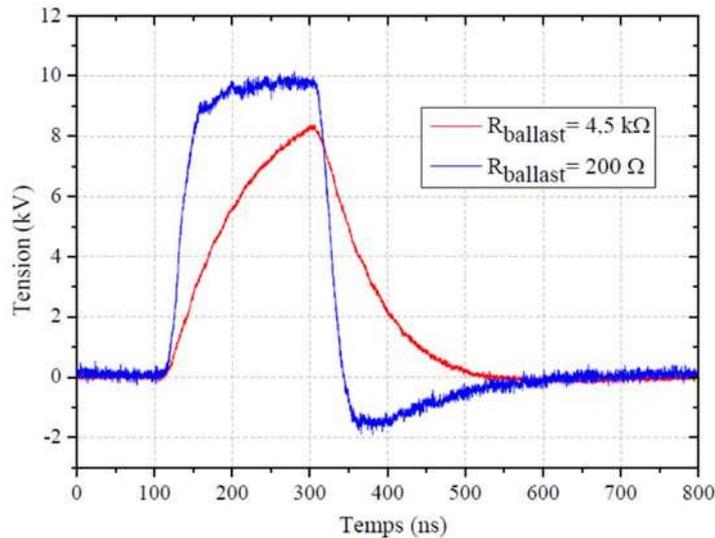


Fig. II.2 : Effet de la résistance de ballast sur la forme de l'impulsion de haute tension.

II.3. Mesures électriques

Des mesures électriques sont effectuées en utilisant une sonde haute tension (**Fig. II.3**) et une sonde de courant (**Fig. II.4**). Dans le but de visualiser et d'enregistrer les mesures effectuées au cours des expériences, les sondes sont reliées à un oscilloscope de type LeCroy 104MXs-B de fréquence d'acquisition de 10 GSa/s pour une bande passante de 1 GHz.

La sonde de haute tension est de type Agilent N2771A 15 kV. Elle a un facteur d'atténuation de 1000 et une bande passante de 50 MHz. La résistance et la capacité d'entrée sont de 1 GΩ et 6-20 pF, respectivement. Cette sonde a pour rôle de mesurer la tension appliquée entre l'électrode et la masse, au cours de temps.

La sonde de courant est de type Agilent 1147A. Son facteur d'atténuation vaut 100 et sa bande passante est de 250 MHz. La résistance et la capacité d'entrée sont de 66,7 MΩ et 3 pF, respectivement. Le rôle de cette sonde est de mesurer le courant traversant la décharge au cours du temps.

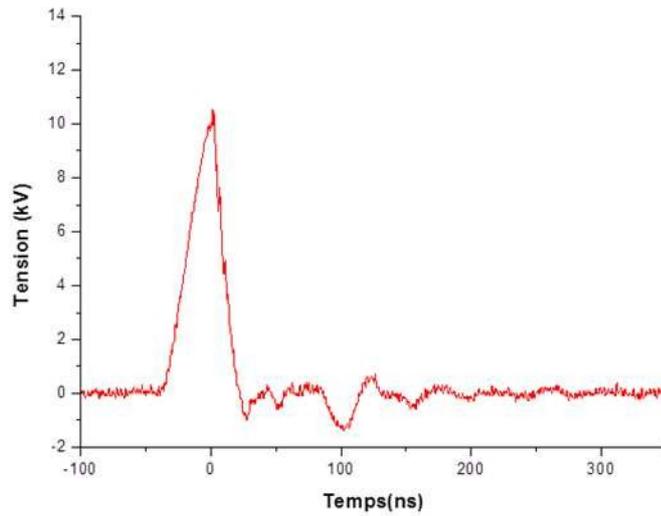


Fig. II.3 : Evolution temporelle de la tension enregistrée pour une largeur d'impulsion de 100 ns.

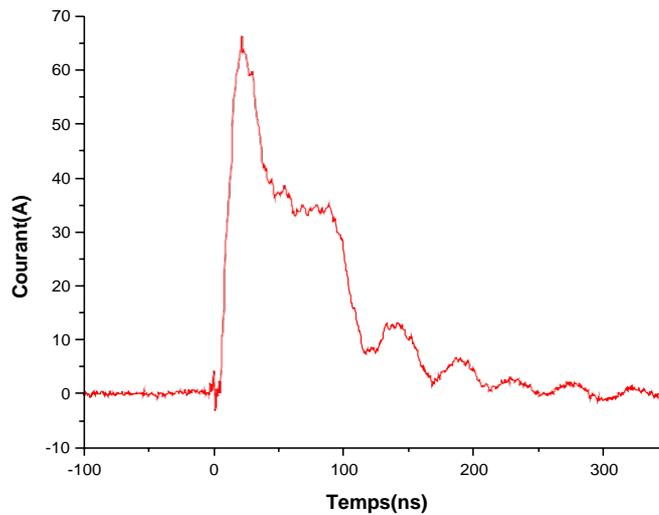


Fig. II.4 : Evolution temporelle du courant enregistré pour une largeur d'impulsion de 100 ns.

II.4. Electrodes

Toutes les synthèses sont effectuées avec des électrodes de configuration pointe-pointe. Les électrodes utilisées sont des fils de métaux purs à au moins 99,95% (Cd, Ag, Cu,

Zn, Co, Ni, Pb, Bi, Ti, W, In, Sn) ou des alliages ($\text{Cu}_{63}\text{Zn}_{37}$, $\text{Cu}_{28}\text{Ag}_{72}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$) de 1 ou 2 mm de diamètre fournis par la société GoodFellow.

La pointe de l'électrode est polie mécaniquement pour atteindre un rayon de courbure de 100 μm et pour disposer d'un état initial sensiblement constant. Après plusieurs dizaines de décharges, l'érosion de la pointe conduit à un changement d'aspect, le rayon de courbure augmentant progressivement. Nous n'avons donc pas choisi de travailler avec des pointes extrêmement fines pourtant plus adaptées à des claquages plus reproductibles. Les mesures par spectroscopie nécessitant de faire des moyennes temporelles qui requièrent des milliers de décharges, il était donc inutile de travailler avec des pointes ultrafines.

Par ailleurs, le vieillissement du bain dû à l'accumulation de nanoparticules au cours du temps de traitement est assez peu sensible sur des durées de quelques heures. On suppose aujourd'hui que cela est dû au fait que les nanoparticules sont repoussées au début de chaque décharge en dehors de l'espace inter-électrodes par l'onde de choc qui est émise à l'amorçage. Cette supposition résulte notamment du fait que si l'on crée des décharges entre deux électrodes de zinc dans un bain contenant des nanoparticules de cuivre produites aux cours de décharges précédentes entre deux électrodes de cuivre, aucune transition du cuivre n'est alors présente dans les spectres d'émission de la décharge qui contiennent dans ce cas exclusivement du zinc. Tout se passe comme si le cuivre ne parvenait jamais (en tout cas dans une limite de 2 h) à pénétrer dans l'espace inter-électrodes.

II.5. Caractérisation des matériaux

Les techniques de caractérisation utilisées pour caractériser les nanoparticules synthétisées sont décrites dans cette partie.

Elles permettent de déterminer la morphologie, la structure, la composition chimique, la taille et la distribution de taille des particules.

II.5.1. Microscopies électroniques à balayage

Les microscopes électroniques sont des techniques de caractérisation très utiles pour bien connaître les matériaux, quels qu'en soient les domaines d'application et qui permettent donc de fournir des informations sur la composition et la structure des particules

synthétisées qui sont collectées par sédimentation sur le substrat de silicium placé au fond du Vase Dewar lorsque les liquides diélectriques s'évaporent.

Pour des particules générées avec une taille supérieure à quelques dizaines de nanomètres, le microscope électronique à balayage (MEB) du type Philips XL30S est utilisé pour étudier leurs morphologies. Ce microscope fonctionne sous une haute tension réglable de 0,2 à 30 kV. Le grossissement peut atteindre 200 000 fois, soit une résolution de quelques nanomètres au mieux. Un système de lentilles électromagnétiques permet de focaliser les électrons accélérés sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Le MEB est équipé de trois détecteurs appropriés : un détecteur d'électrons secondaires pour des différentes images contrastées en fonction de la topographie de surface observée, un détecteur d'électrons rétrodiffusés pour des images contrastées suivant la composition chimique de l'échantillon et un détecteur pour des images haute résolution d'échelle nanométrique. Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique à l'aide d'un spectromètre EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

II.5.2. Microscopies électroniques en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique très utile et puissante qui sert à caractériser les nanoparticules de nos échantillons. C'est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons, extrait d'un filament chauffé et accéléré par une haute tension (50 à 300 kV), est transmis à travers un échantillon très mince (typiquement entre quelques dizaines et centaines de nanomètres).

Nous disposons de deux microscopes électroniques à transmission : l'un du type Philips CM200 et l'autre du type JEOL ARM200F. Les deux sont utilisés pour l'étude de la structure cristalline et pour la détermination de la composition chimique des nanoparticules synthétisées.

Le MET CM200 permet d'avoir des images de l'objet avec des grossissements de 50x à 750 000x. Il est équipé de deux caméras CCD rapides à haute résolution et une taille de sonde minimale de 2 nm, sa résolution par point atteint 0,27 nm au mieux en mode image. Le CM200 est également équipé d'un spectromètre de dispersion en énergie des photons-X (EDX). Il exploite l'émission des rayons X caractéristiques émis suite à la désexcitation des

atomes ionisés par le faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques. 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.

Le microscope JEOL ARM 200F cold FEG (TEM/STEM) est encore plus performant du fait qu'il est corrigé en sonde (**Fig. II.5**). Il peut être utilisé en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscope). Ce MET permet de réaliser des images en haute résolution dans les 2 modes TEM et STEM. Ce mode permet de balayer la surface des NPs avec une sonde de l'ordre du dixième de nanomètre. La résolution en TEM point par point est 0,19 nm et en ligne de 0,10 nm. La résolution en STEM est de 0,08 nm à 200 kV. Le module STEM est équipé d'un détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field) sensible au contraste chimique et d'un détecteur ABF (Annular Bright Field), sensible aux éléments légers. Il est aussi équipé par deux spectromètres de type EDX et EELS (perte d'énergie des électrons transmis) et d'un filtre en énergie permettant de réaliser de l'imagerie filtrée en énergie (EFTEM).



Fig. II.5 : Vue générale du microscope en transmission à haute résolution JEOL ARM200F.

II.6. Caractérisation optique

Des phénomènes lumineux sont générés durant les décharges électriques et sont produits par la désexcitation radiative d'espèces excitées formées lors de la collision entre les électrons et les molécules ou les atomes.

La spectroscopie d'émission optique résolue en temps est un outil de diagnostic essentiel pour la caractérisation du rayonnement émis par la décharge. Pour cela, des spectres ont été enregistrés par un monochromateur de type Jobin-Yvon TRIAX 550 (voir **Fig. II.6**) [9] équipé d'un réseau de 100 traits.mm⁻¹ pour les spectres globaux dans le domaine visible (250-900 nm). Une fibre optique multibrin transporte la lumière émise par la décharge jusqu'à l'entrée du monochromateur. Le détecteur iCCD (intensified Charge Coupled Device) est utilisé pour collecter la lumière diffractée par le réseau, permettant l'analyse de signaux lumineux de faible intensité. Il permet de plus la réalisation de mesures résolues dans le temps lorsque l'acquisition de spectres est synchronisée avec la génération du plasma. Dans ce cas, pour chaque pas de temps (50 ns typiquement), la mesure est moyennée sur plus de 50 spectres enregistrés avec un temps d'exposition de 50 ns. Bien que l'amorçage d'une décharge dans un liquide diélectrique soit connu comme étant stochastique, l'utilisation du commutateur nanoseconde assure un niveau satisfaisant de reproductibilité car le claquage se produit nécessairement dans un laps de temps inférieur typiquement à 20-25 ns[10].

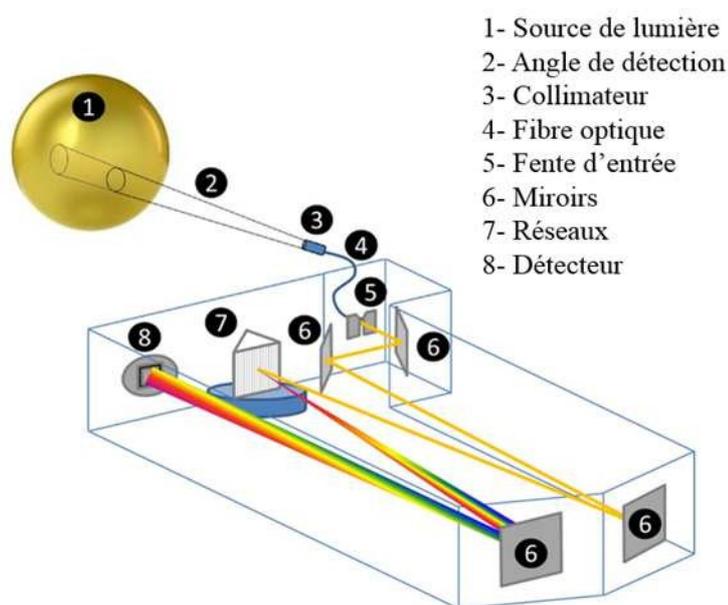


Fig. II.6 : Différentes parties constituant le monochromateur (Jobin-Yvon TRIAX 550) [9].

La spectroscopie d'émission optique est une méthode indispensable pour la caractérisation des décharges électriques, même dans les milieux denses, plus complexes à analyser comme nous le verrons ultérieurement. Le vieillissement du bain, dû à la synthèse des particules ne semble pas rédhibitoire comme nous l'avons déjà décrit, pour déterminer l'évolution temporelle d'une transition donnée, en tout cas dans la limite typique de deux heures de traitement. Néanmoins, le rôle de ces nanoparticules n'est pas totalement neutre. Ainsi, une série de décharge entre des électrodes de zinc à partir d'une solution initialement « propre », ne conduit pas aux mêmes spectres qu'une série identique de décharges entre des électrodes de zinc plongées dans une solution où un millier de décharges entre des électrodes de cuivre ont déjà été réalisées. Dans les deux cas, on ne détecte pas de transitions de cuivre, mais dans le deuxième cas, les fonds continus sont plus faibles (milieu optiquement plus mince) et des transitions de N^+ (système N II) sont observées. Ces résultats ont été discutés dans une publication récente [11]. L'interprétation fournie est que les transitions optiquement minces peuvent seules sortir, ce qui conduirait à n'avoir que des états radiatifs de N^+ , les états excités de N et de N_2 étant certainement optiquement épais en raison des densités élevées des états des niveaux inférieurs de ces transitions.

Ces observations traduisent donc le fait que la présence de particules dans le liquide n'est pas neutre mais contribue d'une manière encore peu claire mais effective à modifier les propriétés de l'espace inter-électrodes.

Nous choisirons tout de même de négliger l'effet dû au vieillissement du bain dans le présent travail en raison du manque d'information disponible actuellement sur ce sujet.

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 [12].

II.7. Protocole expérimental

La présence d'impuretés dans le liquide peut fortement affecter les conditions du claquage. Le processus est stochastique et son contrôle délicat, ce qui rend les conditions

nécessaires à un claquage reproductible très difficiles. Néanmoins, la phase de claquage ne représente qu'une fraction très faible du processus de décharge : il faut moins d'une vingtaine de nanosecondes pour mettre le liquide sous contrainte et injecter les charges, quand le claquage ne prend qu'une fraction de nanoseconde, que le streamer met environ deux nanosecondes pour traverser l'espace inter-électrodes de 100 μm dans nos conditions et que la décharge dure plusieurs centaines de nanosecondes. La synthèse de nanoparticules par décharge dans le liquide ne dépend donc que peu de la phase de claquage. Cette étape est néanmoins importante car l'on sait que dès le démarrage, les deux électrodes présentes dans le liquide s'érodent par un mécanisme qui reste à clarifier et qui est distinct de celui de fusion des électrodes qui nécessite environ une centaine de nanosecondes après l'amorçage pour s'établir (cas d'un matériau à point de fusion proche de 1000 K).

En effet, nous verrons que ce processus encore mal connu (la littérature évoque néanmoins l'explosion d'aspérités (protrusion en anglais) sous l'effet de densité de courant élevées) permet de produire des vapeurs de deux métaux à points de fusion très différents dès le démarrage de la décharge.

Par conséquent, l'utilisation d'électrodes polies mécaniquement avec des rayons de courbure de 100 μm sont susceptibles de disposer d'aspérités de l'ordre du micromètre (poli miroir).

II.7.1. Préparation des électrodes

Les électrodes utilisées durant les synthèses sont des fils de diamètre 2mm. Les pointes métalliques sont polies par érosion mécanique. Des papiers abrasifs à base de SiC sont utilisés, afin d'obtenir une pointe de rayon de courbure de l'ordre de 100 μm . Pour éliminer les résidus de l'abrasion, on rince les électrodes à l'éthanol (ou bien l'acétone). Ensuite, les électrodes sont fixées sur les porte-électrodes du système de déplacement à vis micrométriques qui permet de régler la distance inter-électrodes en continu durant la synthèse.

II.7.2. Préparation de l'enceinte utilisée

L'azote liquide est le liquide diélectrique que l'on utilise dans toutes les expériences. Sa température est de 77 K, si bien que toutes les impuretés, sauf l'hydrogène et l'hélium y sont condensées. Pour éviter sa vaporisation rapide, on utilise un Vase Dewar comme enceinte

dans laquelle on réalise les décharges. Le nettoyage des parois de cette enceinte est important pour assurer l'élimination des nanoparticules qui peuvent y être accrochées. Pour cela, le Dewar est rincé à l'éthanol plusieurs fois avant chaque synthèse et est ensuite séché. Un substrat en silicium ou en aluminium (également nettoyé à l'éthanol) est déposé au fond du récipient, et des grilles avec film de carbone de MET (soit en cuivre soit en nickel) sont directement déposées sur le substrat. Ensuite, le Vase Dewar est rempli avec de l'azote liquide. Lorsque la surface du liquide est calme (arrêt de l'ébullition) le procédé de synthèse peut être démarré.

II.7.3. Synthèse

Les deux électrodes sont placées en face l'une de l'autre avec une distance inter-électrodes de 100 μm à l'aide de platine de déplacement micrométriques. Elles sont immergées dans le liquide à une distance de 3 à 4 cm au-dessus du fond du Dewar (soit une profondeur de l'ordre de 10 cm de la surface du liquide). L'érosion des électrodes va créer des nanoparticules en suspension dans l'azote liquide, afin d'être déposées sur l'un des substrats placés au fond du Vase Dewar, qui ont pour rôle de collecter par sédimentation ces nanoparticules synthétisées une fois l'azote liquide évaporé. À ce stade, tout est prêt pour commencer une série de décharges qui dure de 15 à 60 min et qui permet de produire des décharges à 10 Hz. En ajoutant au fur et à mesure de l'azote liquide, le volume du liquide est maintenu constant durant la série. À la fin des décharges, nous attendons l'évaporation complète de l'azote pour pouvoir récupérer les substrats et les NPs collectées. L'oxydation des nanoparticules est due à l'exposition à l'air après évaporation complète du liquide. Les substrats et les grilles seront ensuite examinés au MEB et au MET respectivement.

II.7.4. Quelques problèmes rencontrés

Durant la synthèse et après une série de décharges, les électrodes sont érodées, ce qui augmente la distance inter-électrode initialement fixée à 100 μm . Par conséquent, les conditions de claquage sont modifiées, et les propriétés des décharges évoluent. Pour éviter cet écueil, il est nécessaire d'ajuster la distance entre les deux électrodes à l'aide des platines de déplacement micrométrique afin de maintenir constante la distance inter-électrode durant la synthèse.

Concernant la taille des nanoparticules, il est aujourd'hui impossible de maîtriser les procédés de décharge pour avoir une distribution de taille mono-disperse, qui correspondrait à ce que l'on souhaiterait avoir. Quand on fait une décharge dans l'azote liquide, la conductivité du liquide n'est pas une propriété intrinsèque du liquide. En réalité, la conductance d'un liquide va dépendre notamment de la quantité d'impureté qui est présente à l'intérieur.

On a enfin constaté que lorsque l'énergie dissipée dans une décharge est forte, la silice de la paroi du Dewar peut être érodée mécaniquement par les ondes de choc successives générées par les décharges. En basculant d'un Vase Dewar à un système en polymère dur à double paroi, on évite ce problème.

II. 8. Références

- [1] 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.
- [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) 213303-213315.
- [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) 064003-064032.
- [10] A. Hamdan, C. Noël, J. Ghanbaja, T. Belmonte, *Comparison of Aluminium Nanostructures Created by Discharges in Various Dielectric Liquids*, Plasma Chem. Plasma Process, **34** (2014), 1101–1114.

[11] T. Belmonte, H. Kabbara, C. Noël, R. Pflieger, *Analysis of Zn I emission lines observed during a spark discharge in liquid nitrogen for zinc nanosheet synthesis*, *Plasma Sources Science and Technology*, **27** (2018) 074004-074014.

[12] 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 nanostructures de type CdO et Cd-Ag par décharges spark dans l'azote liquide.

Par des décharges spark impulsives nanosecondes dans l'azote liquide, nous pouvons élaborer des nanoparticules ayant différentes compositions et morphologies. Le cadmium présente un comportement inattendu avec ce type de procédé, et en fonction de l'amplitude de la haute tension appliquée sur des électrodes en cadmium pure, en configuration pointe-pointe, nous pouvons ainsi synthétiser soit des cubes, soit des formes allongées, soit des filaments d'oxyde de cadmium. A partir de là, plusieurs configurations ont été testées dans le système cadmium-argent, intéressant pour des applications dans divers domaines comme par exemple, celui des contacts électriques [1-2]).

Tout d'abord, en utilisant des électrodes en cadmium, nous obtenons des nano-objets de Cd. Tous ces objets sont un assemblage des nanoparticules avec des distributions en taille de 5 à 10 nm. Ces nanoparticules s'oxydent à l'air pour former du CdO lorsque l'azote liquide s'évapore. Ensuite, l'utilisation d'une électrode de cadmium et d'une électrode d'argent aboutit également à la formation de nano-objets de Cd d'une part et d'agglomérats d'Ag d'autre part. Ces agglomérats sont un assemblage de nanoparticules de tailles comprises entre 30 et 50 nm. Avec cette configuration, aucun alliage n'est formé.

Enfin, des mesures par spectroscopie d'émission optique résolues dans le temps ont été menées pour toutes les configurations utilisées. Si nous synthétisons d'abord des nano-objets de Cd, en utilisant deux électrodes en cadmium, nous observons des émissions d'états excités d'atomes de Cd (Cd I) mais aussi l'ion Cd⁺ (Cd II). C'est aussi le cas lorsque l'une des deux électrodes est en argent. Dans ce cas, apparaissent aussi des transitions d'Ag I mais pas d'Ag II. Il s'avère que la présence d'ions ne permet pas d'expliquer l'anisotropie de croissance de nano-objets de cadmium. Un autre mécanisme est proposé pour en rendre compte, lié à la géométrie des particules élémentaires constitutives des nano-objets.

III.1. Introduction

Ces dernières années, les domaines d'application des oxydes métalliques se sont développés dans une large mesure en raison de leurs propriétés électriques, catalytiques et optiques. L'oxyde de cadmium (CdO) est un oxyde conducteur transparent qui présente un

intérêt en raison de ses propriétés optoélectroniques semi-conductrices (transparence dans le visible et semi-conduction) [3]. La poudre de CdO est un matériau brunâtre ayant une structure cristalline cubique à faces centrées (cfc) avec une constante de réseau $a = 0,4695$ nm. Des valeurs de 2,2 à 2,5 eV sont rapportées pour la bande interdite de nanostructures de CdO à la température ambiante et il s'est avéré qu'il s'agissait d'un semi-conducteur de type n [4,5]. Les nanostructures semi-conductrices CdO conviennent encore à une large gamme d'applications comme dans les phototransistors [6], les cellules solaires [7,8], les électrodes transparentes [9], les photodiodes [10] et les capteurs de gaz [11,12].

Kumar *et al.* [13] ont synthétisé des nanoparticules d'oxyde de cadmium (CdO) par un procédé hydrothermal *in situ*. La méthode hydrothermale est une bonne approche pour produire des NPs de CdO mono-disperses, stables et denses. Ces NPs ont été déposées sur des feuilles d'oxyde de graphène réduit (rGO). Ce travail propose cet assemblage comme nouveau photocatalyseur pour la dégradation des contaminants organiques.

Mostpha *et al.* [14] ont synthétisés avec succès des nanosphères de CdO d'un diamètre moyen de 24 nm produites par ablation à l'aide d'un laser pulsé Nd: YAG [1064 nm, 7 ns, 10 Hz et 80 mJ] dans l'eau déminéralisé.

Kim *et al.* [15] ont utilisé une méthode de synthèse directe de nano-cubes d'oxyde de cadmium monocristallin (CdO) dans une torche à plasma micro-ondes à pression atmosphérique. Des nano-cubes de CdO peuvent ainsi être facilement obtenus. La torche utilisée a comme caractéristique une densité électronique élevée de 10^{13} cm^{-3} et une température de gaz élevée d'environ 6500 K. La torche produit également une grande quantité d'atomes d'oxygène. Il ne faut que quelques secondes pour synthétiser des nano-cubes de CdO à partir de granules de Cd dans une torche à plasma à micro-ondes. La rapidité de cette synthèse permet d'envisager une industrialisation du procédé.

Kuo *et al.* [16] ont produit avec succès des nanofils ultra-longes de CdO sur des substrats de silicium. Les nanofils ont été synthétisés par un mécanisme de croissance VLS (vapeur-liquide-solide) avec de l'or comme catalyseur à une température de croissance relativement basse de 400°C. Les auteurs ont constaté que ces nanofils se développent le long de la direction [111]. Ils ont généralement des diamètres de quelques dizaines de nanomètres, et peuvent atteindre des longueurs de 30 à 50 μm . Des nanofils de CdO avec une morphologie dites en « collier » ont également été formés par un procédé de dépôt par

épitaxie en phase vapeur en présence de 0,32 sccm d'oxygène. La bande interdite des nanofils CdO à surface lisse est de l'ordre de 2,53 eV, et un spectre de photoluminescence de ces nanofils de CdO est excité à 220 nm. Un pic d'émission à 550 nm a été enregistré, ce qui devrait correspondre à l'émission de CdO près du bord de bande. La capacité à préparer des nanofils ultra-longes de CdO à une température de croissance aussi basse devrait permettre de nouvelles études de leurs propriétés physiques. Les auteurs envisagent également que les nanofils CdO puissent être dopés par du Zinc en utilisant une source réactive mixte afin d'étudier l'influence du niveau de dopage des nanofils sur leurs propriétés optiques.

Les progrès récents dans la synthèse et la caractérisation des nanofils ont été motivés par la nécessité de comprendre les nouvelles propriétés physiques des matériaux nanométriques unidimensionnels et leurs applications potentielles dans la construction de dispositifs électroniques et optoélectroniques à l'échelle nanométrique [17]. Des nanofils de différentes compositions ont été synthétisés en utilisant diverses méthodes comme le dépôt chimique en phase vapeur, les décharges d'arc ou l'ablation laser. Peng *et al*/ont fabriqué avec succès des nanofils de CdO monocristallin à grande échelle, à partir de films minces de Cd et Te, obtenus par dépôt électrochimique à 450°C. Les images STEM et MET montrent que ces nanofils sont uniformes et ont un diamètre d'environ 40 à 60 nm, pour une longueur pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres.

Les matériaux de contact électrique à base d'argent et d'oxydes de différents métaux sont utilisés depuis de nombreuses années pour différents équipements électriques fonctionnant avec différentes coupes de circuit électrique. La majorité des applications de contact dans l'industrie utilisent des contacts de type argent, l'argent ayant la conductivité électrique et thermique la plus élevée de tous les métaux. Ce type de contacts électriques comprend du métal pur, des alliages et des mélanges de poudres de métaux et d'oxydes de métaux. De plus, l'argent est utilisé en tant que revêtement métallisé, brasé ou lié mécaniquement sur d'autres matériaux de contact, notamment le cuivre et les matériaux à base de cuivre. Étant donné que les matériaux de contact électriques sont utilisés dans diverses conditions d'exploitation, différents types de matériaux de contact à base d'argent ont été développés pour répondre aux exigences de différentes applications. L'utilité d'un matériau de contact électrique est également déterminée par diverses propriétés électriques et mécaniques, les conditions d'exploitation et de charge qu'il peut supporter et

par des raisons économiques [18-19]. Depuis de nombreuses années, l'oxyde d'argent et de cadmium (AgCdO) est le matériau de choix pour les contacts électriques utilisés dans différents dispositifs à basse tension de type contacteur en raison de ses propriétés fonctionnelles exceptionnelles : conductivités électriques et thermiques élevées, résistance élevée à la formation d'arc, résistance au collage élevée, faible résistance de contact, dureté et résistance élevées et donc faible érosion lors des opérations de fabrication et de freinage résistif [1-2].

Les deux voies les plus courantes de production de matériaux de contact électrique à base d'oxyde d'argent et de cadmium reposent sur les méthodes de la métallurgie des poudres (PM) et l'oxydation interne (IO) des alliages Ag-Cd. Le but de l'optimisation des paramètres de processus pour les deux méthodes de production est d'obtenir une dispersion homogène d'oxydes au sein de la matrice d'argent, car il est connu que le comportement anti-soudure et la résistance à l'usure peuvent être améliorée par la dispersion uniforme des particules d'oxydes métalliques dans une matrice d'argent ductile [20].

Le processus de fabrication de contacts électriques par oxydation interne de l'alliage Ag-Cd permet d'obtenir des formes complexes de contacts électriques de manière économique par rapport à de nombreux contacts alternatifs libres de CdO. L'étude présentée par Talijan [21] donne un bref aperçu des matériaux de contact électrique à base d'argent, en mettant l'accent sur l'Ag-CdO et son substitut plus respectueux de l'environnement, l'Ag-SnO₂. En particulier l'Ag-SnO₂ est beaucoup plus difficile à fabriquer en raison de mauvaises propriétés métallurgiques conduisant à de faibles rendements et à des coûts plus élevés.

Le choix du système cadmium-argent provient de la différence de température de fusion des deux éléments, comme cela a été expliqué au chapitre I. Le cadmium fond à 594,22 K alors que l'argent fond à 1234,93 K. Il est également très utile, car de nombreux composés sont disponibles dans ce système. Ceci est clairement démontré par le diagramme de phase binaire Cd-Ag (**Fig. III.1**) : à 573 K par exemple, on trouve de l'argent avec une solubilité maximale de l'étain de 42%, puis les phases ζ , γ' et ε présentant des solubilités de 50 à 55 %, de 57 à 61%, et de 66 à 81 % de cadmium respectivement, et enfin du cadmium

avec une solubilité de l'argent limitée à 6,5%. Ainsi, si des alliages se forment dans la décharge, on peut facilement identifier la composition de la phase.

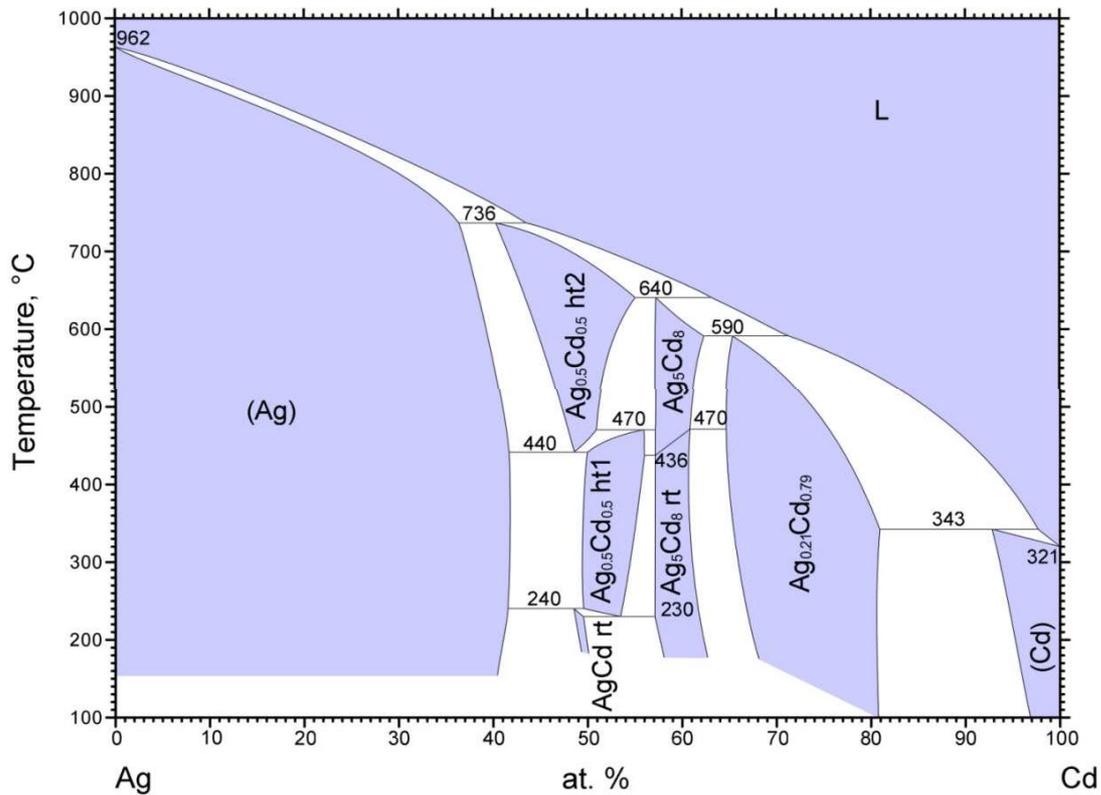


Fig. III.1 : Diagramme de phase du système binaire Cd-Ag.

III.2. Conditions expérimentales et synthèse de nanostructures

La configuration expérimentale a été présentée en détail dans le chapitre II et dans la référence [22]. Il s'agit d'une configuration d'électrode pointe-pointe, immergée dans de l'azote liquide. Les électrodes sont des fils de cadmium (pureté : 99,95%) et d'argent (pureté : 99,99%) de 1 mm de diamètre. Dans ce travail, plusieurs paramètres expérimentaux ont été modifiés, à savoir la tension appliquée de 4 et 10 kV, la largeur d'impulsion de décharge de 75 à 2500 ns et dans tous les cas, les décharges étaient pulsées à 10 Hz pendant un temps de traitement total de 15 à 30 minutes quelle que soit la configuration. Une distance inter-électrode de 100 μm a été choisie pour toutes les expériences.

Les nanoparticules sont collectées par sédimentation sur une plaquette de silicium située sous les électrodes. Nous avons eu recours au MEBXL30S (voir paragraphe II.5.1) pour

des observations structurales 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.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Caractérisation de nanomatériaux

III.3.1.1. Erosion des électrodes en cadmium

L'érosion du cadmium par des décharges spark aboutit à des résultats inattendus. En effet, ces décharges forment des objets de forme particulière et de taille micrométrique avec quelques NPs dispersées. Les NPs, une fois exposées à l'air après évaporation de l'azote liquide, sont constituées d'oxyde de cadmium (CdO). Selon les analyses de microscopie MET, plusieurs formes peuvent être obtenues telles que des cubes (**Fig. III.2a**), des particules allongées (**Fig. III.2b**) et des nanofils (**Fig. III.2c**). Comme nous allons le voir, tous ces objets sont des assemblages de nano-cubes de tailles environ 5-10 nm, et qui sont produits par condensation de la vapeur métallique émise lors de l'érosion des électrodes de cadmium. On ne confondra pas les cubes micrométriques, poreux, avec les nano-cubes, briques élémentaires, qui les composent.

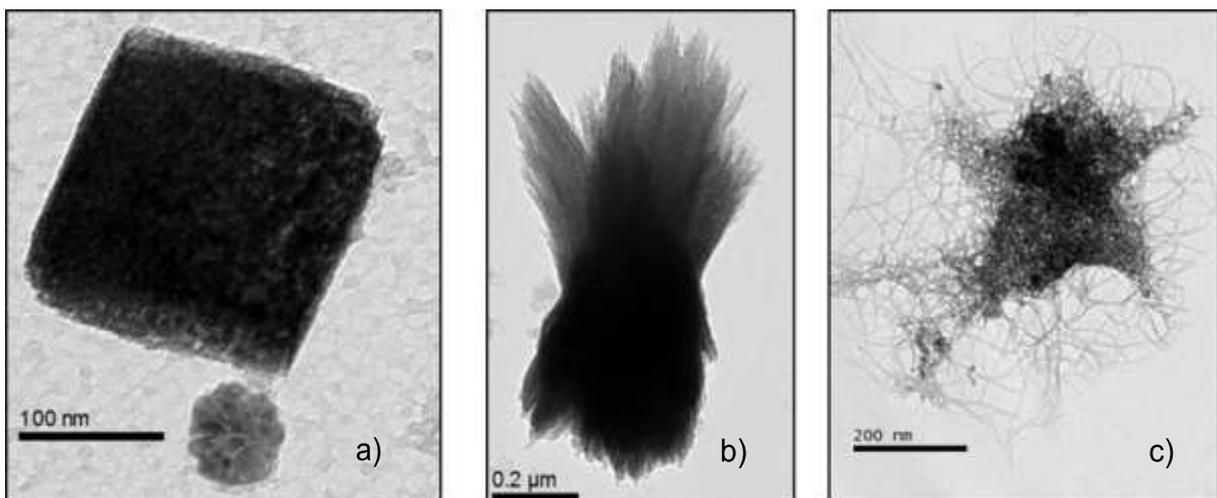


Fig. III.2 : (a) nano-cube poreux de CdO (b) particule allongée (c) assemblage de fils.

III.3.1.2. Effet de la haute tension sur les nano-objets de CdO

Les **Figs III.3, III.4 et III.5** montrent des images MET représentatives de nanostructures synthétisées pour une durée d'impulsion de 100 ns à trois tensions différentes : 4, 7 et 10 kV, pour un temps de synthèse total d'une heure. À 4 kV (**Fig. III.3a**), des cubes bien facettés sont obtenus. Les tailles typiques de ces cubes sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres (**Fig. III.3.b**). On distingue à côté de ces cubes sub-micrométriques de plus petites particules nanométriques que l'on présentera ultérieurement.

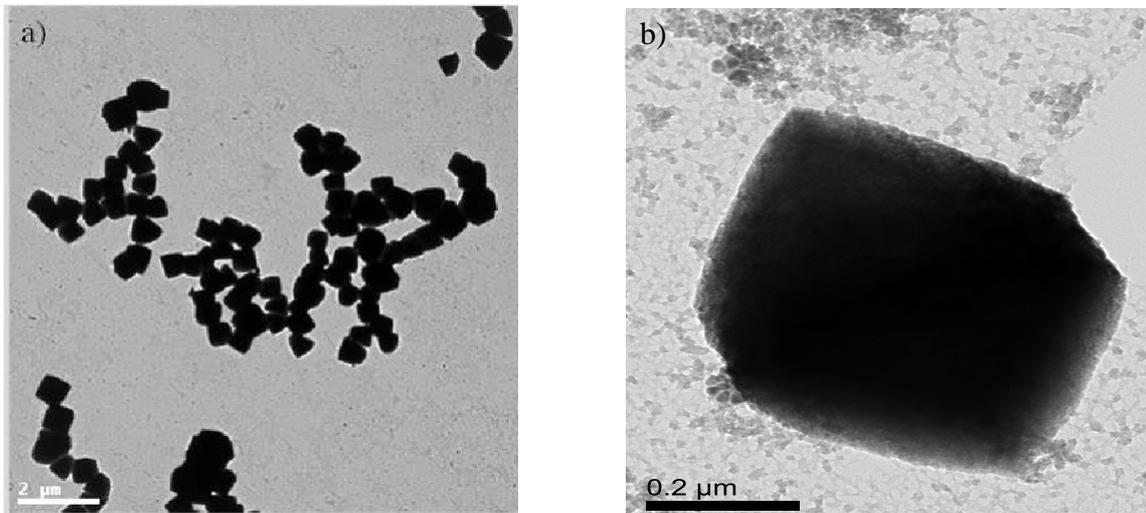


Fig. III.3 : Micrographies MET des nano-cubes formés à 4 kV a) vue globale b) un nano-cube de CdO.

L'augmentation de la tension de décharge à 7 kV conduit à la production de particules avec des formes très différentes, comme le montre la **Fig. III.4.a**, où la formation d'objets micrométriques de type nœud-papillon est clairement visible. La **Fig. III.4.b** montre une image agrandie d'un objet où l'on peut apprécier la croissance clairement directionnelle de nanofils, du centre de l'objet vers l'extrémité des ailes, conduisant ainsi à une forme semblable à celle d'un nœud-papillon.

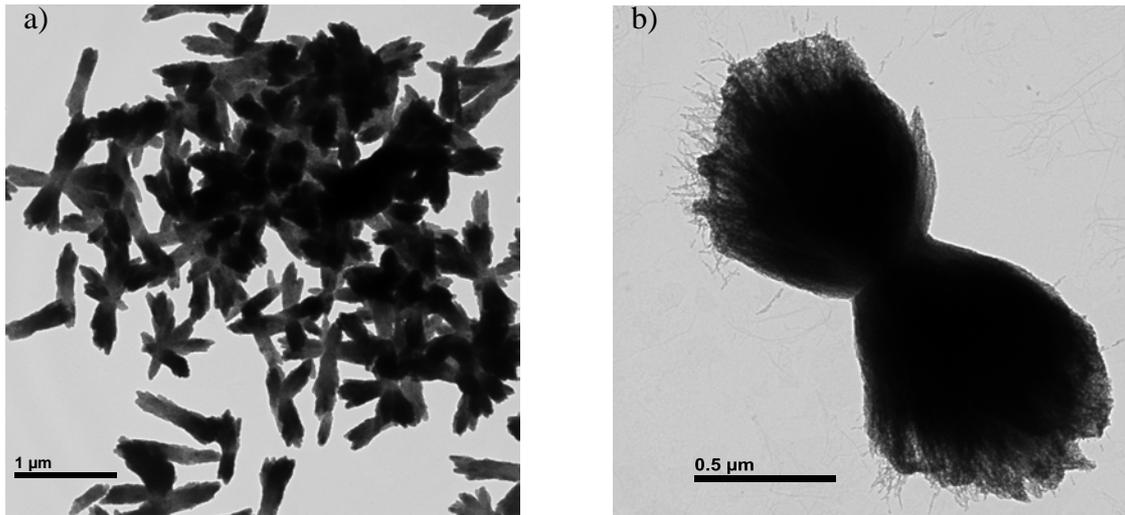


Fig. III.4 : Micrographies MET des objets de type nœud-papillon formés à 7 kV a) vue globale. b) objet de type nœud-papillon.

À 10 kV, la croissance directionnelle de nanofils est également mise en évidence sur la **Fig. III.5**, où la synthèse conduit essentiellement à des nanofils et à des particules très déformées.

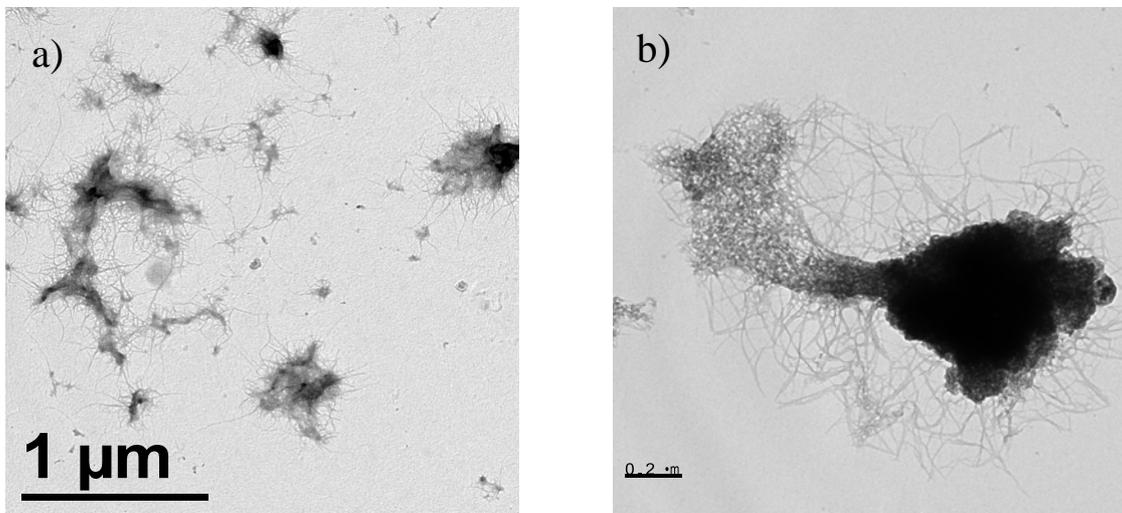


Fig. III.5 : Micrographies MET des nanofils d'oxydes de cadmium formés à 10 kV a) vue globale b) Détail d'un objet très déformé d'où partent les nanofils.

III.3.1.3. Analyses des Images HR MET des cubes de CdO

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 lorsqu'ils sont dans le liquide à l'oxyde correspondant (CdO) au contact de l'air. Ce phénomène étant très rapide, nous ne pouvons pas le contrôler sur des nanoparticules dont la taille permet une transformation totale. Sur la **Fig. III.6** est présentée une image MET en fond clair (*BF: Bright Field*) d'un échantillon synthétisé à 4 kV. Il s'agit d'un objet de type cube dont on voit qu'il présente une sous-structure, notamment au niveau de ses bords qui présentent des porosités. **Fig. III.7**, Les mesures micro-EDX sur ces cubes montrent que leur composition atomique est 55% de Cd et 45% de O, proche de la stœchiométrie de CdO. Compte tenu de la précision de ce type de mesure, nous écrirons CdO pour désigner l'oxyde de cadmium formé, ne pouvant certifier un quelconque écart à la stœchiométrie. Ces mesures confirment également qu'il s'agit de nanoparticules sans impuretés. Il convient de rappeler que les électrodes de départ dans le processus sont en Cd pur et que, par conséquent, la présence d'oxyde dans les nanoparticules pourrait être attribuée à une oxydation du métal car l'azote liquide s'évapore à la fin des expériences. La nature poreuse des particules synthétisées, telle qu'observée dans l'imagerie MET présentée ci-dessous, jouerait un rôle important pour assurer une oxydation presque complète du Cd, comme déduit des mesures EDX alors qu'une structure cristalline est toujours maintenue.

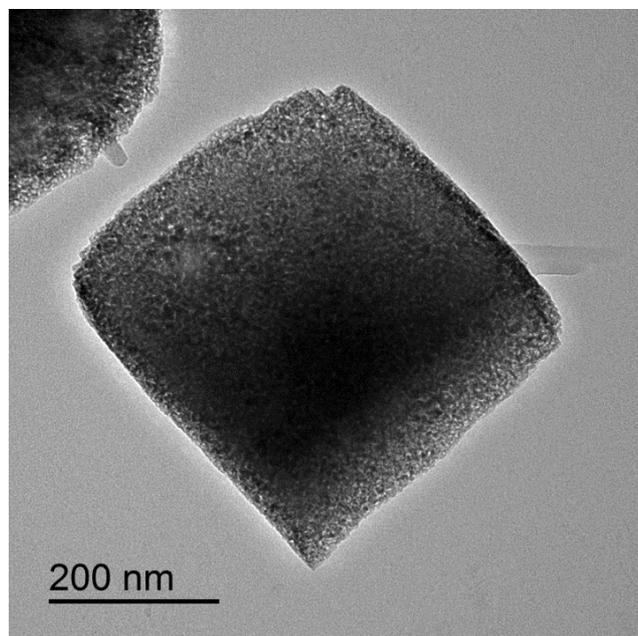
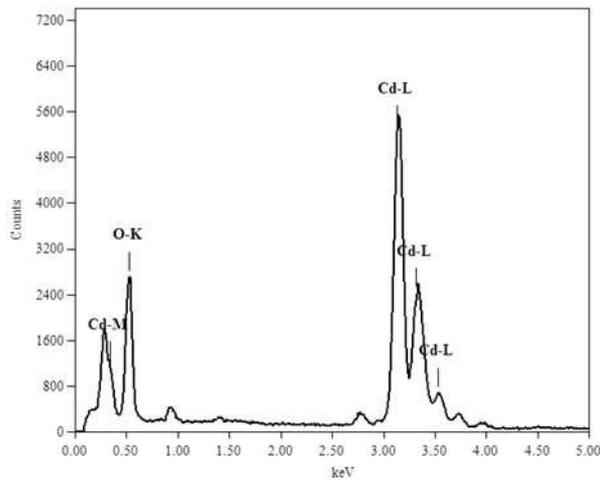


Fig. III.6 : Image MET haute résolution d'un nano-cube d'oxyde de cadmium.



Element	(keV)	Counts	Mass%	Atom%
O K	0.525	14775.26	10.26	44.53
Cd L	3.133	62951.13	89.74	55.47
Total			100.00	100.00

Fig. III.7 : Spectres EDX enregistrés sur la nano-cube du Fig. III.6, et les analyses élémentaires correspondantes.

Les analyses MET haute résolution ont été effectuées sur les cubes déposés à 4 kV. L'ensemble des objets observés, dont celui présenté **Fig. III.8**, est constitué de nano-cubes empilés. A ce stade, la structure fine des nanoparticules qui constituent le cube n'est pas directement visible. Nous verrons par la suite qu'il s'agit bien de nano-cubes. La structure d'un cube apparaît poreuse et une image à haute résolution d'un bord du nano-cube est visible sur la **Fig. III.8.a**. Sur la **Fig. III.8.b**, une image agrandie de la région délimitée par le carré rouge de la **Fig. III.8.a** est représentée et des domaines nanocristallins dont la taille se situe entre 2,3 et 2,7 nm apparaissent clairement sur la figure.

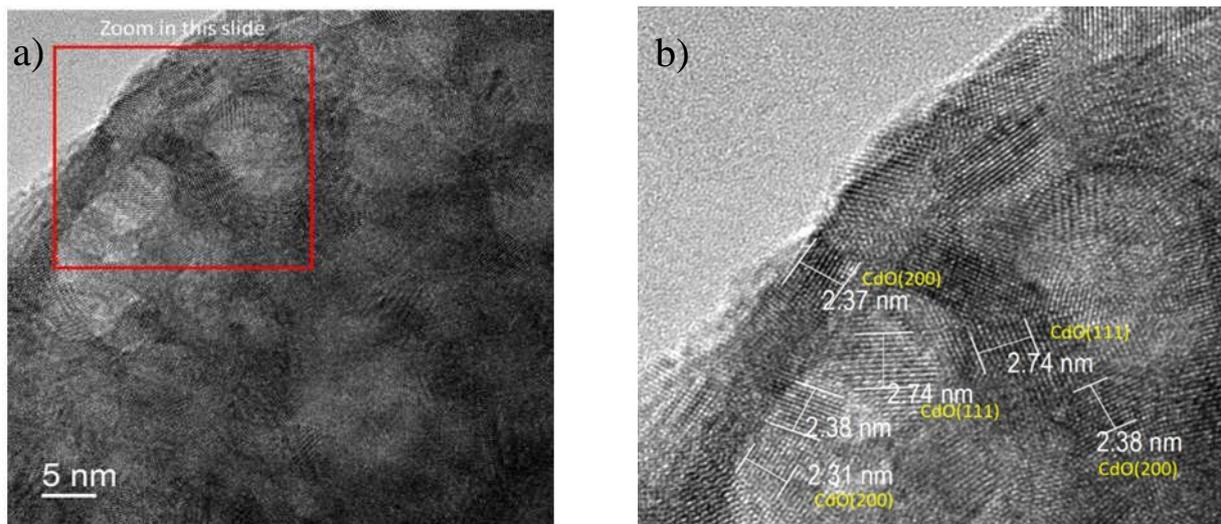


Fig. III.8 : Image MET haute résolution d'un nano-cube (a). Les différentes orientations (b) suggèrent un mécanisme d'assemblage de nanoparticules plus petites (typiquement 2-3 nm) en un cube plus grand.

Ces domaines nanocristallins orientés de manière aléatoire ont été identifiés par leurs diagrammes de diffraction électronique qui confirment la présence des plans CdO (111) (200) et (220) (voir la **Fig. III.9**).

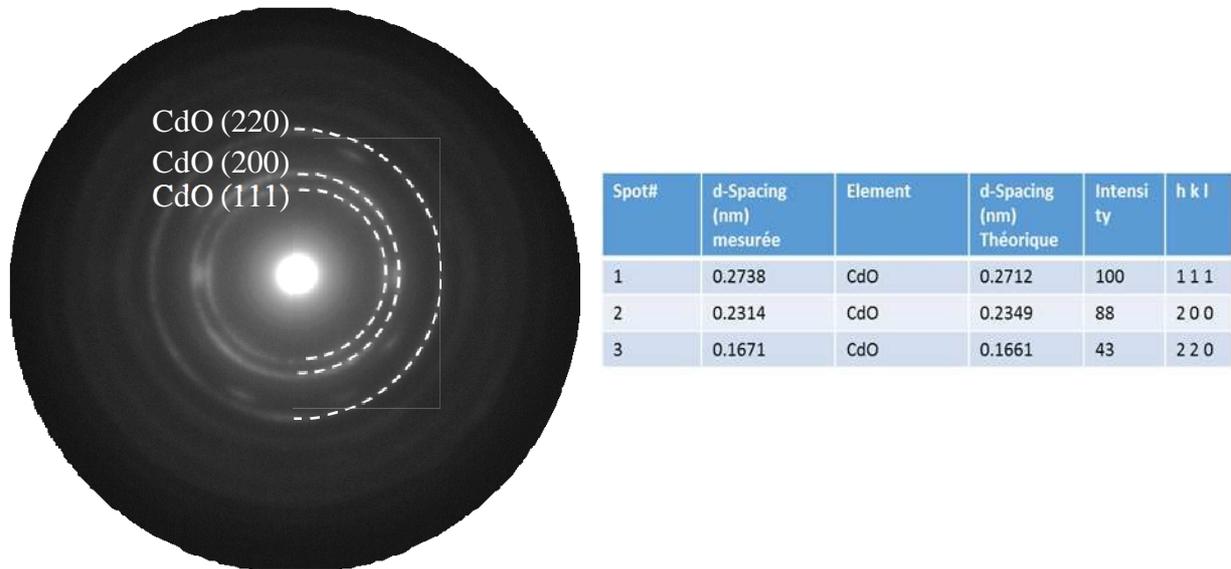


Fig. III.9 : Cliché de diffraction correspondant au nano-cube présenté Fig. III.8.a (à gauche) et Identification des plans *hkl* des anneaux 1 à 3 (à droite).

Le mode de croissance des cubes peut être relié à la théorie TKL (Terrace-Kink-Ledge) qui est une théorie valable en 2D. On observe sur les **Figures III.10.a** et **III.10.b** deux exemples de cubes présentant des marches de quelques dizaines de nanomètres clairement visibles (nous avons vérifié en inclinant le porte-échantillon du MET que ces objets étaient en 3D et non en 2D). Les zooms, **Fig. III.10.c** et **III.10.d**, montrent des marches de plus petites tailles, de l'ordre de quelques nanomètres.

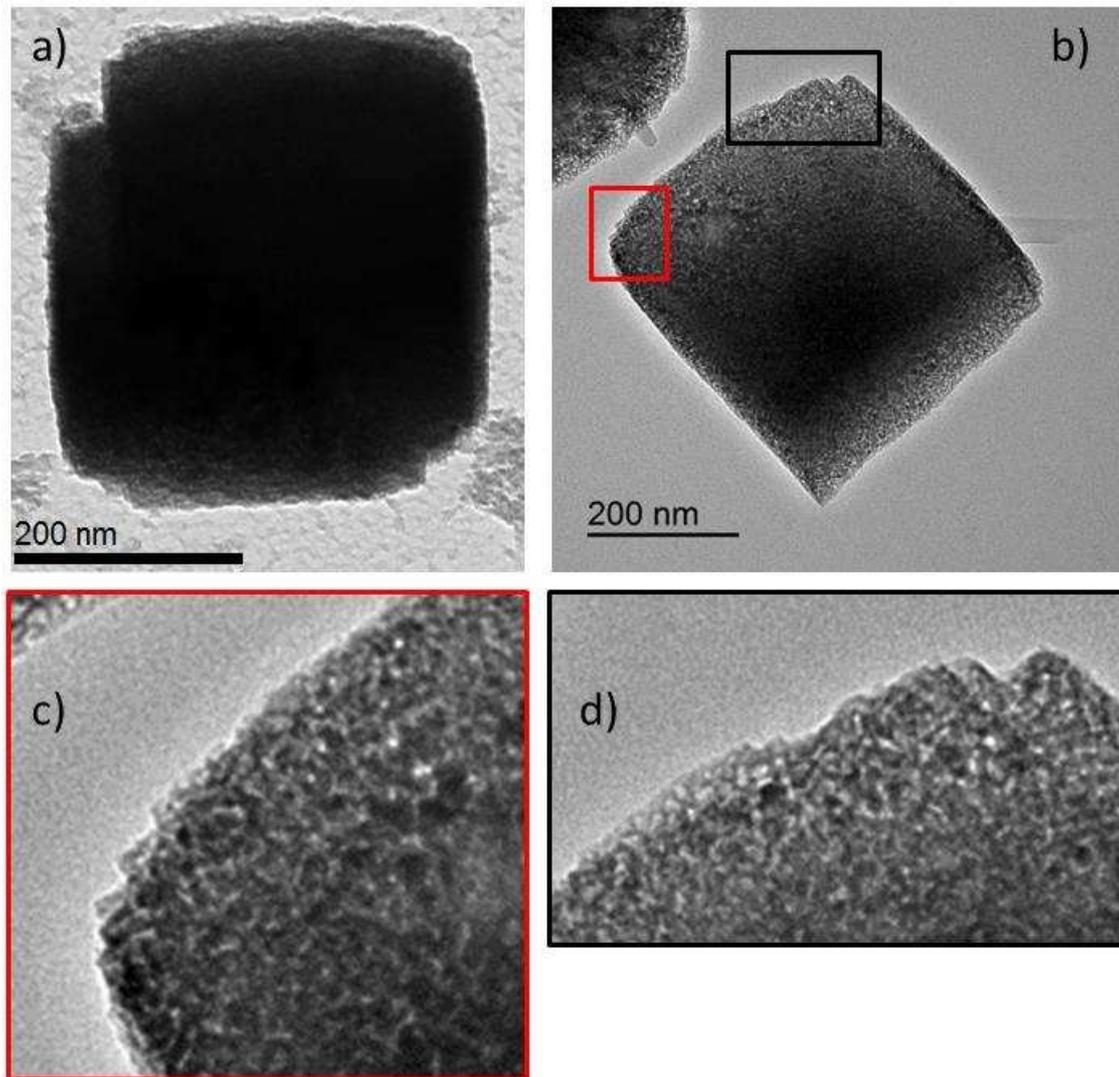


Fig. III.10: a) et b) Exemples de cubes où des marches sont clairement visibles. c) et d) grandissement des zones encadrées en rouge et noir montrant des marches nanométriques.

Ce mécanisme est possible parce que les briques élémentaires constitutives des cubes sont des nano-cubes (on le voit aussi assez nettement sur la partie gauche de la **Fig. III.10.d**) qui s'emboîtent les uns dans les autres en tournant autour du cube en alimentant les marches qui servent de défauts permettant la croissance.

III.3.1.4. Effet de la durée de l'impulsion de décharge sur la forme des objets de CdO

Dans le but d'étudier l'influence de la durée de l'impulsion sur la forme des nano-objets d'oxyde de cadmium, on a fixé la haute tension à 4 kV, puis on a choisi trois durées d'impulsions différentes 100, 500 et 2500 ns, pour un temps de synthèse total d'une heure à une fréquence de 10 Hz. La **Fig. III.11** montre des images MET représentatives de nanostructures synthétisées après des séries de décharges dans les conditions précisées ci-

dessus. Pour une durée d'impulsion de 100 ns (**Fig. III.11a**), des nano-objets sont obtenus sans présence de nano fils aux alentours. En élevant la durée de l'impulsion à 500 ns, des nanofils autour des nano-objets sont observés. Pour une très longue durée de l'impulsion à 2500 ns, les nanofils apparaissent en quantité plus importante autour des nano-objets. Ces particules ont des tailles typiques de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, et beaucoup d'entre elles se présentent sous la forme d'un cube, du même type que celui de la **Fig. III.11a**. En plus, les nanofils présentent de nombreuses ramifications et restent très minces (**Fig. III.11c**).

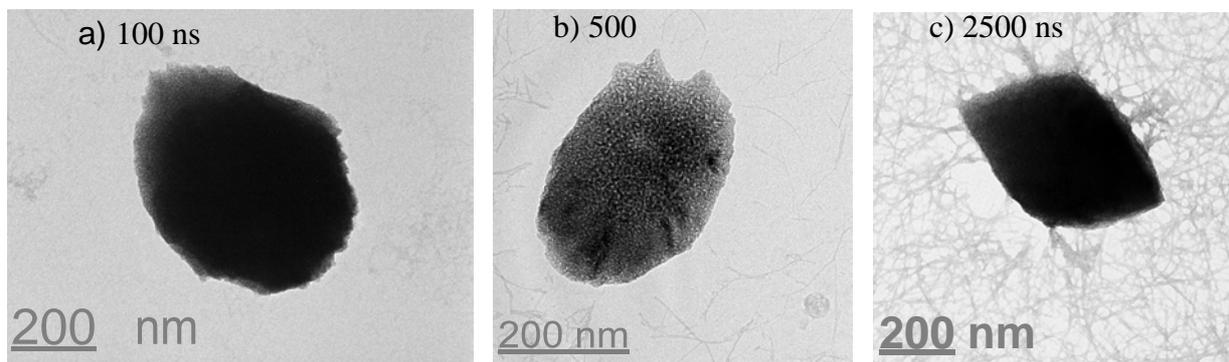


Fig. III.11 : Micrographies MET démontrant l'effet de la durée de l'impulsion sur la forme des particules. Cela se traduit par la formation de nanofils autour des nano-cubes d'autant plus dense que la durée de l'impulsion est longue.

III.3.1.5. Erosion des électrodes en cadmium et en argent

Les traitements ont été effectués en réalisant les décharges pendant une heure entre une électrode Cd et une électrode Ag en configuration pointe-pointe, comme dans le cas précédent. Là encore, il s'avère que la durée du traitement définit la quantité de nano-objets collectés, comme nous le verrons. Quatre durées d'impulsion (100, 500, 1500 et 2500 ns) et trois tensions appliquées (4, 7 et 10 kV) ont été utilisées. À 10 kV et au-delà de 100 ns, on remarque la présence de trois types principaux de nano-objets: des fils et des particules allongées constitués de cadmium d'une part et des clusters d'argent d'autre part (**Fig. III.12**). Dans chacun de ces nano-objets, nous observons la présence de briques élémentaires constituées de nanoparticules de petite taille (5-10 nm pour Cd et 30-50 nm pour Ag). Dans le cas du cadmium, les particules sont d'autant plus allongées que le champ électrique appliqué est élevé, ce qui n'est pas le cas des agglomérats d'argent, dont la forme dendritique est très commune. Les particules de cadmium apparaissent après un temps

dépendant de la tension appliquée. À 10 kV, ils ne sont visibles qu'après plusieurs centaines de nanosecondes, mais à 4 kV, ils sont visibles à partir de 100 ns. Au contraire, quelles que soient les tensions appliquées, les agglomérats d'argent ne sont synthétisés qu'après plusieurs centaines de nanosecondes. Nous reconnaissons donc volontiers que les mécanismes de croissance sont différents pour chaque élément. La largeur d'impulsion affecte la quantité de nano-objets produits par impulsion, mais il s'avère qu'elle n'affecte pas de manière significative la forme des objets au-delà de 500 nanosecondes.

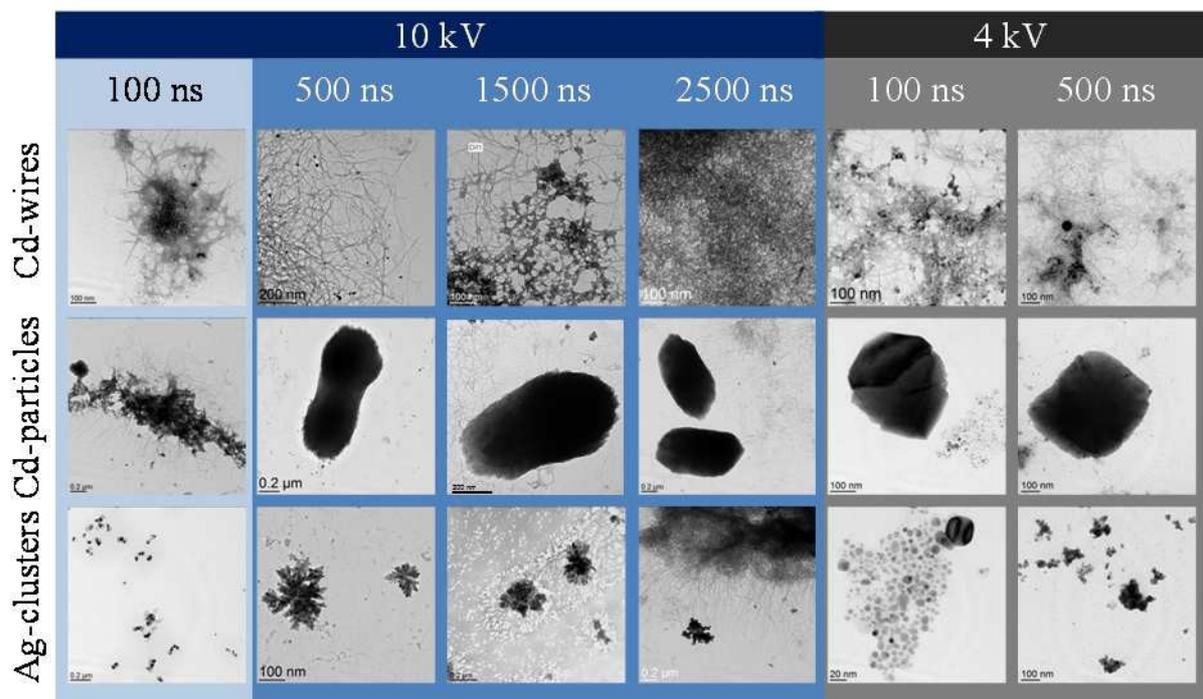


Fig. III.12 : Nano-objets synthétisés à 10 et 4 kV pour différentes durées d'impulsion.

Les nano-objets CdO ont visiblement l'air d'être "étirés" lorsque la tension appliquée augmente. Cela signifie que leur forme cubique initiale prend la forme d'un objet allongé dont les deux extrémités deviennent filamenteuses (**Fig. III.13**). Ces objets semblent se former un peu plus tard lorsque la tension appliquée est plus basse, contrairement aux agglomérats d'argent.

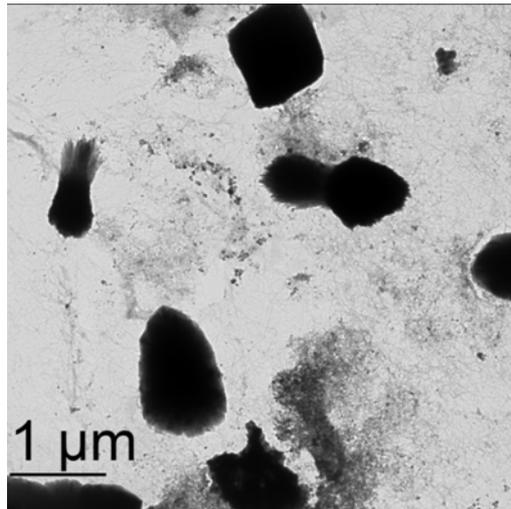


Fig. III.13 : Exemples de nano-objets CdO de forme allongée, les deux extrémités devenant filamenteuses. Conditions de synthèse : Largeur d'impulsion: 500 ns. Tension appliquée: 10 kV.

Tous ces objets sont un assemblage de nanoparticules de tailles comprises entre 30 et 50 nm environ pour les agglomérats d'argent et entre 5 et 10 nm environ pour les objets contenant du Cd, comme le montrent les images à haute résolution (Les **Figs. III.14** et **III.15** pour les agglomérats d'argent et les particules de Cd respectivement, et **Fig. III.16** pour les fils). Les nanoparticules d'argent ont une forme ronde, alors que celles de cadmium sont cubiques (**Fig. III.16 c**) et présentent des arêtes vives.

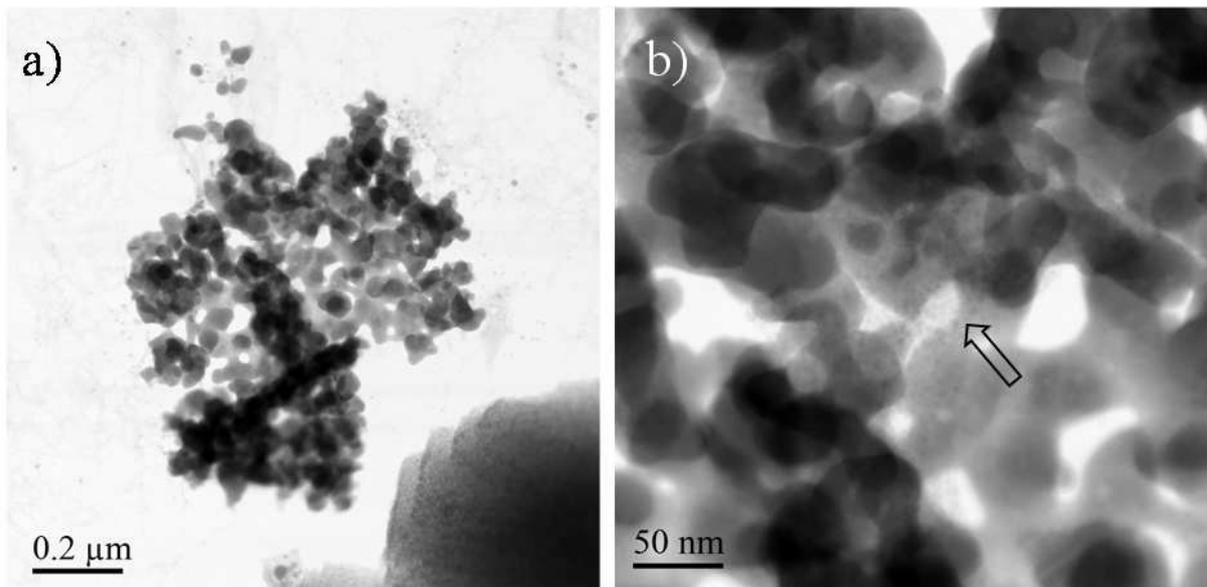


Fig. III.14 : a) Micrographie STEM à fond clair d'une grappe d'argent. b) Idem à fort grossissement. On remarque la présence de minuscules nanoparticules de cadmium au milieu de l'image (flèche).

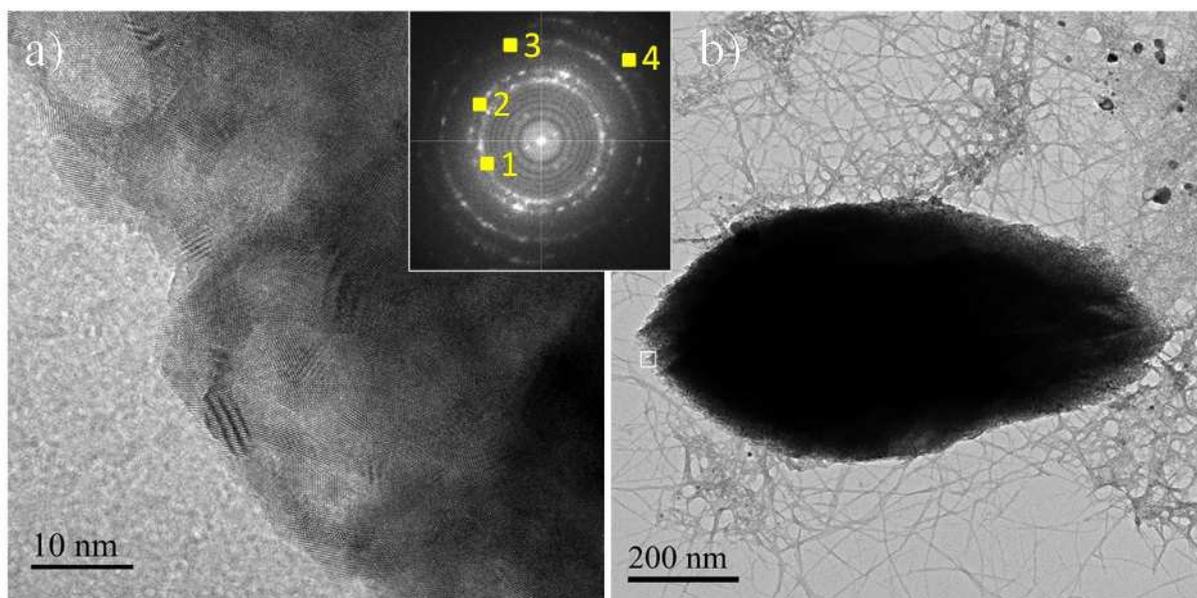


Fig. III.15 : a) Micrographie MET haute résolution (HR) de la pointe d'une nanoparticule de cadmium légèrement étirée avec l'analyse de la transformée de Fourier rapide correspondant à la zone sélectionnée. point1 : (111). point2 : (200). point3 : (220). point4 : (222). b) Image agrandie de la particule de cadmium étudiée. Le carré blanc à l'extrémité de la particule représente la zone agrandie de la figure a).

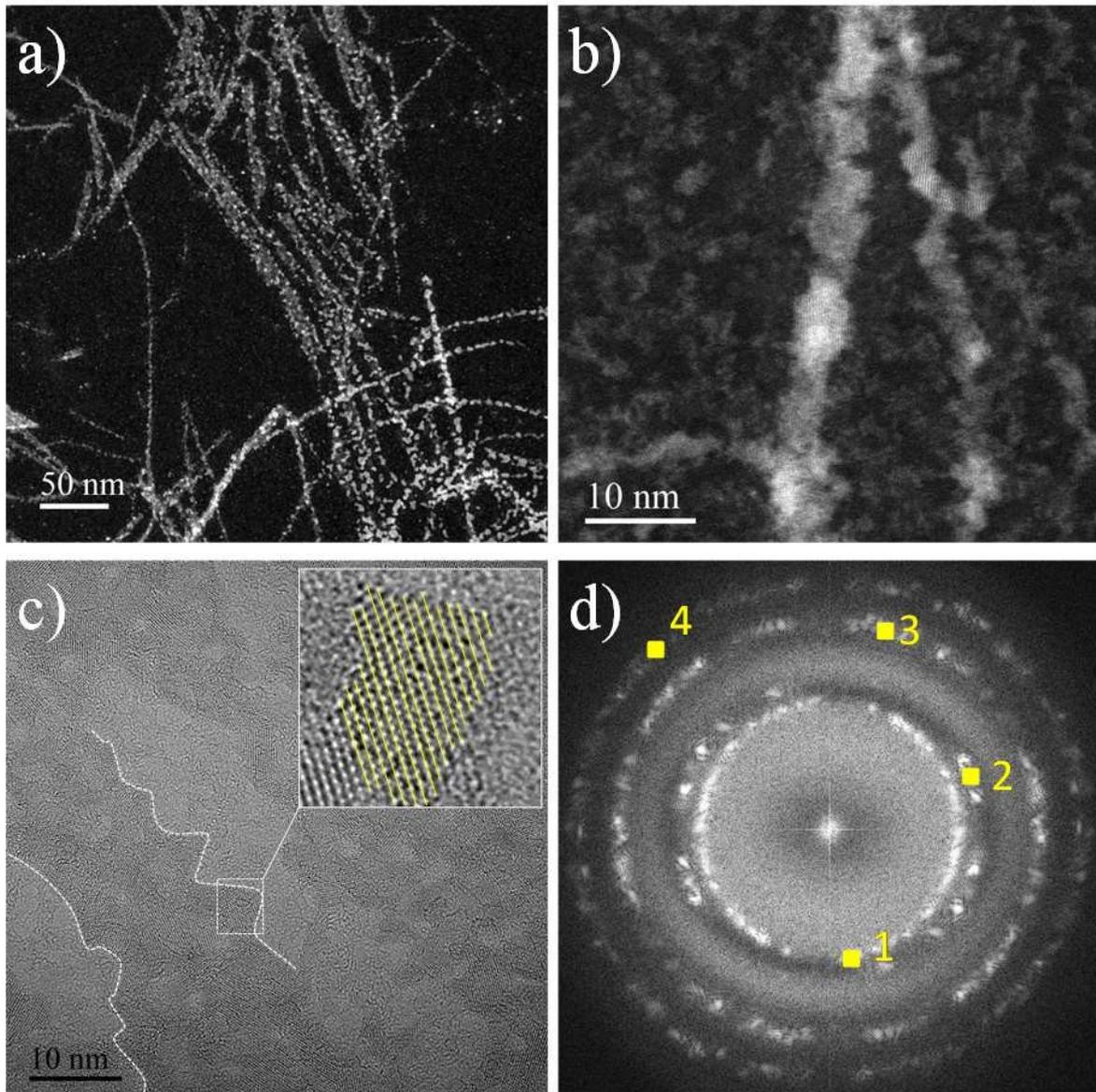


Fig. III.16 : a) Vue agrandie au micrographe STEM HAADF d'un ensemble de nanofils. b) Grossissement montrant des nanofils individuels. c) Micrographie HRMET d'un seul nanofil dont les arêtes sont représentées par des lignes en pointillé. Encart : grossissement d'une nanoparticule composant le nanofil. Les rangées atomiques sont matérialisées par des lignes jaunes. d) Image à transformée de Fourier rapide de l'ensemble des nanoparticules composant un nanofil. point1 : (111). point2 : (200). point3 : (220). Point4 : (222) de CdO cubique.

Les analyses de micro-diffraction et de micro-EDX (voir les **Figs. III.17** et **III.18**) montrent que les nano-objets sont CdO pour le cadmium et Ag ou Ag₂O pour l'argent. Dans ce dernier cas, seules les nanoparticules de taille voisine de 5 nm sont oxydées (voir la **Fig. III.17**). Les agglomérats, constitués de nanoparticules plus grosses, sont essentiellement métalliques. L'oxydation a lieu une fois que l'azote liquide est évaporé, laissant les nano-objets en contact avec l'air. La cinétique d'oxydation de l'argent étant certainement plus lente, les nanoparticules ne sont pas totalement transformées en AgO entre le moment où

elles sont fabriquées et leur analyse par le MET. En général, il se passe moins de 4 heures entre ces deux étapes. En résumé, la composition de chaque objet est rapportée dans le **Tableau III.1**.

Nano-objet	Ag	Cd	O
CdO-Fils	Traces	50±5 at. %	50±5 at. %
CdO-particules allongées	Traces	50±5 at. %	50±5 at. %
Ag ₂ O-particules < 5 nm	65±5 at. %	Traces	35±5 at. %
Ag-clusters	95±5 at. %	Traces	Traces

Tableau III.1 : Composition des nano-objets en pourcentage atomique.

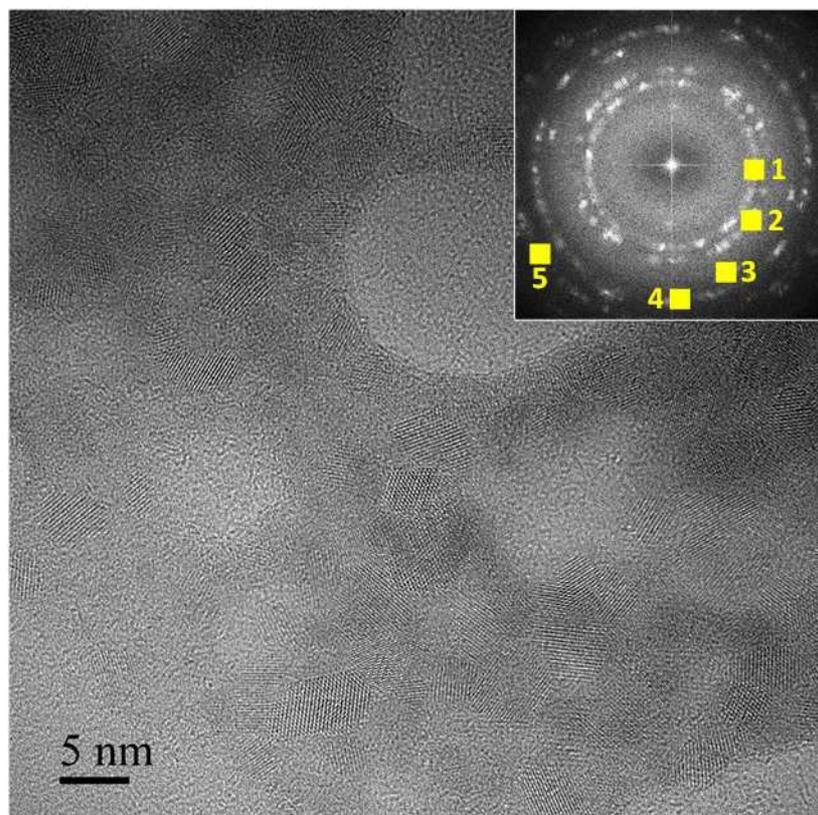


Fig. III.17: a) Micrographie MET à haute résolution (HR) de nanoparticules d'Ag₂O avec l'analyse correspondante par transformée de Fourier rapide de la zone sélectionnée. Point 1: (100), point2 : (200), point3 : (211), point4 : (220), point5 : (311).

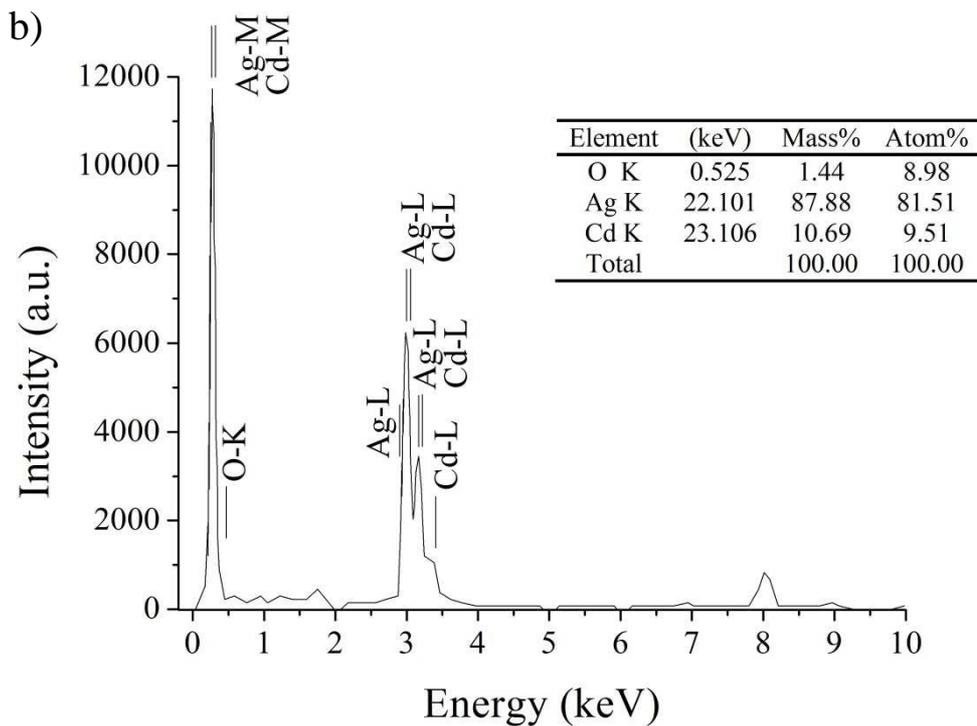
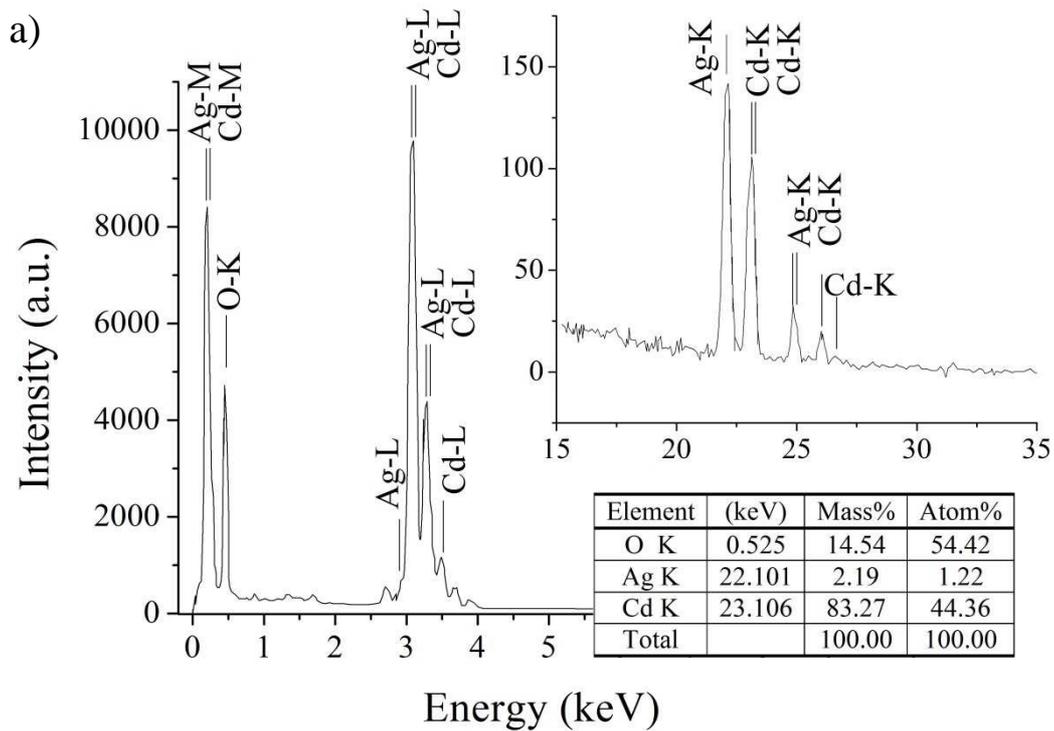


Fig. III.18 : a) Spectre EDS typique d'un objet en CdO avec traces d'argent, certainement dû aux nanoparticules d'Ag également présentes. La quantification doit être effectuée avec les transitions Ag-K et Cd-K à 22 et 23 keV car d'autres transitions se chevauchent. b) Spectre EDS typique d'un objet Ag avec traces de CdO, certainement dû à la dispersion de nanoparticules de Cd (voir Fig. III.14 b).

III.3.2. Spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps

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

III.3.2.1. Cas des électrodes en Cd

La spectroscopie d'émission optique (noté OES par la suite) résolue en temps peut aider à mieux comprendre la croissance des nanoparticules et des nanofils dans notre procédé. **Fig. III.19**, on observe les spectres d'émission de la décharge fonctionnant à 4, 7 et 10 kV. Pour le spectre de 4 kV, l'émission est assez faible alors que les pics sont larges et ne peuvent être attribués qu'aux lignes d'atomes neutres de Cd. De manière attendue, l'émission devient plus forte à des tensions plus élevées, mais plus important encore, les transitions correspondant à l'émission d'ions Cd⁺ sont identifiées. De plus, aucune émission provenant de l'azote atomique ou moléculaire n'est détectée quelle que soit la tension de décharge utilisée. Ces observations sont similaires à celles indiquées dans la thèse de H. Kabbara impliquant des décharges dans de l'azote liquide.

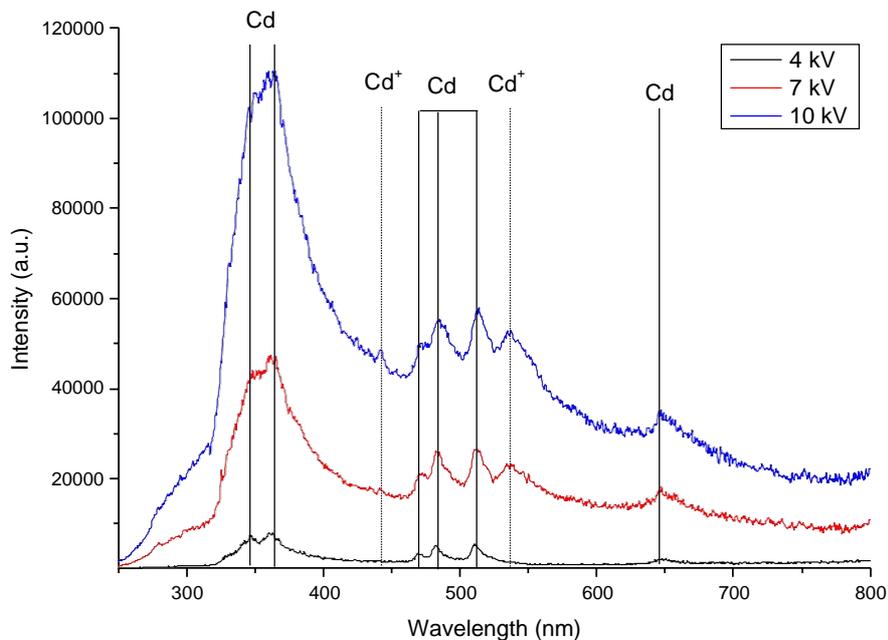


Fig. III.19 : Spectres d'émission optique de la décharge obtenus pour une même durée d'impulsion de 100 ns et sous trois tensions différentes : 4, 7 et 10 kV. Les lignes d'émission d'atomes neutres de Cd et d'ions Cd⁺ sont identifiées.

En examinant les analyses MET et les mesures OES, nous observons que la détection des ions Cd^+ dans les décharges générées à 7 et 10 kV apparaît corrélée à la formation de nanofils, (voir **Figs III.4 et III.5**). Une telle corrélation pourrait expliquer la formation de nanofils résultant de la présence d'ions jouant un rôle dans le mécanisme de croissance anisotrope le long des lignes de champ électrique. Les raies d'émission d'ions Cd^+ est détectée à 7 kV et 10 kV même pour une courte durée d'impulsion à 100 ns (**Fig. III.20**).

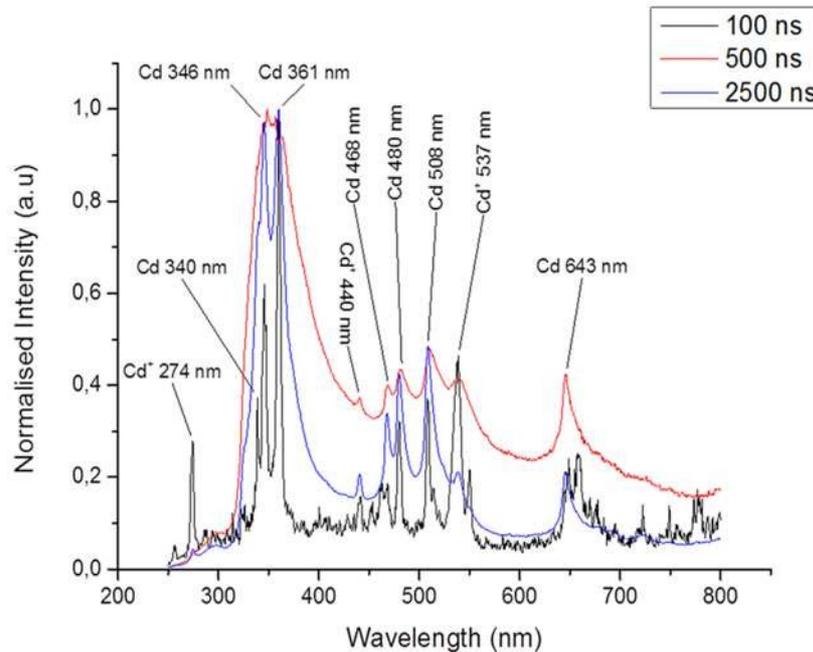


Fig. III.20 : Spectres d'émission optique de la décharge obtenus sous trois durées d'impulsion différentes : 100, 500 et 2500 ns. Les lignes d'émission d'atomes neutres de Cd et d'ions Cd^+ sont identifiées.

Les spectres d'émission optique résolus en temps (temps d'intégrations de 50 ns) pour le cas de deux électrodes en cadmium ont été enregistrés et sont présentés dans la **Fig. III.21**, pour une largeur d'impulsion égale à 100 ns. La présence d'atomes neutres de Cd et d'ions Cd^+ dans la décharge est mise en évidence par l'apparition de raies d'émission intenses correspondant à ces deux espèces à 509 (Cd I) et 247 nm (Cd II). Ces raies d'émission varient d'une façon significative avec le temps et cette évolution temporelle est décrite **Fig. III.22**, figure qui montre aussi la variation du courant dans la décharge. La variation de l'intensité de la raie ionique suit la variation du courant, en décroissant avec le temps jusqu'à son extinction quand le courant devient nul. En revanche, la raie correspondant à l'espèce neutre décroît exponentiellement durant la période de post-

décharge (intervalle temporel de 100 à 200 ns). Au-delà, c'est-à-dire quand le courant devient nul, une émission importante due à la formation d'une post-décharge (dépourvue d'espèces ioniques mais peuplée d'espèces neutres excitées) est détectée au-delà de 500 ns.

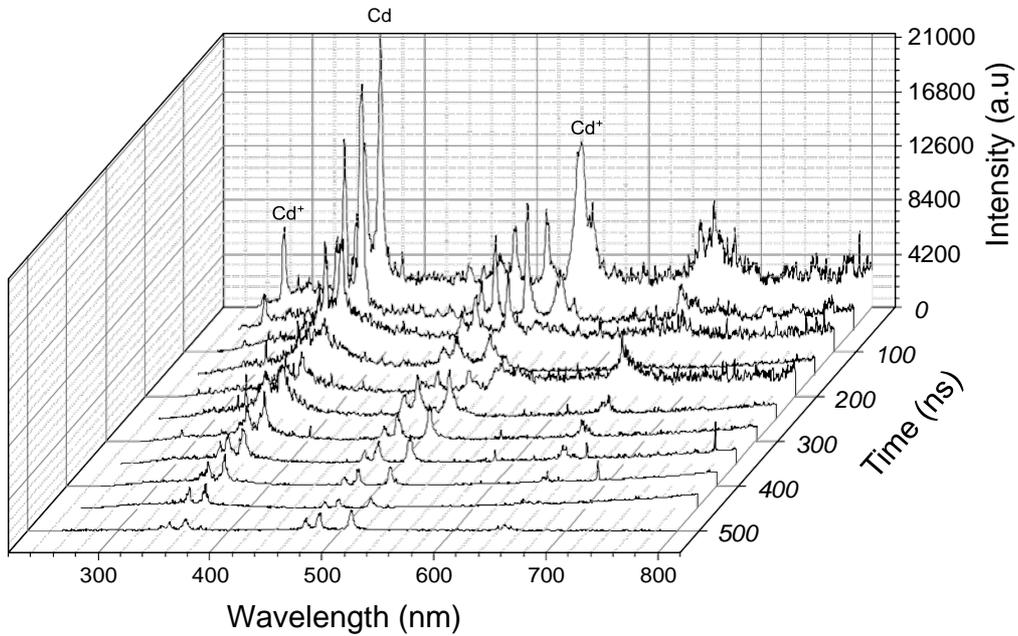


Fig. III.21 : Spectroscopie d'émission optique résolue en temps pour une durée d'impulsion de 100 ns à 10 kV.

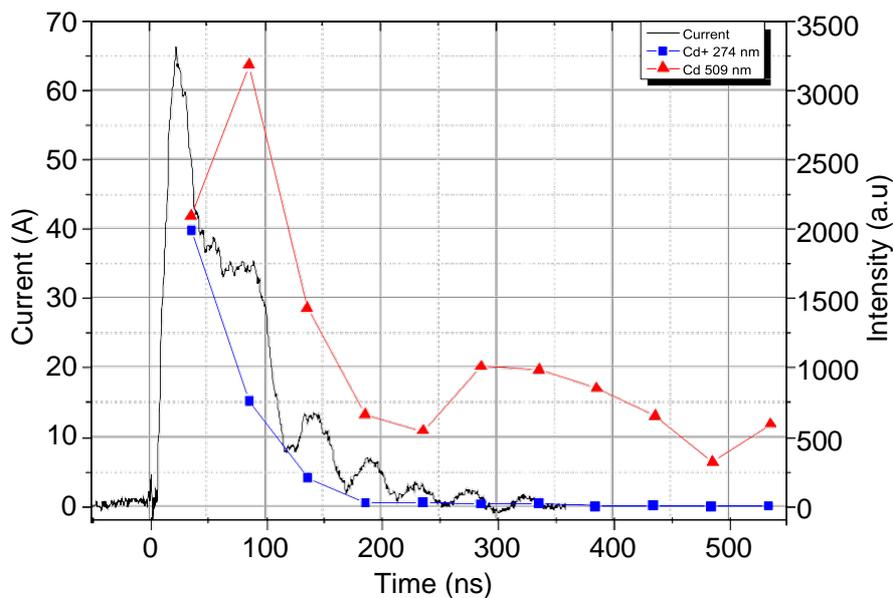


Fig. III.22: Evolution des raies Cd⁺ (274 nm) et Cd (509 nm) en fonction du temps pour une durée d'impulsion de 100 ns à 10 kV. L'évolution temporelle du courant dans la décharge est également indiquée.

III.3.2.2. Cas du système Cd-Ag

Les spectres d'émission optique résolus dans le temps (temps d'intégration de 50 ns) pour des décharges dans l'azote liquide entre une électrode de cadmium et une électrode d'argent ont été enregistrés et sont présentés **Fig. III.23**, pour une tension appliquée de 10 kV et une largeur d'impulsion égale à 100 ns. Il est important de noter que les raies d'émission sont fortement élargies, décalées et parfois déformées (leur forme devient asymétrique), en particulier au début de la décharge, en raison de la contribution importante de l'effet Stark, due à la forte densité électronique dans la décharge (typiquement autour de 10^{16} cm^{-3}) [23].

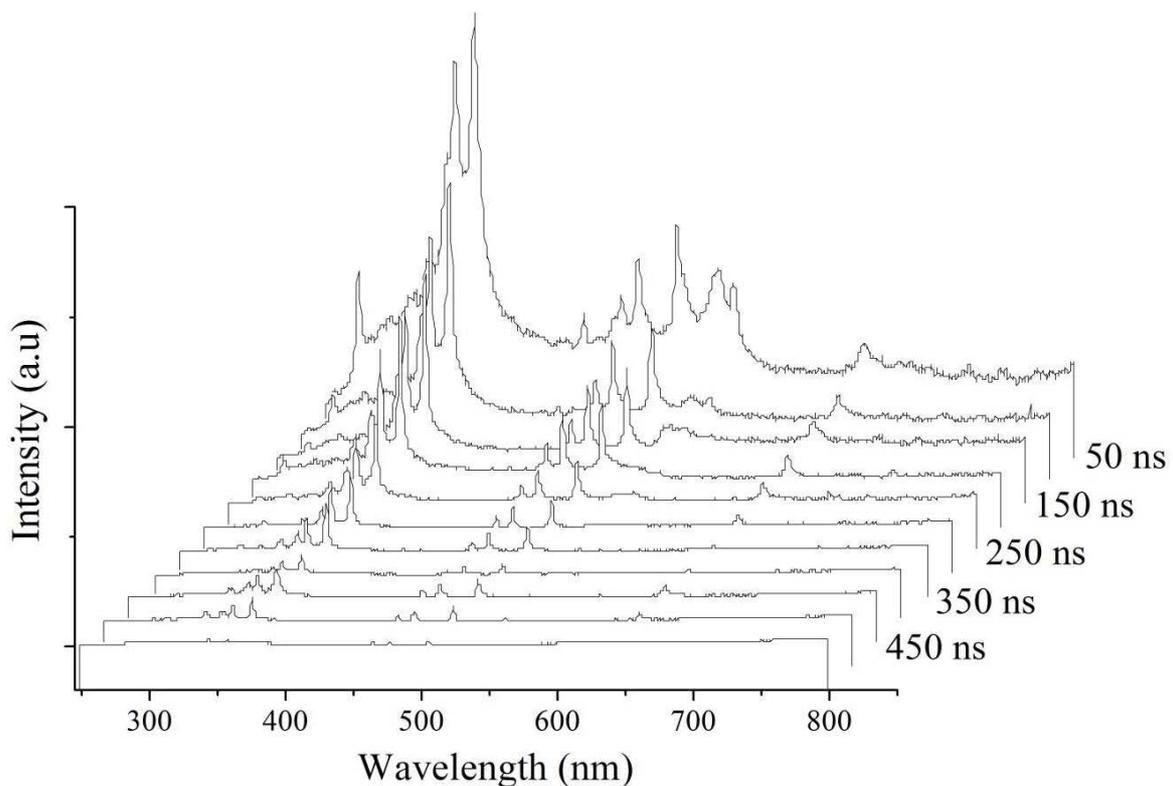


Fig. III.23 : Evolution dans le temps des spectres d'émission optique entre 50 et 550 ns. Temps d'acquisition: 50 ns. Tension appliquée: +10 kV. Largeur d'impulsion: 100 ns.

Un spectre typique correspondant à ces conditions d'opération de la décharge et qui montre les principales transitions de Cd et Ag est présenté **Fig. III.24**. Sur cette figure, nous identifions les transitions en se référant au tableau 2. Si la présence des systèmes Cd I et Cd II est évidente, aucune transition correspondant à l'argent ne peut être évaluée directement à partir de tels spectres en raison du chevauchement résultant de largeur

et décalage des raies ou à la proximité spectrale des raies Ag et Ag⁺ avec celles de Cd ou Cd⁺. Ainsi, la présence du système Ag I dans ces spectres ne peut être établie que grâce à leur évolution temporelle. En effet, lorsque la décharge cesse, les raies ioniques s'effondrent et les autres raies d'émission se rétrécissent.

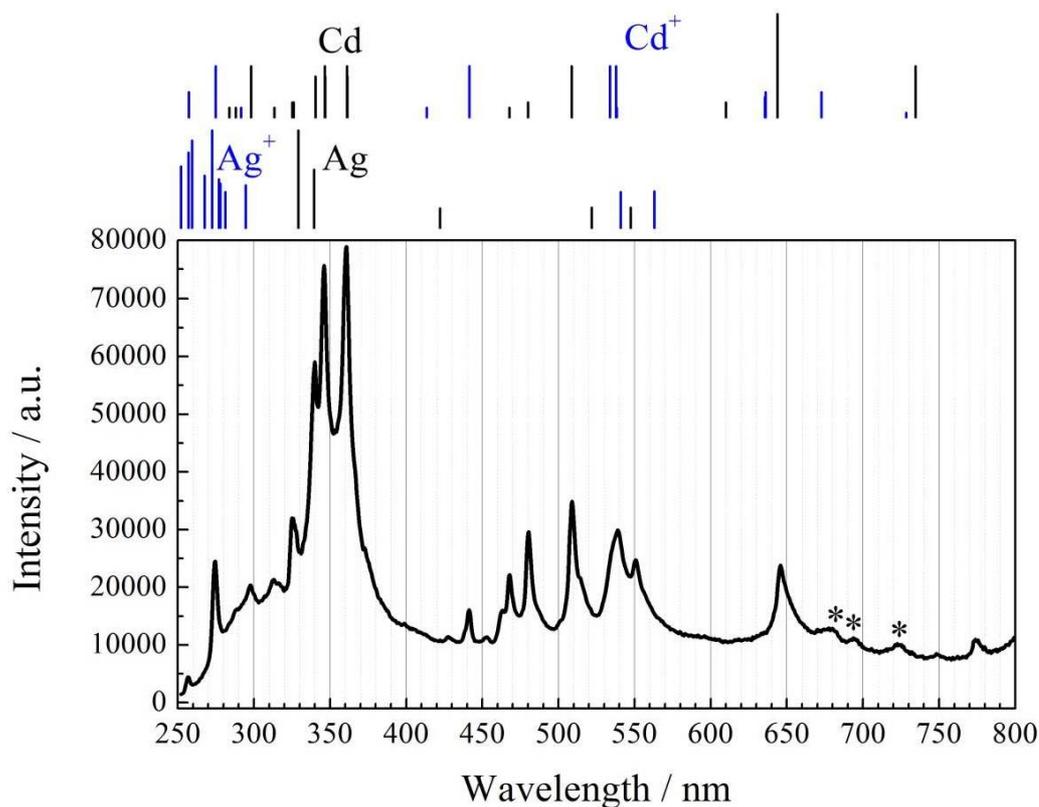


Fig. III.24 : Identification des raies d'émission d'un spectre enregistré dans le domaine 250-800 nm après rupture. Les transitions théoriques sont matérialisées par des barres dont les hauteurs sont proportionnelles à leurs intensités relatives normalisées à la valeur maximale dans le domaine visible. Temps d'acquisition : 50 ns. Tension appliquée : +10 kV. Largeur d'impulsion : 2500 ns. Si les transitions Cd I et Cd II sont clairement présentes, la présence de transitions Ag I ne peut pas être affirmée avec ce seul spectre et nécessite des résultats présentés dans la figure suivante (Fig. III.25). Les étoiles désignent des transitions de second ordre.

Lorsque nous examinons les transitions aux environs de 520 nm dans le spectre présenté **Fig. III.25**, nous observons l'affinement de la raie Cd I à 508,58 nm et l'apparition de la raie Ag I à 520,91 nm après 1300 ns environ, ce qui est encore plus clair dans la post-décharge temporelle (c'est-à-dire au-delà de 2500 ns). Cela ne signifie pas que les atomes d'argent ne sont pas présents au tout début de la décharge, mais simplement qu'ils ne peuvent pas être détectés.

Transition	Longueur d'onde(nm)	Niveau supérieur	Niveau inférieur
Cd II	257.29	6s $^2S_{1/2}$	5p $^2P^{\circ}_{1/2}$
Cd II	274.85	6s $^2S_{1/2}$	5p $^2P^{\circ}_{3/2}$
Cd I	298.06 (298.14)	5s6s 3D J=3	5s5p $^3P^{\circ}$ J=2
Cd I	313.32	5s7s 3S J=1	5s5p $^3P^{\circ}$ J=1
Cd I	325.25	5s7s 3S J=1	5s5p $^3P^{\circ}$ J=2
Cd I	326.11	5s ^{21}S J=0	5s5p $^3P^{\circ}$ J=1
Ag I	328.07	5p $^2P^{\circ}_{3/2}$	5s $^2S_{1/2}$
Ag I	338.29	5p $^2P^{\circ}_{1/2}$	5s $^2S_{1/2}$
Cd I	340.37	5s5d 3D J=1	5s5p $^3P^{\circ}$ J=0
Cd I	346.62 (346.76)	5s5d 3D J=2	5s5p $^3P^{\circ}$ J=1
Cd I	361.05 (361.28)	5s5d 3D J=3	5s5p $^3P^{\circ}$ J=2
Cd II	441.56	5s $^{22}D_{5/2}$	5p $^2P^{\circ}_{3/2}$
Cd I	467.81	5s6s 3S J=1	5s5p $^3P^{\circ}$ J=0
Cd II	2×226.50	5p $^2P^{\circ}_{1/2}$	5s $^2S_{1/2}$
Cd II	2×231.28	5d $^2D_{5/2}$	5p $^2P^{\circ}_{3/2}$
Cd II	2×274.85	6s $^2S_{1/2}$	5p $^2P^{\circ}_{3/2}$
Cd I	479.99	5s6s 3S J=1	5s5p $^3P^{\circ}$ J=1
Ag I	487.41	5s 6s $^4D_{7/2}$	5s 5p $^4F^{\circ}_{9/2}$
Cd I	508.58	5s6s 3S J=1	5s5p $^3P^{\circ}$ J=2
Ag I	520.91	5d $^2D_{3/2}$	5p $^2P^{\circ}_{1/2}$
Cd II	533.75	4f $^2F^{\circ}_{5/2}$	5d $^2D_{3/2}$
Cd II	537.81(538.19)	4f $^2F^{\circ}_{7/2}$	5d $^2D_{5/2}$
Ag I	546.55	5d $^2D_{5/2}$	5p $^2P^{\circ}_{3/2}$
Cd I	643.84	5s5d 1D J=2	5s5p $^1P^{\circ}$
Cd I	2×340.37	5s5d 3D J=1	5s5p $^3P^{\circ}$ J=0
Cd I	2×346.62 (346.76)	5s5d 3D J=2	5s5p $^3P^{\circ}$ J=1
Cd I	2×361.05 (361.28)	5s5d 3D J=3	5s5p $^3P^{\circ}$ J=2

Tableau III.2 : Transitions identifiées correspondant aux transitions d'émission décrites à la Fig. III.24 (les pics doubles non résolus sont indiqués par des parenthèses). Les lignes de second ordre sont écrites $2\times\lambda$

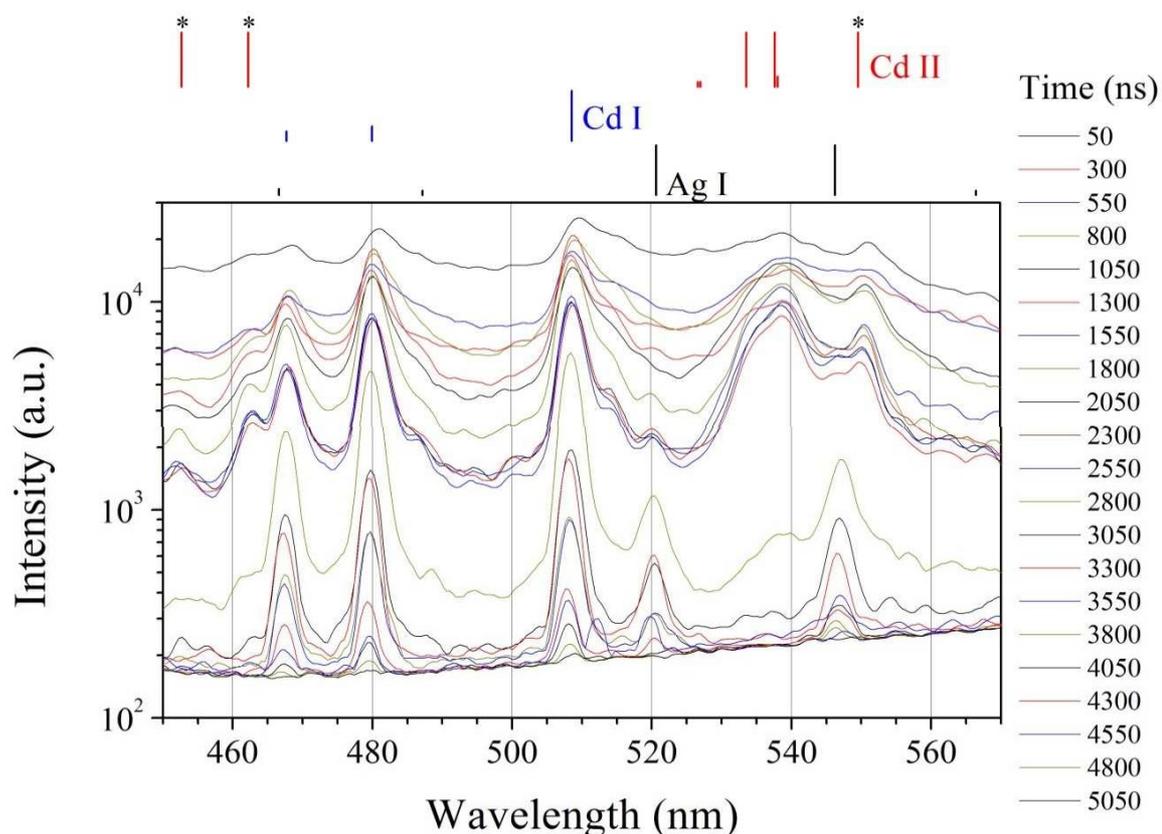


Fig. III.25 : Identification des lignes d'émission entre 450 et 570 nm. Les transitions théoriques sont matérialisées par des barres d'une hauteur proportionnelle à leur intensité relative normalisée à la valeur maximale dans le domaine visible. Temps d'acquisition : 50 ns. Tension appliquée : +10 kV. Largeur d'impulsion : 2500 ns. Les transitions Cd I, Cd II et Ag I sont clairement présentes. Les étoiles indiquent les transitions de second ordre du Cd II. L'épaule visible sur l'aile rouge de la transition Cd I à 508,58 nm est due soit à la raie Ag I à 512,35 nm (son intensité relative est de 1,5% de la raie Ag I à 520,91 nm), soit à la raie Cd I à 515,47 nm (son intensité relative est de 0,6% de la raie Cd I à 508,58 nm).

Sur la figure **Fig. III.26**, est donnée l'évolution temporelle des transitions les plus intenses de l'argent, notamment les raies Ag I à 328,07 et 338,29 nm, qui sont de loin plus intenses que toutes les autres transitions de l'argent, pour des largeurs d'impulsion de 100 ns et 2500 ns. Les lignes sont superposées avec des lignes de cadmium (325,25, 326,11 nm pour la première et 340,37 nm pour la seconde). Nous avons utilisé une méthode de déconvolution pour estimer l'aire des deux transitions Ag I sélectionnées (**Fig. III.27**). Finalement, avec les spectres résolus en temps, nous n'avons pas pu établir la présence de transitions Ag II.

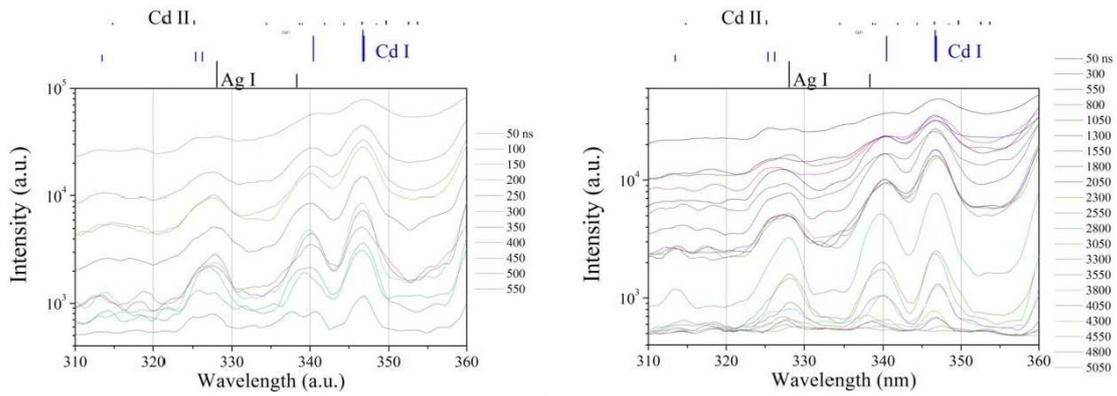


Fig. III.26 : Evolution dans le temps des raies d'émission d'argent à 328,07 et 338,29 nm pour des largeurs d'impulsion de 100 ns a) et 2500 ns b). Les transitions théoriques sont matérialisées par des barres d'une hauteur proportionnelle à leur intensité relative normalisée à la valeur maximale dans la plage visible. Tension appliquée : +10 kV.

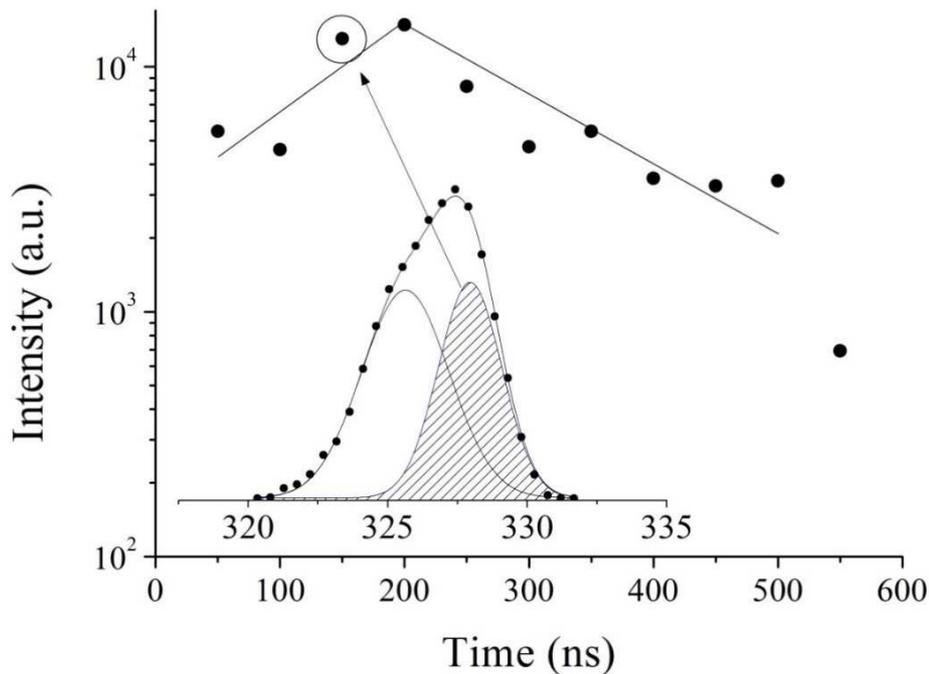


Fig. III.27 : Évolution au cours du temps de la surface de la raie d'émission d'argent à 328,07 nm. Un seul pic à 325,6 nm a été utilisé pour simuler les contributions de Cd I à 325,25 et 326,11 nm dont les intensités relatives sont égales.

Figs III.28.a et III.28.b, nous décrivons l'évolution dans le temps des transitions sélectionnées d'ions Cd^+ (à 274,85 nm, 441,56 et 537,81 nm), d'atomes de cadmium (à 361,05 nm et à 508,58 nm), et d'atomes d'argent (à 328,07 nm et à 546,55 nm). A faible largeur d'impulsion (**Fig. III.28.a**), nous observons des transitions ioniques tant que le courant est non nul. Leur évolution suit assez bien la forme du courant. Les lignes neutres

diminuent de manière exponentielle et sont visibles dans la période de post-décharge qui dure environ 150 à 200 ns. Toutes les transitions neutres sélectionnées évoluent avec des constantes de temps très similaires. Pour une largeur d'impulsion aussi courte, la raie d'émission d'argent à 546,55 nm n'a pu être détectée que pendant la post-décharge. Sur la **Fig. III.28.b**, l'évolution temporelle des transitions d'émission sélectionnées est illustrée pour une largeur d'impulsion de 2500 ns. Les transitions ioniques diminuent en intensité suivant le comportement adopté par le courant et disparaissent dans la période de la post-décharge. Les lignes neutres sont presque constantes quand le courant est non nul et décroissent de manière exponentielle dans la post-décharge, comme cela a déjà été observé pour une largeur d'impulsion de 100 ns. Là encore, les constantes de temps sont presque les mêmes. L'apparition progressive des transitions d'argent à 328,07 nm et à 546,55 nm est indiquée par une ligne pointillée. La présence d'atomes d'argent lors de la décharge est alors établie et il est possible d'affirmer que l'émission d'argent commence en même temps que celle du cadmium (dans une plage de précision de 50 ns).

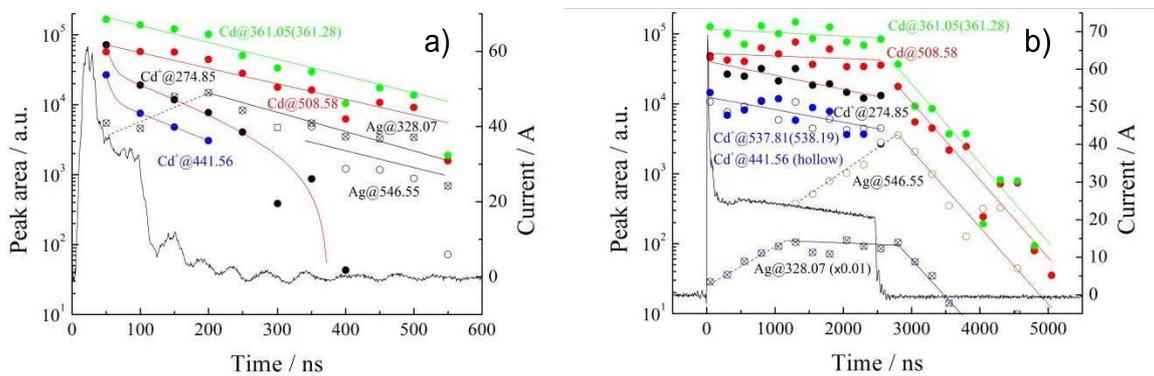


Fig. III.28 : Evolution dans le temps des transitions d'émission sélectionnées a) pour une largeur d'impulsion de 100 ns (données enregistrées toutes les 50 ns) et b) pour une largeur d'impulsions de 2500 ns (données enregistrées toutes les 250 ns). Chaque zone est la valeur intégrée de l'intensité de la transition sur une fenêtre de longueur d'onde pertinente. La ligne pointillée représente l'évolution de la zone de transition argentée au cours de la période de décharge, où cette contribution commence à apparaître comme un épaulement de la ligne Cd I voisine. Le courant circulant dans le plasma est également donné (échelle de droite). L'évolution de la double transition à 537,81 nm et à 538,19 nm était trop faible pour être évaluée et tracée en a).

III.4. Discussion

III.4.1. Théories existantes sur l'assemblage de nanoparticules métalliques

Il n'y a pas tellement de mécanismes possibles pour produire un assemblage linéaire de nanoparticules métalliques. L'un d'eux est basé sur la diélectrophorèse et l'autre sur l'alignement des dipôles.

En 2001, Hermanson *et al.* [24] ont montré la possibilité de faire croître des nanofils d'or dans un champ électrique alternatif à partir d'une suspension de nanoparticules d'or par diélectrophorèse (également dénommée ci-après DEP). La force diélectrophorétique provient de l'interaction des dipôles de particules avec le champ alternatif non uniforme et est dirigée le long du gradient de champ :

$$F_{dep} = \pi a^3 \tilde{\epsilon}_m \Re \cdot \nabla |E_{rms}|^2 \quad (1)$$

avec a le rayon de la particule. $\nabla |E_{rms}|^2$ est le gradient du carré du champ électrique RMS. \Re désigne la partie réelle du facteur de Clausius – Mossotti, qui est la polarisabilité effective de la particule dans le milieu. La valeur absolue de la force exercée sur une particule dépend de $\nabla |E_{rms}|^2$ et aussi de \Re . Ce dernier paramètre est fonction des permittivités relatives complexes de la particule $\tilde{\epsilon}_p$ et du milieu $\tilde{\epsilon}_m$ qui dépendent de ω la fréquence du champ angulaire :

$$\Re = \Re \left(\frac{\tilde{\epsilon}_p(\omega) - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_p(\omega) + 2\tilde{\epsilon}_m} \right) \quad (2)$$

et il est délimité par les inégalités $1 < \Re < -1/2$. La DEP varie donc avec la fréquence du champ appliqué et la permittivité complexe du milieu. La diélectrophorèse positive se produit lorsque $\Re > 0$, la force est dirigée vers les points de champ électrique élevé et les particules se rassemblent sur les bords des électrodes. La réciproque de ceci est la DEP négative qui se produit lorsque $\Re < 0$, la force est dans la direction de la diminution de l'intensité du champ et les particules sont repoussées à partir des bords de l'électrode.

La fréquence du champ AC doit être dans la gamme du MHz typiquement pour piéger des nanoparticules de diamètres compris entre 10 nm et 100 nm [25].

L'agrégation ne se produit que lorsque la concentration de particules accumulées près de l'extrémité du fil est suffisamment élevée. En effet, la force diélectrophorétique doit surmonter la répulsion électrostatique entre les particules pour permettre leur agrégation. Le transport des particules diélectrophorétiques aux extrémités des fils est alors primordial pour maintenir la croissance des fils et éviter les effets d'épuisement de matière au niveau des extrémités.

La dépendance en fréquence de \mathfrak{R} est donnée par:

$$\mathfrak{R} = \left(\frac{\varepsilon_p(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_p(\omega) + 2\varepsilon_m} \right) \left[\frac{3(\varepsilon_p \sigma_m - \varepsilon \sigma)}{\tau_{MW}(\sigma_p + 2\sigma_m)^2 (1 + \omega^2 \tau_M^2)} \right]^{-1} + (\mathfrak{R}_0 - \mathfrak{R}_\infty) (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (3)$$

où σ désigne la conductivité électrique [26]. À haute fréquence, $\omega \gg \tau_{MW}^{-1} = \frac{\sigma_p + 2\sigma_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}$ et

$$\mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}_\infty = \left(\frac{\varepsilon_p(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_p(\omega) + 2\varepsilon_m} \right). \text{ À faible fréquence, } \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}_0 = \left(\frac{\sigma_p(\omega) - \sigma_m}{\sigma_p(\omega) + 2\sigma_m} \right).$$

Dans le cas de particules métalliques, $\mathfrak{R} = 1$ car les électrons de la bande de conduction se redistribuent continuellement pour réduire à zéro le champ électrique interne. Ensuite, en prenant une distance de 100 μm dans l'azote liquide, si $a = 10 \text{ nm}$, on trouve à 10 kV, ce qui correspond typiquement à l'ordre de grandeur trouvé dans d'autres travaux (voir, par exemple, la référence [27]) où se produit une agrégation. Cette hypothèse signifie également que la force diélectrophorétique ne dépend pas de la matière car tous les métaux se comportent de la même manière.

D'autre part, Liao et ses collaborateurs [28] ont suggéré un mécanisme pour l'assemblage d'agrégats linéaires impliquant la formation de charges asymétriques sur des particules individuelles qui s'assemblent pour devenir des dimères. Le moment dipolaire intégratif d'un dimère est supérieur à celui d'une seule particule et attire donc plus fortement une autre nanoparticule de cadmium, entraînant une croissance de la chaîne. Placés dans un champ électrique, les dipôles s'orientent le long des lignes de champ et se lient par interaction électrostatique. Ce mécanisme est possible avec des particules neutres principalement présentes dans les post-décharges spatiales et temporelles.

III.4.2 Mécanisme proposé

Dans chaque nano-objet, on observe la présence de briques élémentaires constituées de nanoparticules de petite taille (5-10 nm pour Cd et 30-50 nm pour Ag). Deux études non déclarées ont été réalisées : l'une avec des électrodes Cd-Cd et l'autre avec des électrodes Ag-Ag, à partir desquelles nous avons pu tirer les conclusions suivantes. Dans le cas du cadmium, les particules sont plus allongées si le champ électrique appliqué est plus élevé. Ce n'est pas vrai pour les agglomérats d'argent dont la forme dendritique est très commune. Les particules de cadmium apparaissent après une période qui dépend de la tension appliquée. À 10 kV, ils ne sont visibles qu'après plusieurs centaines de nanosecondes, mais à 4 kV, ils sont visibles à partir de 100 ns. Au contraire, quelles que soient les tensions appliquées, les agglomérats d'argent ne sont synthétisés qu'après plusieurs centaines de nanosecondes. Nous reconnaissons donc volontiers que les mécanismes de croissance sont différents pour chaque élément.

Dans les deux cas, les briques élémentaires sont synthétisées en premier, probablement par condensation de la vapeur métallique correspondante, car leur taille moyenne est définie autour de valeurs spécifiques. Cependant, ces briques sont assemblées différemment. En spectroscopie d'émission optique, l'intensité des espèces neutres émissives pendant la décharge décroît lentement, alors que les raies ioniques du cadmium s'atténuent plus rapidement et suivent le courant appliqué.

L'influence du champ électrique sur la croissance des objets en cadmium suggère que les briques élémentaires sont sensibles à ce champ électrique, ce qui n'est pas le cas de l'argent. Le champ électrique ne peut permettre l'assemblage linéaire observé qu'une fois les nanoparticules formées, ce qui nécessite un peu de temps après le claquage.

Comme expliqué précédemment, la fréquence nécessaire pour assembler par diélectrophorèse des nanoparticules métalliques de quelques dizaines de nanomètres doit être comprise dans la gamme des MHz. Dans la situation actuelle, le courant alternatif généré par l'impulsion nanoseconde (voir les oscillations sur la **Fig. III.25a**) est d'environ 20 MHz. Néanmoins, si un tel mécanisme était efficace, il s'appliquerait non seulement au cadmium mais également à l'argent. En outre, la force serait plus élevée pour l'argent car la taille moyenne des particules d'argent est supérieure à celle des particules de cadmium (voir équation 1). Par conséquent, nous proposons d'éliminer ce mécanisme.

Concernant la possibilité d'assembler des nanoparticules sous forme de dipôles nécessite d'introduire une différence entre le cadmium et l'argent. Nous suggérons que l'asymétrie initiale de la distribution de charges serait due à la forme non sphérique des nanoparticules de cadmium (**Fig. III.16c**), contrairement aux particules d'argent. McCreery et Greenside [29] ont calculé numériquement une densité de charge surfacique non uniforme σ pour une surface cubique équipotentielle conductrice chargée en équilibre électrostatique (**Fig. III.29a**). En raison de leur cristallographie, les nanoparticules de cadmium sont sujettes à un distribution de la charge non uniforme, puis à un assemblage linéaire par interaction dipôle-dipôle.

Cette situation suppose que l'assemblage de deux nanoparticules de Cd n'est possible que si la zone d'un cube où la charge négative est principalement située face à la zone de l'autre cube où se trouve principalement la charge positive. Cela nécessite un décalage de la moitié de la longueur du bord du cube, comme illustré à la **Fig. III.29b**. Un tel décalage est observé à fort grossissement (**Fig. III.29c**).

Etant donné que le temps nécessaire à la mise en place des processus thermiques est bien plus long que la durée de décharge (des centaines de μs par rapport à des centaines de ns), nous excluons également tout mécanisme de transport régi par le transfert de chaleur.

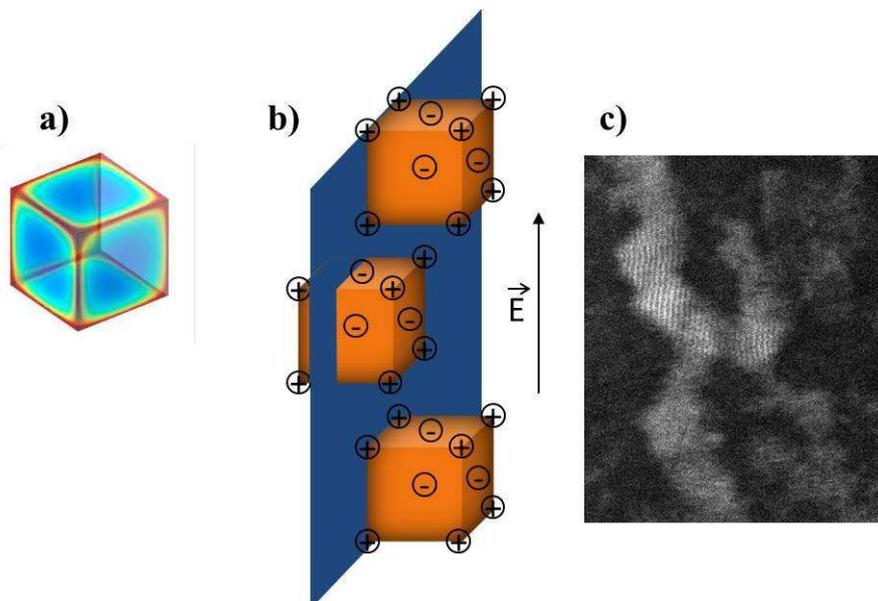


Fig. III.29 : a) Tracé de densité de couleur de McCreery et Greenside de la densité de charge de surface non uniforme sur les faces d'une surface cubique équipotentielle conductrice [29]. Reproduit avec la permission d'Elsevier. b) Illustration schématique du processus d'auto-assemblage de chaînes de nanoparticules de Cd métalliques basé sur le modèle d'assemblage dipolaire de Liao et al. [28]. c) Grossissement d'un fil de Cd montrant le décalage d'une demi-longueur de bord entre les particules cubiques primaires.

Il est probable que la formation des briques élémentaires se produit lors de la décharge. Il y aurait donc deux étapes principales :

- la synthèse de briques élémentaires,
- leur assemblage pour former des fils ou des particules.

Le rôle de la tension appliquée n'est pas seulement lié à la polarisation des briques mais également à leur densité. Lorsque la tension appliquée augmente, l'érosion des électrodes est plus forte (flux de courant plus élevé), conduisant à plus de briques. La cinétique globale de leur formation est améliorée. Ceci ne s'applique que si nous supposons que dans la plage de tension limitée utilisée pour les expériences (de 4 à 10 kV), la répartition de la pression dans l'espace et dans le temps n'est pas fortement affectée.

D'autre part, leur assemblage commence lorsque leur concentration est suffisamment élevée. Si la tension appliquée est élevée, le démarrage se produit plus tôt (ou la distance à l'axe du plasma est plus courte). Le champ électrique restant étant plus élevé, les particules de Cd ont tendance à être allongées, la transition de la 2D (champ électrique non-nul) à la 3D (champ électrique nul) étant retardée. Sur la **Fig. III.12**, nous observons que des particules de cadmium allongées sont produites à 500 ns et 10 kV mais sont toujours cubiques à 4 kV.

L'assemblage de nanoparticules d'argent en structures dendritiques bidimensionnelles est supposé être dû soit à la diffusion en surface lorsque les nanoparticules sont tombées sur le substrat, soit à l'existence de gradients de pression qui ne permettent la diffusion qu'à l'intérieur de couches à iso-pression conduisant à des objets 2D. La synthèse à partir d'électrodes en argent pur conduit à des plaques 2D empilées (voir **Fig. III.30**). La diffusion en surface est supposée très limitée car le substrat est à 77 K. L'autre processus, dû aux gradients de pression, est plus probable. La présence de cadmium pourrait être indirectement responsable d'une modification du processus d'assemblage des particules d'argent (par exemple, une température ou une pression de décharge différente), entraînant la formation de structures dendritiques au lieu de structures denses.

Le fait que les nano-objets restent non alliés, constitués d'éléments purs, suggère que les vapeurs ne se mélangent pas. La structure de la décharge est probablement telle que les vapeurs de cadmium et d'argent réagissent près de l'électrode où elles sont produites. Des

analyses d'images acquises par iCCD picosecondes et filtrées en longueur d'onde, sont maintenant programmées pour vérifier cette hypothèse.

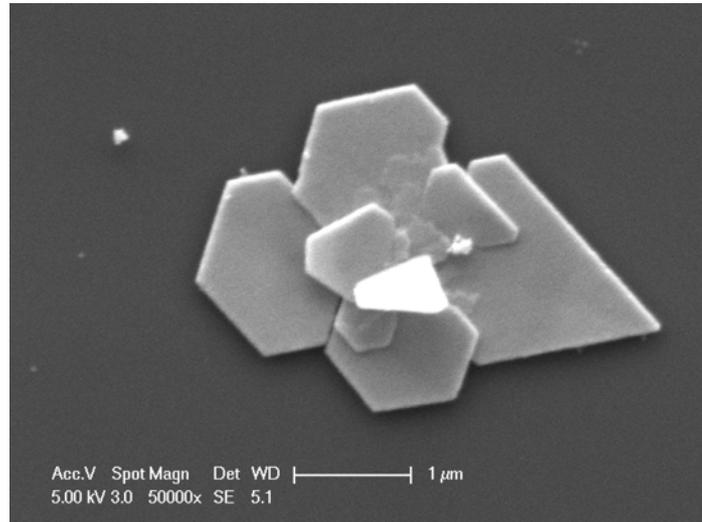


Fig. III.30 : Synthèse d'objets 2D en argent entre deux électrodes en argent pur. Tension appliquée : 10 kV. Distance inter-électrodes : 100 μm . Largeur d'impulsion : 100 ns.

III.5. Conclusions et perspectives

Pour résumer, les décharges entre deux électrodes pointe en cadmium dans l'azote liquide ont donné des résultats inattendus. En effet, en jouant sur la valeur de la haute tension appliquée, nous pouvons obtenir des formes particulières des nano-objets composés de CdO en totalité comme des cubes et des fils. Les nanoparticules élémentaires sont des nanocubes de cadmium qui s'assemblent pour former des cubes submicrométriques via un mécanisme de type TKL. Concernant la spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps, nous avons détecté la présence d'ions cadmium

D'autre part, nous avons réalisé la synthèse de nano-objets par des décharges entre une électrode d'argent et une d'électrode de cadmium. Dans nos conditions, elles ne pouvaient pas conduire à la formation d'alliages. Les briques élémentaires ont des formes cubiques pour le cadmium et sont sphériques pour l'argent. L'émission de raies ioniques et neutres de cadmium est utile pour suivre la dynamique de la décharge et la comparer au temps de post-décharge. Les deux ont une durée de vie similaire. Par exemple, pour une largeur d'impulsion de 100 ns, la décharge et la post-décharge durent environ 250 ns. Nous n'avons pu détecter aucune ligne d'argent ionique, probablement à cause des voies d'excitation conduisant à des niveaux atomiques supérieurs à l'état fondamental des ions. La modélisation des lignes de transition est en cours mais la tâche est compliquée. Il sera

utile d'avoir accès aux paramètres du plasma.

L'assemblage de briques de Cd de type cubique en fils ou en particules allongées est attribué à un mécanisme d'interaction dipôle-dipôle rendu possible grâce à la forme des briques qui permet une répartition non uniforme de la charge. La possibilité de diélectrophorèse est exclue. Les briques d'argent forment des agglomérats dendritiques.

III.6. Références

- [1] N. Talijan; V. Ćosović; J. Stajić-Trošić; A. Grujić; D. Živković; E. Romhanji, *Microstructure and properties of silver based cadmium free electrical contact materials*, J. Mining and Metallurgy, **43** (2007) 171-176.
- [2] N. Talijan; J. Stajić-Trošić; V. Ćosović; A. Grujić; et al., *Composite Ag-CdO electrical contacts made by inner oxidation*, 6th International Power Systems Conference, Timisoara (Romania), Proceedings, (2005) 569.
- [3] A. M. Nawar, N. A. Aal, N. Said, F. El-Tantawy, and F. Yakuphanoglu, *Improving the optical and electrical properties of Zinc Oxide thin film by Cupric Oxide dopant*, IOSR J. Appl. Phys, **6** (2014) 17-22.
- [4] S. Reddy, B. K. Swamy, U. Chandra, B. Sherigara, H. Jayadevappa, *Synthesis of CdO nanoparticles and their modified carbon paste electrode for determination of dopamine and ascorbic acid by using cyclic voltammetry technique*, Int. J. Electrochem. Sci., **5** (2010) 10-17.
- [5] P.M. Babu, G.V. Rao, P.S. Reddy, S. Uthanna, *Bias voltage dependence properties of cadmium oxide films deposited by d.c. reactive magnetron sputtering*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **15** (2004) 389-394.
- [6] L.M. Su, N. Grote, F. Schmitt, *Diffused planar InP bipolar transistor with a cadmium oxide film emitter*, Electron. Lett., **20** (1984) 716-717.
- [7] F. Atay, I. Akyuz, S. Kose, E. Ketenci, V. Bilgin, *Optical, structural and surface characterization of CdO: Mg films*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **22** (2011) 492-498.
- [8] R. S. Mane, H. M. Pathan, C. D. Lokhande, S. H. Han, *An effective use of nanocrystalline CdO thin films in dye-sensitized solar cells*, Sol. Energy, **80** (2006) 185-190.
- [9] A. J. Varkey, A. F. Fort, *Transparent conducting cadmium oxide thin films prepared by a solution growth technique*, Thin Solid films, **239** (1994) 211-213.
- [10] F. A. Benko, F. P. Koffyberg, *Quantum efficiency and optical transitions of CdO photoanodes*, Solid State Commun., **57** (1986) 901-903.

- [11] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready- Reference Book of Chemical and Physical Data*, CRC Press-Boca Raton, (1996).
- [12] R. R. Salunkhe, D. S. Dhawale, D. P. Dubal, C. D. Lokhande, *Sprayed CdO thin films for liquefied petroleum gas (LPG) detection*, *Sens. Actuat. B*, **140** (2009) 86-91.
- [13] S. Kumar, A. K. Ojha, B. Walkenfort, *Cadmium oxide nanoparticles grown in situ on reduced graphene oxide for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye under ultraviolet irradiation*, *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, **159** (2016) 111-119.
- [14] A. M. Mostafa, S. A. Yousef, W. H. Eisa, M. A. Ewaida, E. A. Al-Ashkar, *Synthesis of cadmium oxide nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid environment*, *Optik* **144** (2017) 679-684.
- [15] J. H. KIM, Y. C. HONG, and H. S. UHM, *Direct Synthesis and Characterization of CdO Nano-Cubes*, *Jap. J. Appl Phys.*, **46** (2007) 4351-4354.
- [16] T. -J. Kuo, M. H. Huang, *Gold-Catalyzed Low-Temperature Growth of Cadmium Oxide Nanowires by Vapor Transpor*, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 13717-13721.
- [17] J. T. Hu, T. W. Odom and C. M. Lieber, *Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes*, *Acc. Chem. Res.*, **32** (1999) 435-445.
- [18] Y. S. Shen, P. Lattari, J. Gardner, H. Wiegard, *ASM Handbook, Powder Metal Tehnologies and Applications* **7** (1998) 1025.
- [19] N. Talijan; J. Stajić-Trošić; V. Ćosović; A. Grujić; E. Romhanji, *Electrical and mechanical properties of silver based electical contact materials*, 4th Balkan Conference on Metallurgy, Zlatibor (Serbia), *Proceedings of*, (2006) 445.
- [20] N. Lorrain, L. Chiffon, C. Carry, P. Delcroix, G. Le Caër, *Kinetics and formation mechanisms of the nanocomposite powder Ag–SnO₂ prepared by reactive milling*, *Mat. Sci. Eng. A*, **367** (2004) 1-8
- [21] N. Talijan, *Electrical contact materials based on silver*, *ZAŠTITA MATERIJALA*, **52** (2011) 173-180.

- [22] 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*, Journal of Applied Physics, **113** (2013) 043301-043310.
- [23] T. Belmonte, C. Noel, T. Gries, J. Martin, G. Henrion, *Theoretical background of optical emission spectroscopy for analysis of atmospheric pressure plasmas*, Plasma Sources Sci. Technol., **24** (2015) 064003-064032.
- [24] K.D. Hermanson, S.O. Lumsdon, J.P. Williams, E.W. Kaler, O.D. Velev, *Dielectrophoretic assembly of electrically functional microwires from nanoparticle suspensions*, Science, **294** (2001) 1082-1086.
- [25] L. Bernard, M. Calame, S.J. Van Der Molen, J. Liao, C. Schönenberger, *Controlled formation of metallic nanowires via Au nanoparticle ac trapping*, Nanotechnology, **18** (2007) 235202-235208.
- [26] S. O. Lumsdon, D.M. Scott, *Assembly of colloidal particles into microwires using an alternating electric field*, Langmuir, **21** (2005) 4874-4880.
- [27] A. Ramos, H. Morgan, N.G. Green, A. Castellanos, *Ac electrokinetics: a review of forces in microelectrode structures*, Journal of Physics D: Applied Physics, **31** (1998) 2338-2353.
- [28] J. Liao, Y. Zhang, W. Yu, L. Xu, C. Ge, J. Liu, N. Gu, *Linear aggregation of gold nanoparticles in ethanol*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **223** (2003) 177-183.
- [29] K. McCreery, H. Greenside, *The electric field of a uniformly charged non-conducting cubic surface*, Physics Education, **1607** (2016) 07703-07743.

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

La production de nanoparticules d'alliage de Co-Ni à l'aide de décharges spark est démontrée dans ce chapitre. Plusieurs configurations d'électrodes ont été testées à cette fin. Des nanoparticules d'alliage $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ ont été synthétisées. Les décharges sont produites en utilisant un bain d'azote liquide avec une électrode de Ni faisant face à une électrode de Co. Cette production est accompagnée d'une formation de nanoparticules cubiques de Ni ainsi que de nanoparticules de cobalt sphériques facettées. La formation des alliages est attribuée à un temps de résidence suffisamment long des espèces de Ni et de Co dans la décharge (de l'ordre de 100 ns) et à leur miscibilité totale. Il s'est avéré qu'il est aussi possible de synthétiser, par un autre mécanisme, des particules d'alliage $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ ayant des tailles typiques de 100 nm quand les décharges sont générées en deux temps. Dans un premier temps, des décharges entre des électrodes de nickel enrichissent le bain en nanoparticules de nickel puis dans un second temps, entre des électrodes de cobalt permettent la production de nanoparticules d'alliage. Échanger l'ordre de la génération des décharges et commencer par du cobalt avant de réaliser des décharges entre des électrodes de nickel dans le bain chargé en cobalt ne mène pas à la formation d'alliage. Ce second mécanisme de synthèse de nanoparticules d'alliage dans ce procédé à deux étapes est discuté.

IV.1. Introduction

Le système thermodynamique Co-Ni a été évalué de manière critique par Nishizawa et Ishida [1] en passant en revue les données de la littérature disponibles jusqu'en 1985. Le diagramme de phase Co-Ni, reporté sur la **Fig. IV.1**, est caractérisé par une phase liquide en équilibre sur toute la gamme de composition (*i.e.* du cobalt pur ($T_m=1495$ °C) au nickel pur ($T_m=1455$ °C)) avec une solution solide de groupe d'espace $Fm3m$ notée A1- (Co, Ni). Selon les expériences [2], le processus de solidification a lieu sur une fenêtre thermique étroite de

quelques degrés seulement, les approches théoriques [3] indiquant que la fenêtre est plus étroite encore $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ à 50% de Nickel. À $422\text{ }^{\circ}\text{C}$, la transformation cfc en hcp (A1 – A3) a lieu pour le cobalt pur. Le champ à deux phases A1- (Co, Ni) + A3- (Co, Ni) n’a pas été déterminé expérimentalement en raison de la difficulté à atteindre l’équilibre à basse température. Cette transformation martensitique entre les deux phases se produit dans une gamme de composition qui s’étend jusqu’à environ 35% de nickel. Des informations sur les limites d’équilibre entre A1- (Co, Ni) et A3- (Co, Ni) ont été obtenues indirectement soit à partir des températures expérimentales de début de transformation martensitique M_s et de transformation austénitique A_s mesurées respectivement en suivant des rampes de refroidissement et de chauffage [5-6], soit à partir des températures expérimentales correspondant aux transformations martensitiques M_d et austénitiques A_d induites par déformation plastique [7]. La ligne en pointillés correspond à une transformation magnétique (température de Curie).

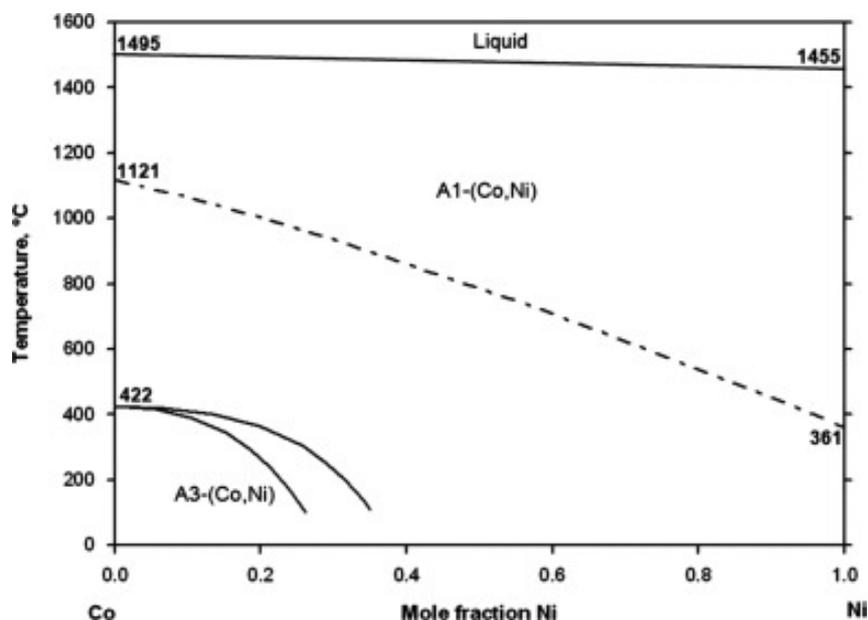


Fig. IV.1 : Diagramme de phase Co-Ni selon l'évaluation critique de Nishizawa et Ishida [1] .

Plusieurs groupes ont étudié la formation d’alliages à partir de décharges spark dans des liquides mais dans la majorité des cas étudiés, si on utilise deux électrodes composées de différents matériaux, on va produire des nanoparticules distinctes formées de chacun des matériaux. Les nanoparticules peuvent être des composites si les deux matériaux ne sont

pas miscibles [8] mais ne formeront pas d'alliage. Saito et *al.* [9] ont étudié plusieurs systèmes: NiCu, NiCr, BiSn, SbSn et SnPb. En générant des décharges continues entre une cathode d'un de ces alliages et une anode en Pt immergée dans un électrolyte de 0,1 M (NaOH ou KCl), des nanoparticules en solution solide de Cu – 43% Ni, Cu – 66% Ni, Ni – 21% de Cr et Ni-9% de Cr ont été obtenus tandis que des nanoparticules de Bi-30% Sn et de 25% de Zn et SnSb se sont avérées oxydées. De plus, des nanoparticules constituées de Sn - 35% de Pb ont manifesté la présence simultanée de phases riches de Pb et de composés. Dans tous les cas, de grandes nanoparticules (NP) ayant des diamètres supérieurs à 100 nm ont été obtenues. Kim et *al.* [10] ont utilisé des électrodes de Pd et de Pt dans une solution de KOH pour synthétiser les nanoparticules Pt₁Pd₉₉ et Pt₉₄Pd₆ en ayant recours à une excitation directe en courant continu. En utilisant des impulsions bipolaires, ils ont obtenu un mélange contenant des nanoparticules de Pt, Pd et Pt₄₀Pd₆₀ (2–3 nm de diamètre). Pootawang *et al.* [11] ont utilisé des décharges en courant continu pulsées entre des électrodes de Pt et d'Ag dans une solution contenant de l'eau, du NaCl et du dodécylsulfonate de sodium. Des nanocomposites de particules bimétalliques Ag / Pt ont été détectées avec des NP en oxyde de platine. Mardanian et *al.* [12] ont mis une poudre de CuInSe₂ dans une tasse d'éthanol, sous une excitation pulsée en courant alternatif d'un fil de tungstène. Ils ont obtenu un mélange de nanoparticules de Se, In, In₄Se₃, CuSe₂ et CuInSe₂ ayant des tailles comprises entre 20 et 40 nm assemblées en agglomérats de 80 à 200 nm. Chang et *al.* [13] ont obtenu des nano-composites de Co/Ag à partir d'une électrode en Co et d'une autre en Ag, sans toutefois clarifier les mécanismes de synthèses de ces NCs ou si les particules alliées sont majoritaires ou minoritaires.

Kabarra et *al.* ont étudié la possibilité de synthétiser des nanoparticules d'alliage dans les systèmes suivants: Cu – Zn, [14] Cu – Ag, [15] et Si – Sn [16] et Trad et *al.* [17] dans le système Ag – Cd. Les décharges dans ces travaux ont été faites dans l'azote liquide qui empêche l'oxydation des vapeurs pendant le processus de décharge. L'oxydation ne se produit que lorsque les nanoparticules sont extraites du liquide, étape obligatoire avant tout processus de caractérisation. Lors de l'utilisation d'électrodes en alliage, des nanoparticules en alliage sont produites, mais avec des compositions appauvries en l'élément le plus volatil. Aucun alliage n'a été obtenu lorsque les électrodes sont constituées d'un seul élément. Une

deuxième étape par traitement laser est alors nécessaire pour allier les nanoparticules produites lors de la première étape par décharge spark [18].

Dans ce chapitre, nous étudions la possibilité de former des nanoparticules d'alliage Co-Ni. Nous avons choisi d'étudier le système Co-Ni, un système composé de deux éléments miscibles : Co et Ni sous forme d'un alliage monophasé. Le choix de ce système bimétallique résulte de la solubilité totale d'un élément dans l'autre. Les deux éléments ont des masses molaires et des rayons atomiques proches. Le nickel est plus réductible que le cobalt, mais les potentiels électrochimiques sont très proches : ces deux éléments peuvent conduire à la formation d'un alliage quelle que soit sa composition nominale. Plusieurs configurations d'électrodes ont été testées. Nous avons d'abord étudié la formation de NPs de cobalt (respectivement de nickel) produites entre deux électrodes de cobalt (respectivement de nickel). Ensuite, des décharges ont été effectuées entre deux électrodes de nickel dans le même liquide où des NPs de cobalt ont été formées dans une première étape. Avec cette méthode en deux étapes, on vise à obtenir des NPs alliées de type CoNi. Finalement, des expériences utilisant simultanément une électrode de Ni et une de Co, placées face à face, ont aussi été réalisées.

IV.2. Dispositif expérimental et synthèse des nanostructures

IV.2.1. Conditions expérimentales

Le dispositif utilisé est le même que celui détaillé dans le chapitre II et dans la référence [19]. Les décharges étaient pulsées à 10 Hz pendant 30 minutes quelle que soit la configuration. Donc, la durée totale du traitement est de 30 min pour un processus en une étape et de 60 min pour un processus en deux étapes. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été modifiés, à savoir la tension appliquée de 4 et 10 kV, la largeur d'impulsion de décharge de 75 à 2500 ns. Seuls les résultats à 7 kV et 200 ns seront présentés, la largeur d'impulsion affectant seulement la quantité des nanoparticules, de façon similaire à la durée du traitement, mais pas leurs proportions respectives. Une distance inter-électrodes de 100 μm a été choisie pour toutes les expériences. Il convient de mentionner ici que le changement de l'électrode de puissance, c'est-à-dire l'électrode connectée à la haute tension - par exemple de Ni à Co en configuration Ni-Co - conduit aux mêmes résultats et

conclusions sur la synthèse des nanoparticules. C'est probablement parce que le changement de l'électrode de puissance n'affecte que la phase initiale de la décharge, qui dure entre 2 et 5 nanosecondes typiquement, avant la transition à l'arc, ensemble du processus étant plus long que 75 ns. La haute tension impulsionnelle est appliquée à la première électrode, la deuxième étant reliée à la masse. La configuration adoptée ici est celle de type pointe-pointe. Dans un premier cas, les électrodes sont deux fils du même matériau de 1 mm de diamètre, soit en cobalt (**Fig. IV.2a**), soit en nickel (**Fig. IV.2b**), soit en un alliage cobalt/nickel ($\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$) (**Fig. IV.2d**). Des traitements Co/Co puis Ni/Ni ou Ni/Ni puis Co/Co peuvent être réalisés successivement dans le même liquide (**Fig. IV.2e**). Dans un dernier cas, une pointe de cobalt et une autre de nickel sont utilisées simultanément (**Fig. IV.2c**). Les deux électrodes sont immergées dans un récipient, de type Vase Dewar (de volume 80 cm^3) rempli d'azote liquide. Les nanoparticules obtenues à la fin des synthèses sont collectées sur des grilles de TEM déposées au fond du Vase Dewar en-dessous des pointes. Elles sont caractérisées par microscopies électroniques à balayage et en transmission (voir paragraphe II.5.1) de façon à obtenir des informations concernant la morphologie, la cristallinité et la composition chimique.

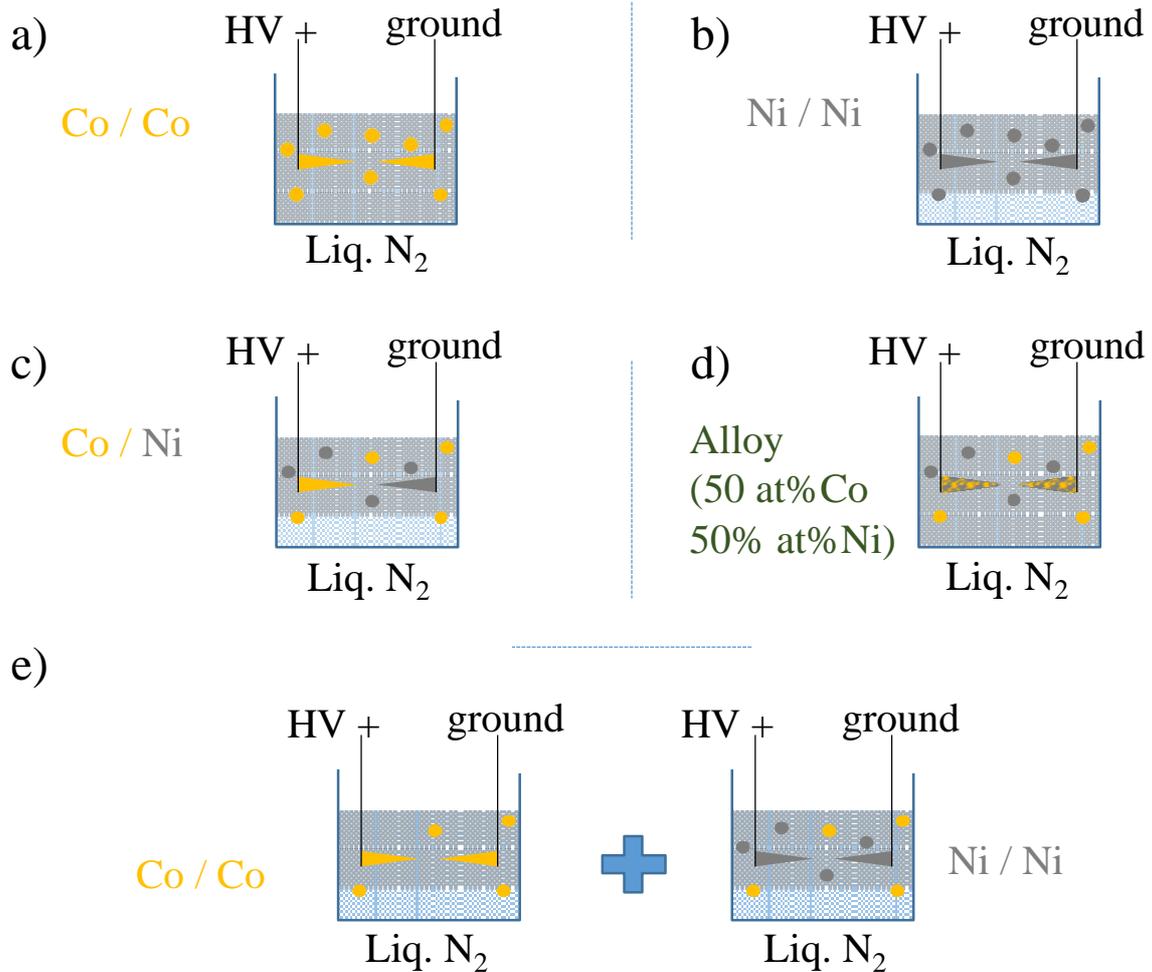


Fig. IV. 2 : Différentes dispositions d'électrodes utilisées. 18 000 décharges sont exécutées pour chaque étape quelle que soit la configuration. La durée totale du traitement est de 30 min pour un processus en une étape et de 60 min pour un processus en deux étapes.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Synthèse de nanoparticules à élément unique Ni ou Co

La **Fig. IV.3** montre des images HR TEM de nanoparticules de nickel et de cobalt synthétisées en utilisant des électrodes Ni et Co, respectivement, selon les configurations **Figs. IV.2.a** et **IV.2.b**. Comme mentionné précédemment, l'oxydation des nanoparticules par l'air ambiant est le seul mécanisme d'oxydation significatif qui se produit une fois que l'azote liquide s'est évaporé et a laissé les nanoparticules sans protection. Rebiai et al. [27] ont découvert que la solubilité de l'eau dans l'azote liquide pouvait être aussi élevée que 10 ppm. Ensuite, l'oxydation n'est pas impossible pendant le processus de décharge car l'azote liquide

agit comme un réservoir non totalement négligeable d'espèces oxydantes. Néanmoins, cet effet est extrêmement limité en raison de la teneur très faible en espèces oxydantes en phase liquide et de l'énorme surface spécifique des nanoparticules qui agissent comme un piège Getter. Des expériences réalisées dans un processus en deux étapes en enveloppant des nanoparticules de cuivre avec une gaze de zinc (structure cœur-coquille Cu@Zn) dans de l'azote liquide ont montré des particules de cuivre entièrement métalliques, non affectées par l'oxydation mais recouvertes d'une couche de ZnO [14].

L'érosion des électrodes en cobalt par des décharges spark dans les conditions citées précédemment produit des NPs sphériques, présentant encore bords droits ou facettes (**Fig. IV.3** images du haut), tandis que l'érosion du nickel mène à des nanoparticules cubiques de taille nanométrique (**Fig. IV.3** images du bas).

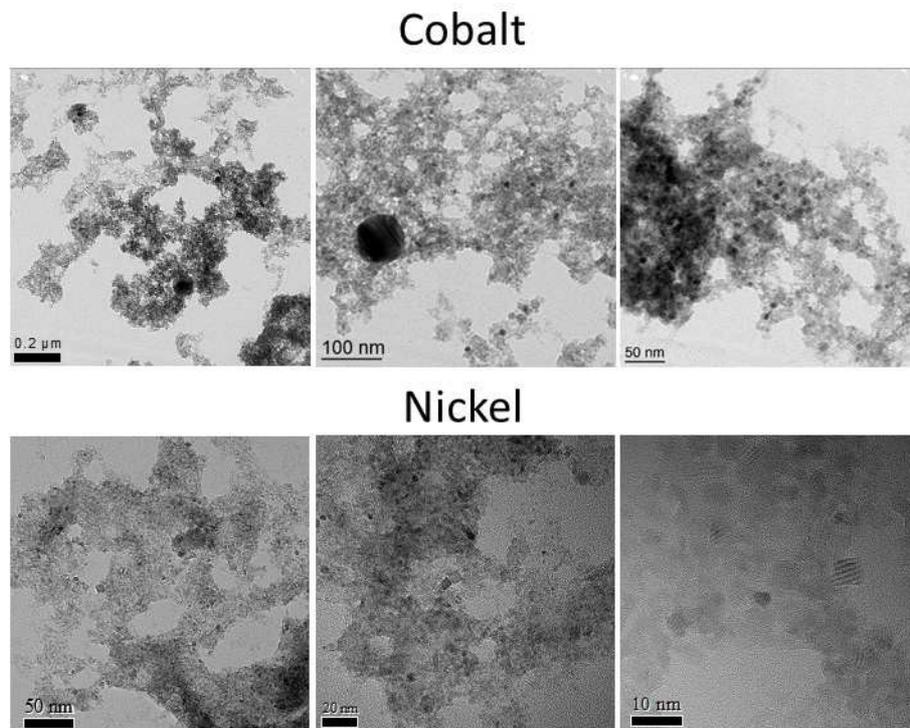


Fig. IV.3: Micrographies MET à différentes échelles. Images du haut : Nanoparticules de CoO synthétisées entre deux électrodes en cobalt par décharges dans l'azote liquide. Images du bas : Nano-objets de NiO synthétisés entre deux électrodes en nickel.

Dans un premier temps, nous avons analysé les résultats obtenus par des décharges entre deux pointes en cobalt. 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

de nanoparticules cristallisées ayant une distribution de taille comprise entre 4 et 15 nm de diamètre. Une autre famille de nanoparticules ayant une distribution de taille plus importantes, avec des diamètres compris entre 30 et 60 nm, a également été observée, mais avec une occurrence beaucoup plus faible. Une troisième population, avec une occurrence encore plus faible, est également présente avec des particules d'un diamètre supérieur à 100 nm.

De même, nous avons analysé les résultats obtenus par des décharges entre deux pointes en nickel. Les analyses HR-MET montrent des nanoparticules cristallisées ayant une distribution de taille comprise entre 2 et 8 nm.

La diffraction électronique et l'analyse par transformée de Fourier rapide (FFT) effectuées sur des images haute résolution sur des nanoparticules individuelles confirment les résultats obtenus pour la composition chimique par spectroscopie dispersive à micro-énergie. Les nanoparticules sont normalement composées d'oxyde de cobalt et d'oxyde de nickel (NiO) (les deux étant cubiques centrés – groupe d'espace : $Fm\bar{3}N$).

La croissance de nanocristaux de Co et de Ni cubiques ou sphériques est connue pour être fortement dépendante du procédé utilisé. Par exemple, Scariot et *al.* [20] ont synthétisé des nanocubes de Co par simple décomposition thermique de $[Co_2(CO)_8]$ dispersé dans des liquides ioniques 1-alkyl-3-méthylimidazolium, tandis que Xu et *al.* [21] ont synthétisé des nanocristaux essentiellement sphériques de Co, mais montrant certains angles aigus. Ceci est également vrai pour le Ni. Davar et *al.* [22] ont obtenus par décomposition thermique de [bis(2-hydroxyacétophénato) nickel (II)] des nanocristaux «presque sphériques» (c'est-à-dire avec peu d'arêtes). Shviro et Zitoun [23] ont produits des nanocristaux cubiques par traitement micro-ondes de $Ni(COD)_2$ dissous avec de la 1-hexadécylamine (10 équivalents) dans du mésitylène. Les préparations de nanoparticules amorphes de nickel et de cobalt par expansion rapide de solutions de fluides supercritiques conduisent à des nanoparticules sphériques amorphes sans arêtes ni facettes [24]. Par conséquent, il apparaît que :

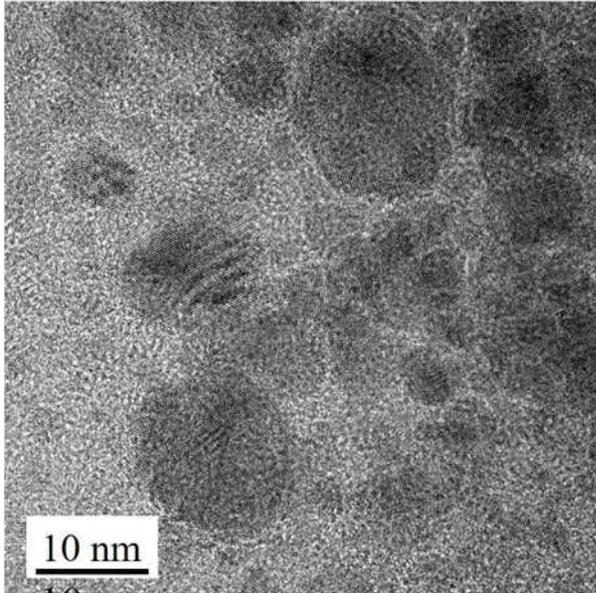
- les nanocristaux de Co et Ni sont soit cubiques soit sphériques à facettes (le manque de facettes signifiant que la particule est amorphe),
- une seule forme est obtenue à la fois pour des conditions de synthèse données (les cubes et les sphères à facettes ne sont pas observés simultanément). Nous en déduisons

que, dans nos conditions de synthèse et bien que les deux éléments Ni et Co aient le même groupe d'espace et des points de fusion très similaires, chaque métal adopte une forme spécifique. Les analyses TEM confirment que les nanoparticules de nickel sont cubiques tandis que les nanoparticules de cobalt semblent sphériques avec des facettes.

IV.3.2. Processus de décharges séquentielles en deux étapes

Lorsque le procédé est exécuté une première fois pendant une heure avec des électrodes de cobalt et ensuite pendant une heure supplémentaire avec des électrodes de nickel immergées dans le même bain d'azote liquide (c'est-à-dire contenant les nanoparticules de cobalt formées précédemment), les résultats rappellent les résultats obtenus avec le système Cu-Zn [15]. Aucun alliage entre les deux métaux n'a pu être mis en évidence dans cette condition. Le nickel et le cobalt sont mélangés ensemble, ce qui rend l'analyse un peu plus compliquée, mais dans certains endroits, ils sont bien séparés et ils peuvent être utilisés comme particules de contrôle pour déterminer la composition par analyses EDX. La **Fig. IV.4.** montre des nanoparticules en cobalt (sphères à facettes) ou en nickel (cubes). Les nanoparticules de cobalt forment également des structures agglomérées en forme de feuille (appelées ci-après gazes) qui sont des réseaux légèrement poreux de nanoparticules de cobalt interconnectées.

Cobalt



Nickel

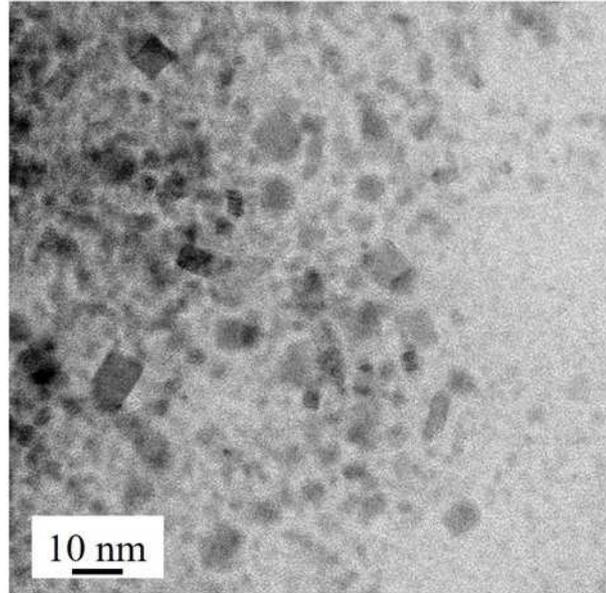


Fig. IV.4 : Micrographies MET de nanoparticules de cobalt et de nickel observées après un processus en deux étapes commençant par une heure d'une décharge pulsée en configuration Co-Co suivie d'une heure d'une décharge pulsée en configuration Ni-Ni.

Comme mentionné précédemment, après une première étape où nous réalisons des décharges dans l'azote liquide entre des électrodes de cobalt où nous élaborons des NPs de Co, nous remplaçons les électrodes par des électrodes de nickel. Puisque le cobalt est produit au cours de la première étape du processus, les nanoparticules de nickel sont enveloppées dans des gazes de cobalt, comme on le voit sur la **Fig. IV.5**, formant une structure cœur-coquille. Ce mécanisme est similaire à celui observé dans le système Cu-Zn [15]. L'analyse micro-EDX de la particule sélectionnée est présentée dans la **Fig. IV.6**, montrant que la particule est essentiellement constituée de nickel (~ 87% at.) avec une faible quantité de cobalt (<1 at.%) et d'oxygène (~ 12 at.%). Un autre exemple, où la gaze de Co peut être plus facilement distinguée, est montrée dans la **Fig. IV.7**. La distribution des éléments dans la nanoparticule est déduite par les profils bruts (graphique du haut sur la **Fig. IV.5**) et ceux déduits par inversion d'Abel (graphique du bas sur la **Fig. IV.5**). Ce dernier est divisé en deux parties :

- de -60 à 0 nm, les données ont été traitées après lissage.
- de 0 à +60 nm, les données sont présentées sans aucun traitement.

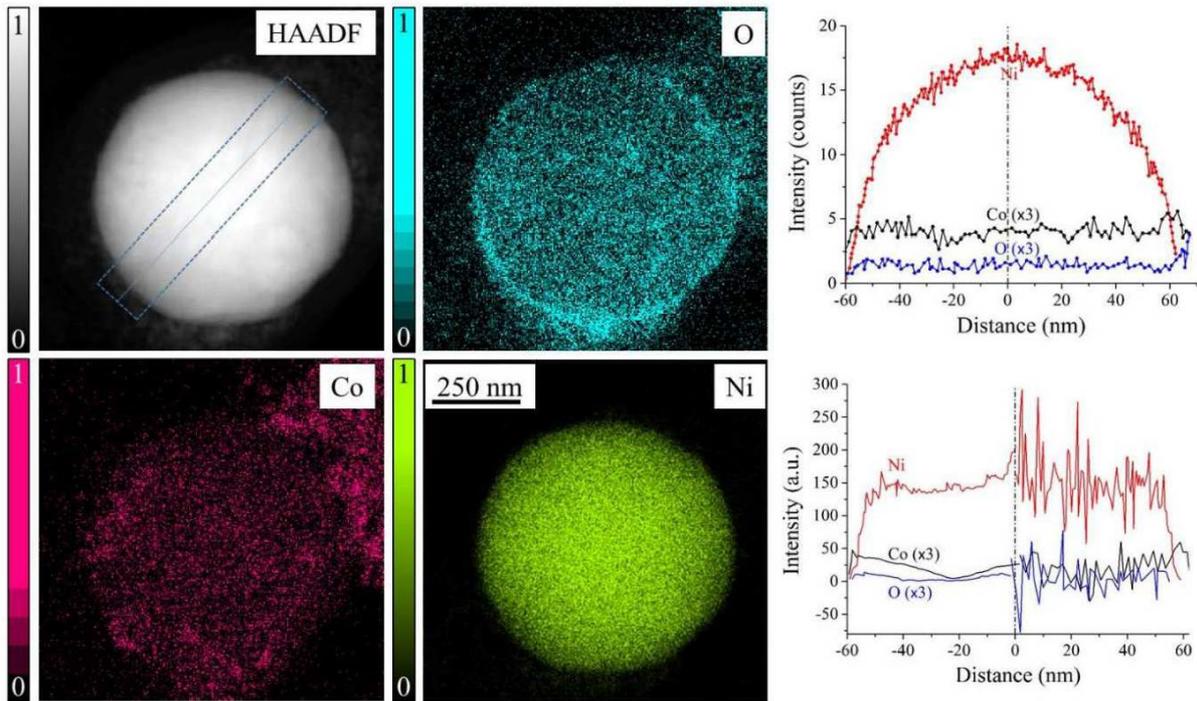


Fig. IV.5 : Étude STEM d'une nanoparticule de nickel recouverte d'oxyde de cobalt obtenue par un procédé en deux étapes commençant par Co. Les échelles colorées sont des intensités d'éléments normalisées. L'analyse élémentaire (sur la droite de la figure) le long d'une ligne représentée dans l'image HAADF montre clairement des intensités presque constantes de O et Co, contrairement au nickel (graphique du haut). La répartition des éléments dans la particule peut être déduite de l'inversion d'Abel (graphique du bas - voir le texte principal pour plus de détails).

Nous pouvons conclure que les décharges dans ces conditions entre des électrodes de cobalt dans de l'azote liquide chargé avec des nanoparticules de nickel produisent des nanostructures Ni-coeur / CoO-coquille. La nanoparticule de nickel est enveloppée dans une gaze de CoO. Il ne s'agit pas d'une ségrégation de cobalt dans un alliage de CoNi conduisant à une couche de CoO avec un noyau appauvri en cobalt, comme cela sera décrit ci-après. La distribution du cobalt sur toute la nanoparticule de nickel n'est pas nécessairement homogène.

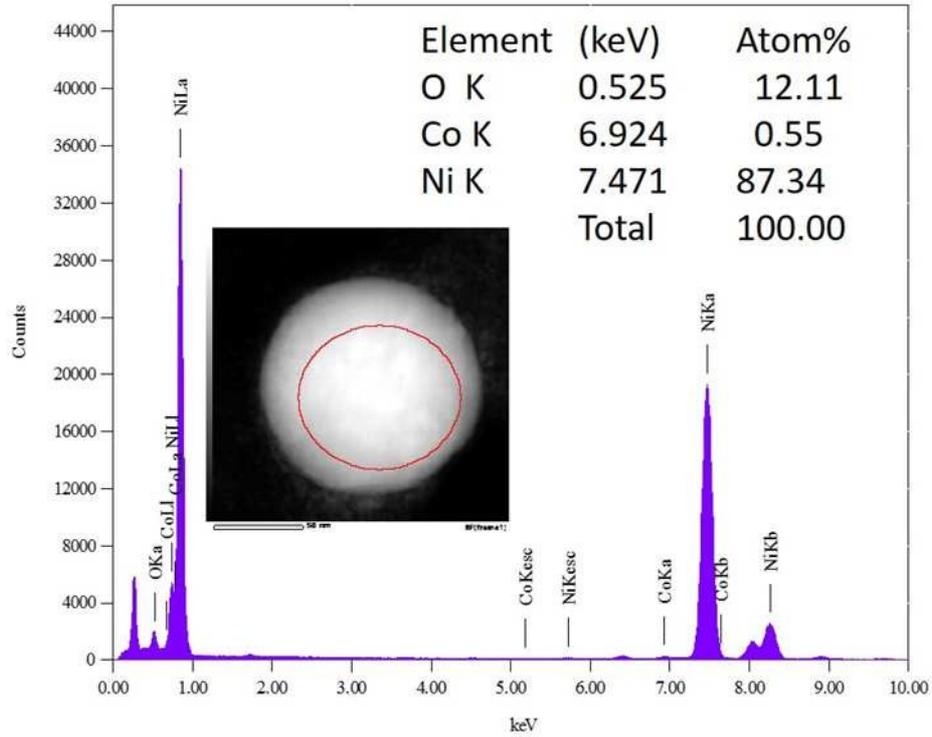


Fig. IV.6 : Analyse micro-EDX d'une nanoparticule de nickel (identique à celle de la Fig. IV.5) recouverte d'oxyde de cobalt obtenue par un procédé en deux étapes commençant par Co.

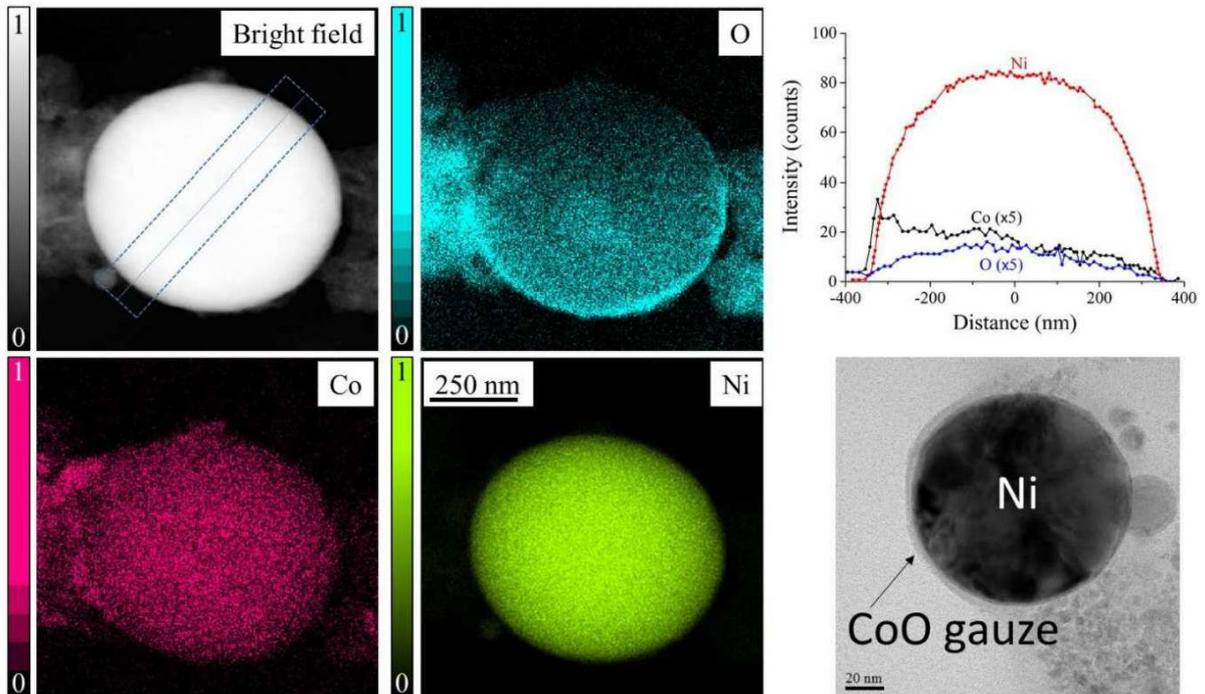


Fig. IV.6 : Exemple de nanoparticule de nickel partiellement enveloppée dans une gaze de CoO. Les profils élémentaires montrent l'asymétrie de la distribution du cobalt due à la présence de la gaze uniquement d'un côté de la particule

Des gazes de nickel se forment également et doivent être distingués des feuillets de nickel qui sont plus denses et ne ressemblent pas à des réseaux légèrement poreux de nanoparticules connectées, comme le montre la Fig. IV.7. L'origine de ces feuillets (trouvées uniquement pour certains éléments tels que Zn, Ag ou Bi) est encore inconnue, bien qu'elle peut être liée à une exfoliation des électrodes, les couches atomiques se détachant des grains de métal [25] pendant le processus de décharge. Cette hypothèse reste à Vérifier.

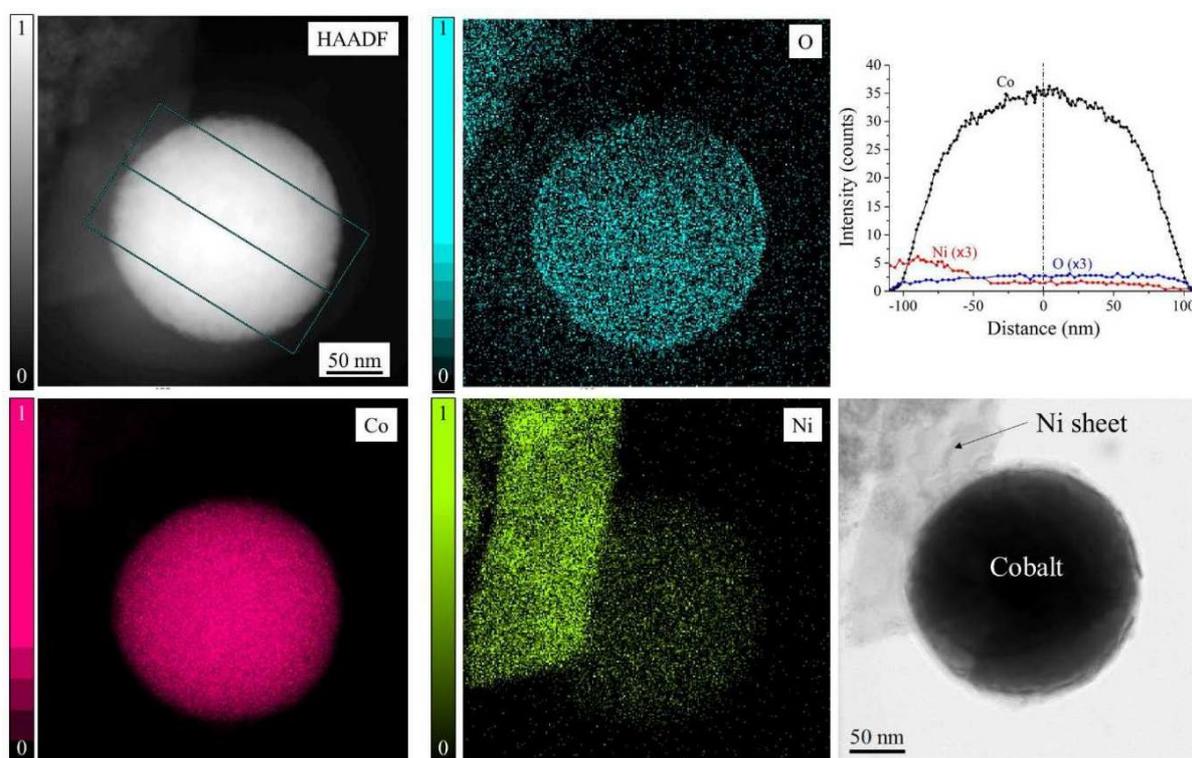


Fig. IV.7 : Étude STEM d'une nanoparticule de cobalt produite par un processus en deux étapes, en commençant par Co. Les échelles colorées sont des intensités d'éléments normalisées. La nanoparticule est recouverte d'une couche de gaze d'oxyde de nickel (on peut penser que le nickel est présent dans tout le volume de cette nanoparticule relativement grosse) et repose sur une feuille de NiO, clairement visible sur la gauche dans la figure. Le profil élémentaire en nickel montre la présence de la feuille (de -100 nm à -50 nm) et de la gaze (jusqu'à +100 nm). Au-delà de cette limite (c'est-à-dire où le signal du nickel tombe à zéro), le cobalt est probablement oxydé car la gaze ne recouvre pas complètement la nanoparticule.

Pour conclure, il est possible d'affirmer que commencer avec du cobalt dans ce processus en deux étapes donne à la fois des nanoparticules Ni@Co et Co@Ni. Le premier type de structure semble être un peu moins courant (en nombre, peut-être la moitié du

second type) dans la mesure où l'occurrence des deux types d'objets pourrait être appréciée : l'enveloppement d'une particule de cobalt dans une gaze de nickel est certainement plus probable. Le nickel semble montrer une tendance plus facile à assembler dans des structures 2D car il forme des feuilles alors que le cobalt ne le fait pas (seulement des gazes).

Dans le cas où l'on commence par des décharges entre des électrodes en nickel avant d'enchaîner avec des décharges entre des électrodes en cobalt, les deux types de nanoparticules (Co et Ni), tels que présentés ci-dessus, sont détectés, mais avec un type supplémentaire, à savoir la nanoparticule en alliage $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$, comme le montre l'image TEM présentée dans la **Fig.IV.8**.

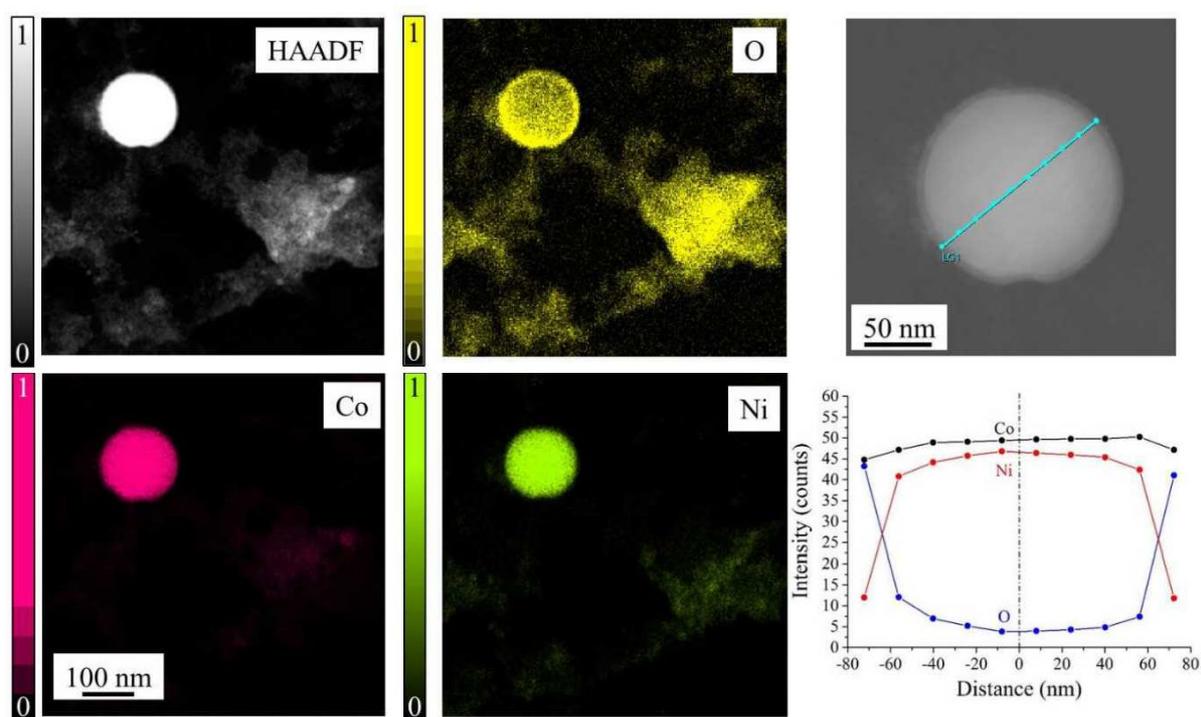


Fig. IV.8: Analyse STEM d'une nanoparticule d'alliage CoNi produite par un processus en deux étapes commençant par une heure de décharges pulsées en configuration Ni-Ni suivies d'une heure de décharges pulsées en configuration Co-Co. Les échelles colorées sont des intensités d'éléments normalisées. La séparation du cobalt formant une coquille de CoO autour de la nanoparticule d'alliage est clairement visible.

La composition de cette particule d'alliage est difficile à déterminer en raison de la présence de petites nanoparticules recouvrant éventuellement la particule (gaze), mais on peut estimer qu'elle est proche de $x = 50 \pm 10\%$ en masse. Cependant, la nanoparticule est

clairement oxydée et une couche appauvrie en nickel se forme autour du noyau de l'alliage. Pour la même raison, la quantité de nickel est difficile à déterminer. Le profil élémentaire présenté **Fig. IV.8** suggère la présence de nickel dans cette couche d'oxyde. En effet, l'image à haute résolution de la coquille en oxyde (**Fig. IV.9**) indique que la coquille est en CoO. Avec un paramètre de réseau estimé à 0,21 nm par des mesures effectuées sur 10 rangées atomiques, la structure n'est pas compatible avec la structure spinelle de Co_3O_4 .

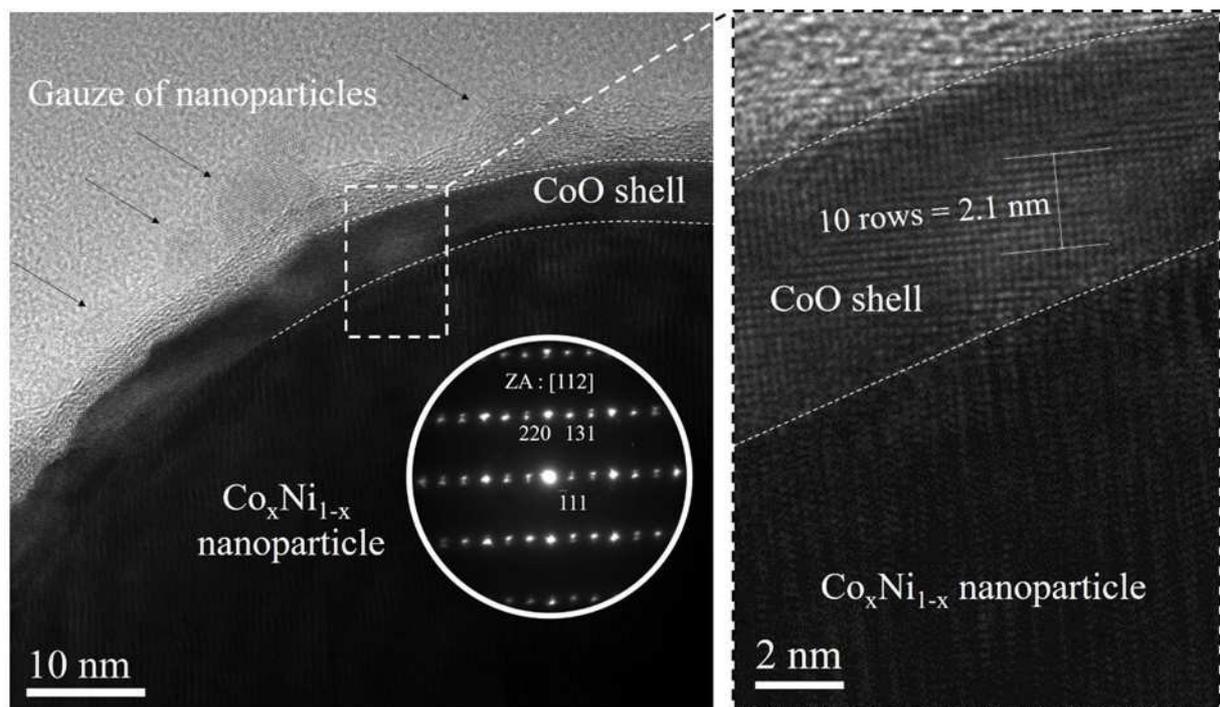


Fig. IV.9 : Micrographie HRMET montrant le bord d'une nanoparticule d'alliage produite dans un processus en deux étapes à partir de nickel. La coquille de CoO est clairement visible et la gaze autour contient des nanoparticules (indiquées par des flèches). Le paramètre de réseau est $\sim 0,21$ nm n'est pas compatible avec une structure de spinelle telle que le Co_3O_4 .

Selon Law *et al.* [26], qui ont étudié l'oxydation de l'alliage NiCo par spectroscopie photoélectronique X (XPS), à très basse pression (5×10^{-7} mbar), le CoO enrichit la surface de l'alliage lorsque la température de recuit est élevée. A pression élevée (500 mbar), le CoO se trouve principalement à basse température et le Co_3O_4 se forme à une température modérée (environ 500 K). Avec la formation de Co_3O_4 , Ni^{2+} peut échanger avec les ions Co^{2+} du spinelle de Co_3O_4 , formant une couche d'oxyde mixte spinelle de type nickel – cobalt. Ainsi, l'enrichissement en surface du cobalt est supprimé à haute pression et à haute

température. Dans nos conditions, le manque de nickel dans la couche de coquille la plus externe de la nanoparticule, comme le montre la **Fig. IV.9**, signifie que l'oxydation se produit bien à basse température et à l'air (et pas pendant le processus de décharge dans l'azote liquide), Mentionnons également qu'aucun effet de dépression du point de fusion (c'est-à-dire l'abaissement de la température de fusion lorsque le diamètre des nanoparticules diminue) ne doit être attendu avec ces grosses nanoparticules. Nous confirmons également qu'aucun nitrure métallique n'a été observé.

Toutes les nanoparticules d'alliage détectées ont une taille importante (généralement environ 100 nm), ce qui signifie qu'elles sont produites par l'éjection de gouttelettes de liquide du puits qui se forme à la surface de l'électrode frappée par la décharge. Le nickel se dissout dans le cobalt liquide aussi efficacement que le cobalt dans le nickel liquide car la miscibilité est totale. Ainsi, la synthèse de nanoparticules d'alliage lorsque le processus commence par le nickel est nécessairement due à la présence du nickel au-dessus de puits liquides de cobalt. L'inverse n'est pas vrai : le cobalt ne peut pas être présent au-dessus des puits de nickel. Comme les particules métalliques d'un type sont synthétisées avant les particules métalliques d'un autre type, les premières doivent pénétrer dans l'intervalle inter-électrodes durant la génération de la seconde décharge.

Deux raisons plausibles à ce comportement « non-symétrique » peuvent être avancées :

- La première serait un effet de balayage par ondes de choc qui ne serait pas efficace avec le nickel mais seulement avec le cobalt. La distribution en taille des particules doit donc permettre ou limiter leur présence dans l'intervalle entre électrodes. On sait que les nanoparticules sont repoussées par l'onde de choc entre les électrodes, si leur taille le permet, c'est-à-dire si elles sont suffisamment grosses. Comme décrit précédemment, la distribution en taille des plus petites particules est plus faible pour le nickel (2 à 8 nm) que pour le cobalt (4 à 15 nm). Ceci suggère un seuil de taille autour de 3 nm pour que cet effet ait lieu.
- La seconde est liée à la forme des particules. Les particules de nickel sont cubiques tandis que les particules de cobalt sont sphériques. Comme discuté dans un précédent article [28], les particules métalliques de forme cubique présentent une charge électrique différentielle, les angles présentant des charges opposées par

rapport aux faces. Pour les sphères métalliques, la charge est homogène. Les cubes de nickel ont tendance à être également attirés par la fluctuation du potentiel du plasma - dans la mesure où ils oscillent dans la plage RF comme le flux de courant - contrairement aux nanoparticules de cobalt à prédominance sphérique [29].

IV.3.3. Configuration d'électrodes mixtes en Co-Ni

Nous avons étudié le cas où des électrodes de nature différente sont utilisées : une électrode en cobalt pur (reliée à la masse) et une autre en nickel pur (reliée à la haute tension +7 kV), toujours en configuration pointe-pointe. Dans cette nouvelle situation, des nanoparticules de CoO et des nanoparticules de NiO sont produites par l'érosion des électrodes de cobalt et de nickel respectivement, conformément aux résultats obtenus précédemment lorsque les deux électrodes sont toutes les deux soit en cobalt, soit en nickel. En plus de ces particules, on détecte également des nanoparticules d'alliage appartenant aux trois distributions en taille possibles telles que déterminées par les images et analyses présentées dans les **Figs IV.10** et **IV.11** et telles que décrites ci-dessous.

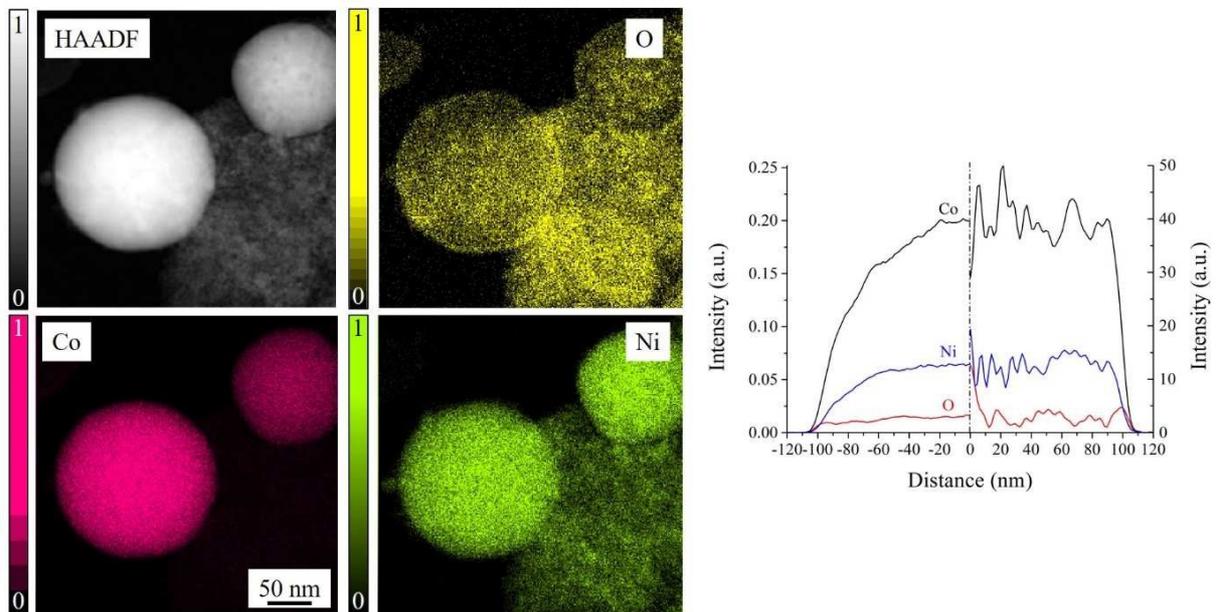


Fig. IV.10 : Analyse STEM de deux nanoparticules d'alliage CoNi de taille moyenne et grande produites pendant une heure par des décharges pulsées en configuration Co-Ni. Les échelles colorées sont des intensités d'éléments normalisées. Données lissées et brutes après l'inversion par Abel des signaux élémentaires de mesures HAADF enregistrés le long d'un profil de ligne sur la plus grande nanoparticule.

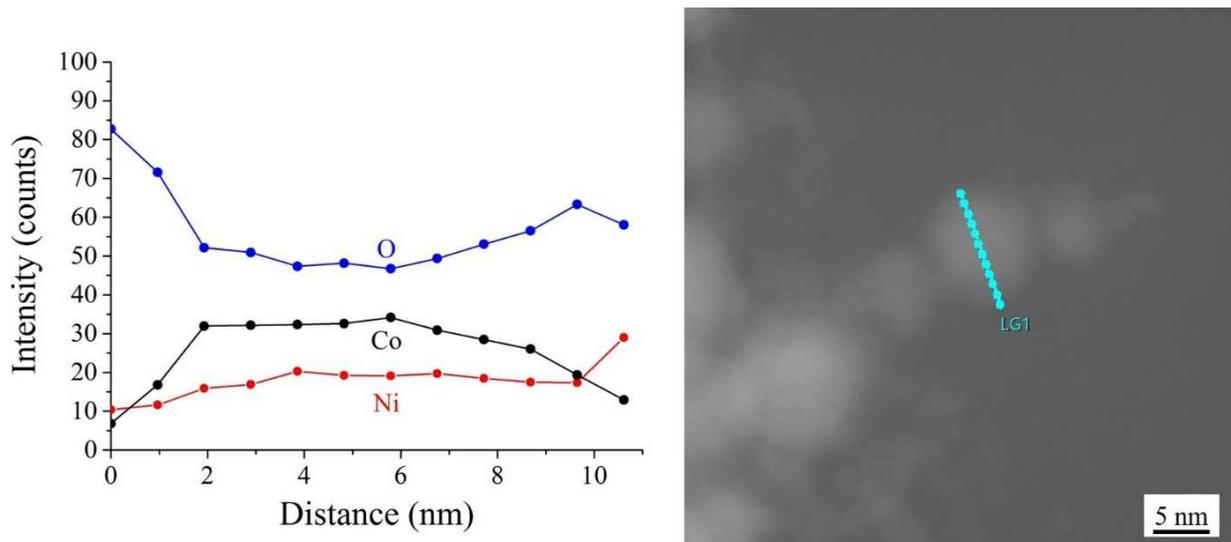


Fig. IV.11 : Profils élémentaires d'une petite nanoparticule d'alliage Co_xNi_{1-x} produite par des décharges entre une électrode de nickel et une électrode de cobalt.

La composition chimique élémentaire des nanoparticules formées est déterminée par analyse micro-EDX (**Fig. IV.12**). Les résultats montrent qu'il y a localement présence de Ni, de Co et d'O, mais avec des stœchiométries très variables. Cela ne démontre pas que le cobalt et le nickel réagissent bien ensemble pour produire des nanoparticules d'alliages, mais juste que ces éléments sont présents localement. On peut en effet penser que, sur la zone d'analyse, des particules de nickel cachées par des particules de cobalt puissent contribuer au signal ou bien que le mélange des éléments s'organise sous la forme de structures cœur-coquille. Néanmoins, si l'on observe les nanoparticules d'assez grosses tailles (particules 1, 2, 5 ou 6 **Fig. IV.12b**), on peut exclure ces deux hypothèses et espérer qu'elles correspondent en effet à un alliage compte tenu de leur taille.

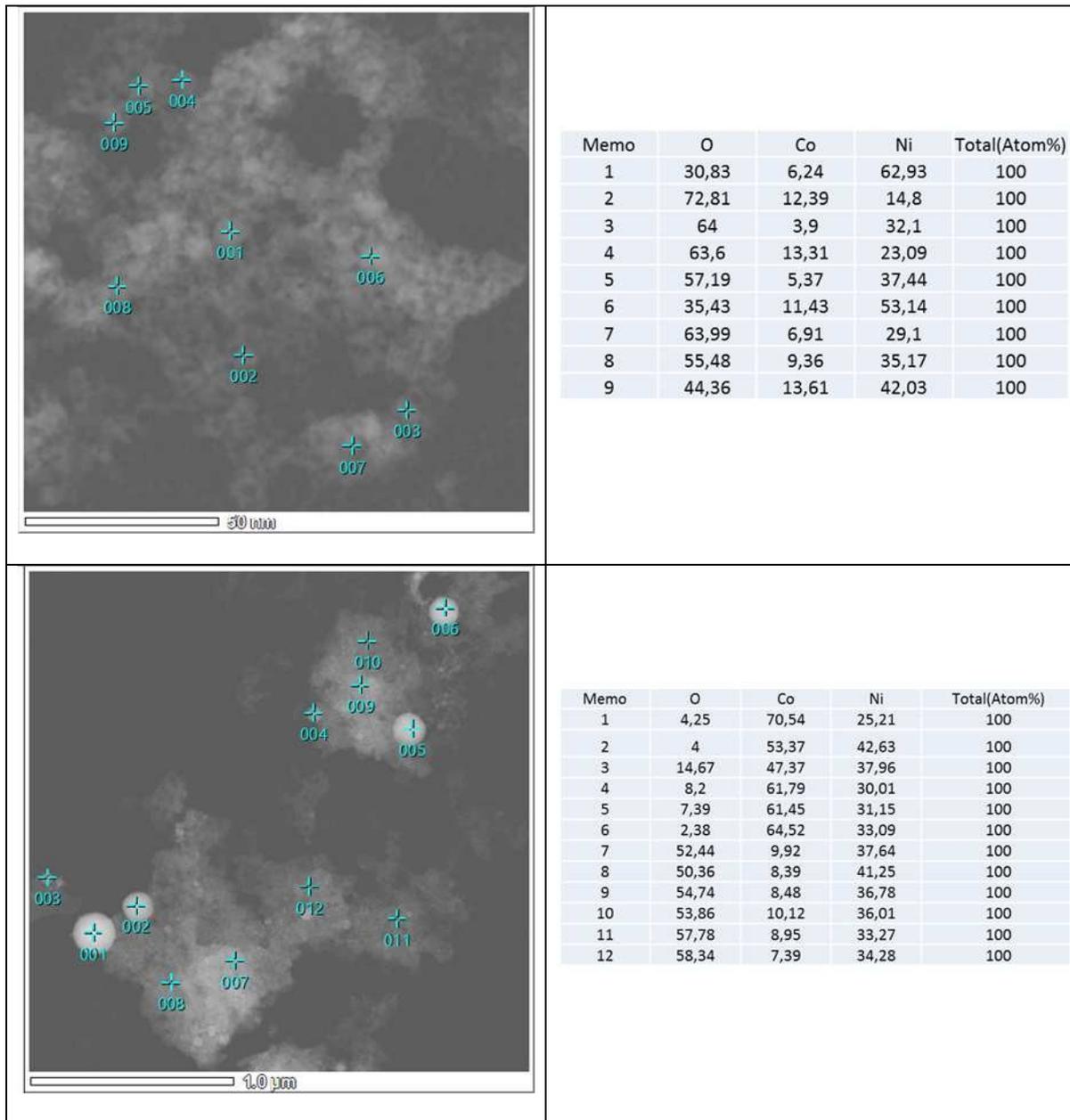


Fig. IV.12 : a) Spectres EDX et analyses élémentaires correspondant à des nanoparticules (pointées avec une croix bleue) composées d'alliages CoNi présentant majoritairement une sur-stœchiométrie en nickel. b) : Idem avec des nanoparticules composées d'alliages CoNi dont certaines présentent une sur-stœchiométrie en cobalt.

Dans les conditions expérimentales utilisées, 200 ns est généralement le délai nécessaire pour atteindre le point de fusion de la plupart des métaux [30]. À des temps plus courts (<200 ns), les vapeurs sont probablement émises par explosion de protubérances superficielles [31]. Typiquement, pendant la durée du plasma, les vapeurs émises par les électrodes, même si elles sont constituées de métaux ayant des points de fusion très différents, devraient donc se mélanger en raison des oscillations de courant qui se

produisent entre les électrodes à une fréquence de plusieurs dizaines de MHz. Le vent ionique qui circule dans l'espace inter électrodes permet aux vapeurs de se mélanger, comme le confirme la spectroscopie d'émission optique résolue en temps [14]. Par conséquent, le mélange de vapeur ne serait pas nécessairement amélioré par le fait d'utiliser deux métaux ayant des points de fusion similaires.

D'autre part, la condensation est probablement soumise à des conditions spécifiques afin de synthétiser des nanoparticules d'alliage. En effet, ce sont les particules contenant soit du nickel, soit du cobalt que l'on retrouve en grande quantité. La présence de nanoparticules d'alliage suggère que des conditions locales spécifiques doivent prévaloir pour permettre le mélange d'éléments en une seule phase. À ce stade, il semble raisonnable d'admettre que les nanoparticules d'alliage doivent également être soumises à des vitesses de trempe suffisamment rapides, c'est-à-dire dans les zones où les températures sont les plus élevées, pour qu'aucune séparation de phase ne soit observée dans les conditions actuelles. Cela signifie que si un alliage est formé, il ne peut pas se diviser en cobalt d'un côté et en nickel de l'autre. Ceci est confirmé par le fait qu'aucune nanoparticule bimétallique n'a été détectée dans nos conditions de synthèse actuelles. Comme démontré par Mattei et *al.* [32], le taux d'agrégation de chaque espèce élémentaire est le principal facteur limitant dans le processus de fabrication de nanoparticules mixtes. En effet, ces auteurs ont utilisé la pulvérisation cathodique de deux cibles différentes, qui est également un processus basé sur une décharge hors équilibre avec des vitesses de refroidissement rapides, un peu similaire à notre cas ici. Le même groupe a montré à l'aide de simulations de dynamique moléculaire, dans le système binaire silicium-argent, que les espèces individuelles forment d'abord des agrégats distincts de Si et d'Ag, avec peu de mélange. Les collisions entre espèces différentes sont instables aux premiers stades de croissance (< 100 ns), avec de grandes différences de température entraînant un échange rapide d'énergie et une séparation. Après refroidissement supplémentaire et raréfaction d'atomes isolés de Si et d'Ag par le biais d'une collecte par les amas parents (> 100 ns), les collisions entre amas de Si-Ag aboutissent finalement à des structures hybrides stables [33].

Dans nos conditions expérimentales, il se forme pendant les 100 premières nanosecondes de la décharge, un mélange de vapeur dans lequel des atomes de cobalt (respectivement de nickel) commencent à produire des agrégats de cobalt (respectivement

de nickel). Par la suite, ces agrégats parents interagissent entre eux pour former des nanoparticules d'alliage. Cela nécessite des plus longues périodes de temps pendant lesquelles les deux types d'agrégats coexistent. Étant donné que la durée du plasma n'affecte pas les proportions respectives de chaque type de nanoparticules (cobalt, nickel et alliage), le temps caractéristique de 100 ns correspond plutôt à un temps de séjour des agrégats dans la décharge avant d'entrer en contact direct avec l'azote liquide. Cette échelle de temps est cohérente avec les expériences réalisées avec la durée d'impulsion la plus courte que nous ayons pu tester (75 ns) qui est malgré tout suffisamment longue pour permettre l'observation des nanoparticules d'alliage. Malheureusement, des durées d'impulsions plus courtes ne pouvaient pas être atteintes avec le présent dispositif expérimental.

Par conséquent, la synthèse d'alliage est possible pour les particules ayant un temps de séjour suffisamment long, et qui proviennent de la partie la plus chaude des décharges (c'est-à-dire la plus éloignée de l'azote liquide). Ceci est cependant une condition nécessaire mais pas suffisante pour la formation de l'alliage. En effet, la miscibilité totale entre le cobalt et le nickel constitue également un aspect crucial pour la formation de nanoparticules d'alliages, car les expériences menées sur le cuivre et l'argent - deux éléments présentant des points de fusion très proches, respectivement 1358 K et 1235 K - n'ont pas conduit à la formation d'alliages [34]. Cela signifie également que l'écart par rapport à l'équilibre semble être très limité dans le présent procédé, d'où la nécessité de l'irradiation/fusion par laser pour atteindre des conditions de non équilibre propices à la formation de l'alliage [18].

IV.3.4. Analyses des Images HR MET des sphères maclées :

En supposant un temps caractéristique de 100 ns et une température de plasma de 1 eV [34], le gradient thermique est important : $\sim 1,1 \times 10^{11} \text{ K s}^{-1}$. Cependant, à titre de comparaison, une vitesse de refroidissement de l'ordre de 10^{13} K.s^{-1} serait nécessaire afin d'obtenir une particule d'alliage d'argent-nickel métastable [35]. Malgré tout, le gradient thermique réel est assez élevé et il doit entraîner le développement de contraintes et la formation de défauts dans la structure des particules. Ceci est confirmé sur la **Fig. IV.13**, la présence de défauts, et de macles en particulier, dans les nanoparticules d'alliage $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ est illustrée. Les deux réseaux en pointillés vert et jaune sont en position de maillage. Le

réseau vert (une variante du maillage) est indexé ; l'axe de zone est $[\bar{1}01]$ Le réseau jaune est indexé par rapport au réseau vert, ce qui explique la présence d'un tiers.

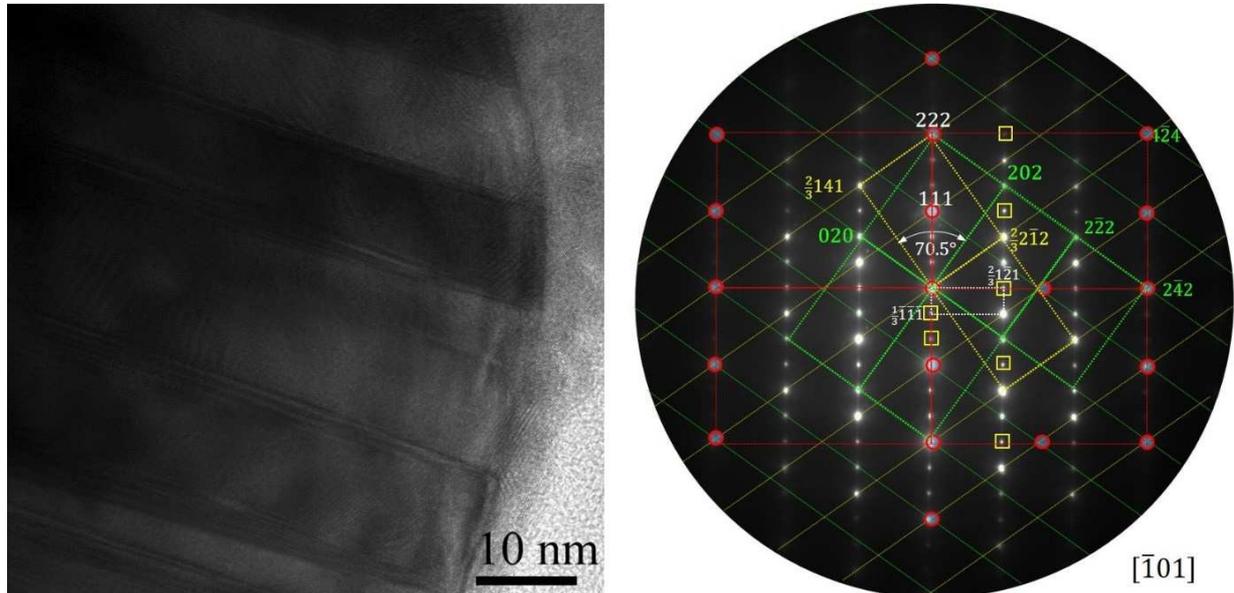


Fig. IV.13 : Image MET d'une nanoparticule d'alliage montrant la présence de maillage. Le diagramme de diffraction électronique montre deux réseaux (en vert et jaune) maillés l'un par rapport à l'autre.

Le plan de maillage, plan commun aux deux réseaux, est le plan (111). On peut passer d'un réseau à l'autre par une rotation de 70.5° autour de l'axe $[\bar{1}01]$ (ZAP : zone-axis pattern) ou par une rotation de 180° autour de la direction $[111]$ (ou un miroir passant par la réflexion 111). Les taches à l'intérieur des carrés jaunes sont des taches interdites qui résultent de diffractions multiples. Les taches dans des cercles rouges forment le réseau de coïncidence (CSL). L'indice de Friedel est : $Z=3$ (il y a 3 mailles d'un individu de maillage dans le réseau de coïncidence) : le joint de macle est donc un joint spécial, Z3. Le réseau en pointillés blancs représente le réseau DSC (Displacement Shift Complete); ses vecteurs de base sont : $\frac{1}{3}\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ et $\frac{2}{3}1\bar{2}1$. Les vecteurs de base du DSC ou leurs combinaisons linéaires représentent les vecteurs de Burgers des dislocations aux interfaces. Enfin, nous observons clairement la présence de motifs constitués de lattes de 10 nm de largeur, qui pourraient être les interfaces initiales des nanoparticules avant leur regroupement.

IV.4. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, pour la première fois, nous démontrons la possibilité de former des nanoparticules d'alliage de cobalt et nickel par décharges impulsionnelles nanosecondes dans l'azote liquide. Parmi les nanoparticules à élément unique qui adoptent des formes spécifiques (nanocubes pour le nickel et nanosphères à facettes pour le cobalt), on trouve des nanoparticules d'alliage appartenant aux trois distributions de tailles possibles.

Deux mécanismes sont nécessaires pour expliquer la synthèse des nanoparticules d'alliage. Pour les nanoparticules de petites et moyennes tailles, des temps de résidence des espèces suffisamment longs sont nécessaires pour former des grappes primaires qui se mélangent après l'étape d'incubation. Ensuite, ils doivent être miscibles pour former des alliages dans des conditions proches de l'équilibre. Pour les nanoparticules sub-micrométriques, les plus petites particules de nickel (environ 3 nm et moins) peuvent pénétrer dans la zone de décharge. Ils se dissolvent dans les puits de cobalt pour produire un alliage qui peut être éjecté pour former de grosses particules d'alliage. Les nanoparticules de cobalt ne peuvent pas pénétrer dans la décharge créée entre les électrodes en nickel soit parce qu'elles sont trop grosses et projetées hors de la région par l'onde de choc ou parce qu'elles ne sont pas chargées de manière homogène, contrairement aux nanocubes de nickel.

Il est donc évident que les procédés de décharges impulsionnelles dans les liquides, dans nos conditions, ne sont pas suffisamment rapides pour permettre d'atteindre des conditions hors-équilibre, contrairement à d'autres procédés tels que l'ablation laser dans des liquides. Par contre, la production de feuilles est fréquemment observée dans notre procédé. Jusqu'à présent, aucun paramètre (énergie de surface, point de fusion, etc.) n'a pu être mis en avant pour expliquer la formation de ces feuilles. Il pourrait être intéressant d'approfondir cet aspect pour proposer un mécanisme de croissance réaliste pour ces objets singuliers.

IV.5. Références

- [1] T. Nishizawa, K. Ishida, in: P.Nash (Ed.), Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys., ASM, (1991) 69–74.
- [2] T. Kasé, Sci. Rep. Tohoku Imp Univ. Ser., **16** (1927) 491–513.
- [3] A. Fernández Guillermet, Z. Metallkd., **9** (1987) 639–647.
- [4] F. Lihl, Z. Metallkd., **46** (1955) 434.
- [5] S. Takeuchi, T. Honma, Sci. Rep. RITU, **9** (1957) 492–507.
- [6] T. Shinoda, Y. Isobe, T. Suzuki, Z. Metallkd., **76** (1985) 600–608.
- [7] J. B. Hess, C. S. Barret, Trans. AIME, (1952) 194, 645.
- [8] A. A. Ashkarran, A. Irajizad, M. M. Ahadian, S. A. Mahdavi Ardakani, *Synthesis and photocatalytic activity of WO₃ nanoparticles prepared by the arc discharge method in deionized water*, Nanotechnol., **19** (2008) 195709-195717.
- [9] G. Saito, Y. Nakasugi, T. Yamashita and T. Akiyama, *Solution plasma synthesis of bimetallic nanoparticles*, Nanotechnol., **25** (2014) 35603-35624.
- [10] 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.
- [11] 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) 395602-395610.
- [12] M. Mardanian, A. A. Nevar, M. Nedel'ko and N. V. Tarasenko, *Synthesis of colloidal CuInSe₂ nanoparticles by electrical spark discharge in liquid*, Eur. Phys. J. D, **67** (2013) 208-213

- [13] 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. Alloy. Comp., **504** (2010), S376-S379.
- [14] H. Kabbara, J. Ghanbaja, C. Noël and T. Belmonte, *Synthesis of copper and zinc nanostructures by discharges in liquid nitrogen*, Mater. Chem. Phys., **207** (2018) 350-358.
- [15] H. Kabbara, J. Ghanbaja, C. Noël and T. Belmonte, *Nano-objects synthesized from Cu, Ag and Cu₂₈Ag₇₂ electrodes by submerged discharges in liquid nitrogen*, Mater. Chem. Phys., **217** (2018) 371-378.
- [16] H. Kabbara, C. Noël, J. Ghanbaja, K. Hussein, D. Mariotti, V. Švrček and T. Belmonte, *Synthesis of nanocrystals by discharges in liquid nitrogen from Si–Sn sintered electrode*, Sci. Rep., **5** (2015) 17477-17485.
- [17] M. Trad, A. Nominé, N. Tarasenko, J. Ghanbaja, C. Noël, M. Tabbal and T. Belmonte, *Synthesis of Ag and Cd nanoparticles by nanosecond pulsed-discharge in liquid nitrogen*, Frontiers Chem. Sci. Eng., **13** (2019) 360–368.
- [18] N. Tarasenko, A. Nevar, M. Nedelko, N. Tarasenko, A. Nominé, H. Kabbara, J. Ghanbaja, T. Belmonte, *Take the most of both: Synergistic effect of plasma and laser processes in liquid for alloyed nanoparticle synthesis*, **Accepted in Phys. Rev. Appl.**
- [19] A. Hamdan, C. Noel, F. Kosior, G. Henrion, et T. Belmonte, *Impacts created on various materials by micro-discharges in heptane: Influence of the dissipated charge*, J. Appl. Phys., **113** (2013) 043301.
- [20] M. Scariot, D. O. Silva, J. D. Scholten, G. Machado, S. R. Teixeira, M. A. Novak, G. Ebeling and J. Dupont, *Cobalt Nanocubes in Ionic Liquids: Synthesis and Properties*, Angewandte Chemie, **47** (2008) 9075–9078.
- [21] R. Xu, T. Xie, Y. Zhao and Y. Li, *Quasi-homogeneous catalytic hydrogenation over monodisperse nickel and cobalt nanoparticles*, Nanotechnol., **18** (2007) 055602-055607.
- [22] F. Davar, Z. Fereshteh and M. Salavati-Niasari, *Nanoparticles Ni and NiO: Synthesis, characterization and magnetic properties*, J. Alloys Comp., **476** (2009) 797–801.
- [23] M. Shviro and D. Zitoun, *Nickel nanocrystals: fast synthesis of cubes, pyramids and tetrapods*, RSC Adv., **3** (2013) 1380–1387.

- [24] Y.-P. Sun, H. W. Rollins and R. Guduru, *Preparations of Nickel, Cobalt, and Iron Nanoparticles through the Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions (RESS) and Chemical Reduction*, Chem. Mater., **11** (1999) 7–9.
- [25] 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.
- [26] Y. T. Law, T. Dintzer and S. Zafeiratos, *Surface oxidation of NiCo alloy: A comparative X-ray photoelectron spectroscopy study in a wide pressure range*, Appl. Surf. Sci., **258** (2011) 1480-1487.
- [27] R. Rebiai, A.J. Rest and R.G. Scurlock, *The unexpectedly high solubility of water in cryogenic liquids*, Nature, **305** (1983) 412–413.
- [28] M. Trad, A. Nominé, N. Tarasenko, J. Ghanbaja, C. Noël, M. Tabbal and T. Belmonte, *Synthesis of Ag and Cd nanoparticles by nanosecond pulsed-discharge in liquid nitrogen*, Frontiers Chem. Sci. Eng., **13** (2019) 360–368.
- [29] K. McCreery, H. Greenside, *The electric field of a uniformly charged non-conducting cubic surface*, Physics Education, **1607** (2016) 07703-07743.
- [30] 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) 213303-213315.
- [31] P. Bruggeman and C. Leys, *Non-thermal plasmas in and in contact with liquids*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (2009) 053001-053029.
- [32] J. -G. Mattei, P. Grammatikopoulos, J. Zhao, V. Singh, J. Vernieres, S. Steinhauer, A. Porkovich, E. Danielson; K. Nordlund, F. Djurabekova and M. Sowwan, *Gas-Phase Synthesis of Trimetallic Nanoparticles*, Chem. Mater., **31** (2019) 2151–2163.
- [33] V. Singh, C. Cassidy, P. Grammatikopoulos, F. Djurabekova, K. Nordlund and M. Sowwan, *Heterogeneous Gas-Phase Synthesis and Molecular Dynamics Modeling of Janus and Core–Satellite Si–Ag Nanoparticles*, J. Phys. Chem. C, **118** (2014) 13869–13875.
- [34] T. Belmonte, H. Kabbara, C. Noël and R. Pflieger, *Analysis of Zn I emission lines observed during a spark discharge in liquid nitrogen for zinc nanosheet synthesis*, Plasma Sources Sci. Technol., **27** (2018) 074004-074014.

[35] D. Poondi and J. Singh, J. Mater. Sci., *Synthesis of metastable silver-nickel alloys by a novel laser-liquid-solid interaction technique*, **35** (2000) 2467–2476.

Conclusion générale et perspectives

D'importantes perspectives dans la maîtrise de l'élaboration de nanoparticules sont apparues à la suite des récents progrès basés sur la compréhension des décharges dans les liquides diélectriques produites entre deux électrodes. Ces décharges permettent de synthétiser des nanoparticules ayant des diamètres caractéristiques (entre 2 et 10 nm) pour les plus petites et d'atteindre des rendements de production très élevés (de l'ordre de la centaine de grammes par heure). Dans le but de maîtriser ce procédé fondamentalement stochastique qui permet la formation d'une décharge électrique, et dans le but de synthétiser des alliages, plusieurs configurations ont été testées dans les deux systèmes cadmium-argent et cobalt-nickel. Ces différentes configurations ont été testées en raison de la difficulté rencontrée pour former des alliages lorsque les matériaux d'électrodes utilisés ont des points de fusion très différents ou des conditions de miscibilité limitée.

La synthèse de nano-objets de type cadmium-argent par décharges spark dans l'azote liquide a été réalisée entre une électrode de Cd et une électrode d'Ag en configuration pointe- pointe. Suivant les durées d'impulsion et les tensions appliquées utilisée, nous avons obtenu des nano fils et des particules allongées constitués de cadmium d'une part et des clusters d'argent d'autre part. Les mécanismes de croissance sont différents pour chaque élément. Les analyses de micro-diffraction électronique et de micro-EDS montrent que les nano-objets sont CdO pour le cadmium et Ag ou Ag₂O pour l'argent. Cette synthèse de nano-objets ne pouvait pas conduire dans nos conditions à la formation d'alliages. On retrouve donc sensiblement les résultats obtenus dans le système Cu-Zn, mais avec des spécificités liées à la manière dont chaque type de nanoparticules est formé.

Le système cobalt-nickel a été étudié en raison des points de fusion très proches des deux éléments et de la miscibilité totale qu'ils présentent l'un envers l'autre. Plusieurs configurations d'électrodes ont été testées et ont mené à des résultats inattendus. En effet, nous avons travaillé par simples décharges entre deux électrodes (Co₅₀Ni₅₀, Co et/ou Ni) dans l'azote liquide. Ces deux éléments peuvent conduire à la formation d'un alliage qu'elle que soit sa composition nominale. Si la synthèse de cobalt par décharges électriques entre deux électrodes en cobalt pur dans l'azote liquide produit des NPs sphériques, présentant

néanmoins des facettes, la synthèse de nickel par décharges électriques entre deux électrodes en nickel pur dans l'azote liquide aboutit à des nanoparticules cubiques de taille nanométrique.

Dans le but de former l'alliage CoNi, deux configurations ont été testées. Dans un premier temps, un processus de décharges séquentielles en deux étapes est exécuté, pour la première fois pendant une heure avec des électrodes de cobalt et ensuite pendant une heure supplémentaire avec des électrodes de nickel immergées dans la solution contenant les nanoparticules de cobalt formées précédemment, aucun alliage entre les deux métaux n'a pu être mis en évidence dans ces conditions. Le nickel et le cobalt sont mélangés, rendant les analyses un peu plus compliquées, mais dans certains domaines, elles sont bien séparées. Les décharges dans ces conditions entre des électrodes de cobalt dans de l'azote liquide chargé avec des nanoparticules de nickel produisent des nanostructures Ni-cœur / CoO-coquille. La nanoparticule de nickel est enveloppée dans une gaze de CoO. Il ne s'agit pas d'une ségrégation de cobalt dans un alliage de CoNi conduisant à une couche de CoO avec un noyau appauvri en cobalt. Dans le cas où l'on commence par des décharges entre des électrodes en nickel avant d'enchaîner avec des décharges entre des électrodes en cobalt, les deux types de nanoparticules (Co et Ni) sont détectés, mais avec un type supplémentaire, à savoir des nanoparticules en alliage $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$. Cependant, l'alliage est clairement oxydé et une couche appauvrie en nickel se forme en surface de l'alliage.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le cas où des électrodes de nature différente sont utilisées, une électrode en cobalt pur et une autre en nickel pur, toujours en configuration pointe-pointe. Ce qui est remarquable ici, c'est que pour la première fois, nous montrons la possibilité de produire des nanoparticules d'alliage par condensation de la phase gazeuse avec des décharges pulsées nanosecondes dans l'azote liquide, résultant du mélange des vapeurs à des temps suffisamment longs.

Concernant la spectroscopie d'émission optique, dans le cas de Cd, les spectres résolus dans le temps n'ont présenté aucune transition de l'azote. Seules les raies de Cd et Cd^+ ont été identifiées. Nous observons que la détection des ions Cd^+ dans les décharges apparaît corrélée à la formation de nanofils. Une telle corrélation pourrait expliquer la formation de nanofils résultant de la présence d'ions jouant un rôle dans le mécanisme de croissance anisotrope le long des lignes de champ électrique. Dans le cas du système

cadmium-argent, Si la présence des systèmes Cd I et Cd II est évidente, aucune transition correspondant à l'argent ne peut être observée directement à partir de tels spectres en raison du chevauchement résultant de la largeur et décalage des lignes ou à la proximité spectrale des lignes Ag et Ag⁺ avec celles de Cd ou Cd⁺. Ainsi, la présence du système Ag I dans ces spectres ne peut être établie que grâce à leur évolution temporelle. Cela ne signifie pas que les atomes d'argent ne sont pas présents au tout début de la décharge, mais simplement qu'ils ne peuvent pas être détectés.

Les perspectives de ce travail peuvent être présentées en 3 catégories :

1°) Synthèse de nanoparticules métastables.

Nous avons montré que l'alliage des éléments pour former des nanoparticules nécessite en particulier un temps d'interaction suffisant, ce qui va à l'encontre d'une réduction du temps de décharges en utilisant des générateurs de plus en plus rapide. C'est d'ailleurs ce que l'on observe dans d'autres travaux qui ont permis de former des alliages Cu-Zn (à l'équilibre) avec des décharges très longues (voir réf. [82] du chapitre I). Il en résulte que la formation d'alliages, en particulier hors équilibre, doit être abordée différemment. Des travaux récents, conduits à l'IJL en partenariat avec Nathalie Tarasenko, ont permis de former des alliages hors équilibre en couplant décharges dans les liquides et post-traitements laser. Cette piste sera approfondie.

2°) Compréhension du rôle de l'azote.

A ce stade, le rôle de l'azote demeure obscur. Il est pratique de ne pas le considérer, mais il est évident que son rôle n'est pas négligeable, en particulier sur le comportement de la décharge. Nous avons mis en évidence l'émission d'états excités d'ions N⁺, ce qui suppose un dépôt d'énergie considérable. On comprend donc qu'il est important, pour mieux comprendre les premiers instants de la décharge, d'intégrer le rôle du liquide support. Cette étape nécessite d'approfondir les travaux que nous avons commencé à mener sur la spectroscopie des décharges et l'analyse des spectres émis par le plasma.

3°) Evaluation des propriétés des nanoparticules

Il est maintenant nécessaire de corréler les propriétés des nanoparticules formées à leurs propriétés. La collaboration qui a été établie depuis peu avec l'ITMO permet de corréler les propriétés optiques de particules sub-micrométriques à leurs caractéristiques

chimiques et structurales. Il serait intéressant de pouvoir caractériser d'autres propriétés, notamment magnétiques ou catalytiques.