

# Mécanismes de chauffage de nanoparticules carbonées dans une décharge de faible puissance

C. Arnas

*Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM)*

*UMR 6633 CNRS-Université de Provence, Faculté des sciences de St Jérôme, 13331 Marseille*

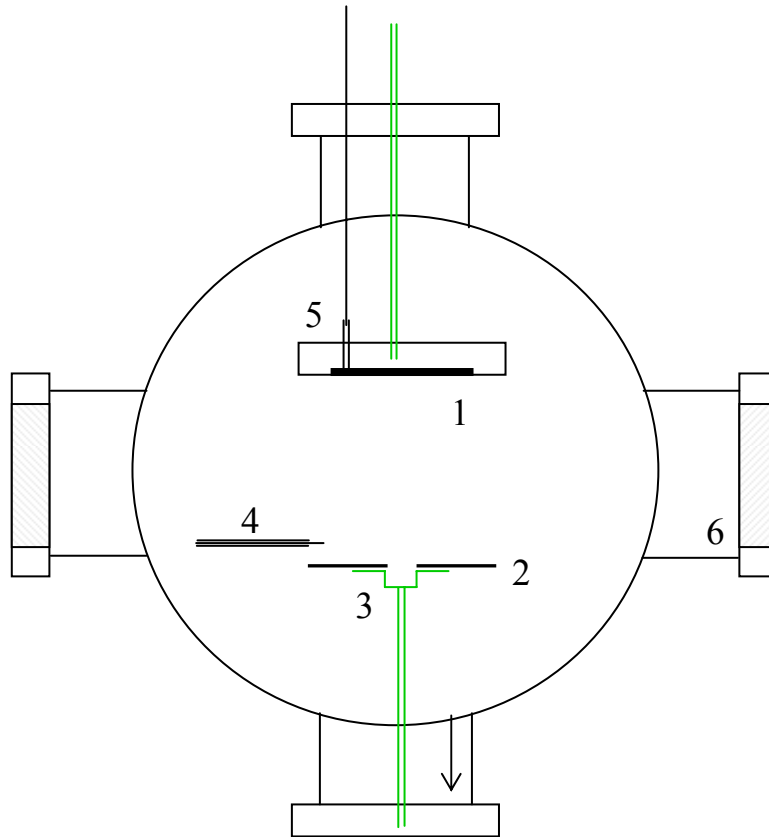


*PIIM*

## **PLAN**

- **Nanoparticles carbonées produites à partir de la pulvérisation d'une cathode de graphite dans une décharge lumineuse de faible puissance**
- **Estimation de la température des nanoparticules à partir de leur analyse structurale**
- **Modèle sur l'équilibre thermique d'une nanoparticule**

# Décharge luminecente



- 1 : Graphite cathode      4 : Langmuir probe  
2 : Anode                      5 : Thermocouple  
3 : Dust collector          6 : Optical window

- Argon  $\sim 0.6$  mbar
- $V_D \sim -600$  V
- $P \sim 45$  W

- $n_e \sim 2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$
- $T_e \sim 2$  eV

$\Gamma_C \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$   
Sputtering yield  $\sim 1\%$

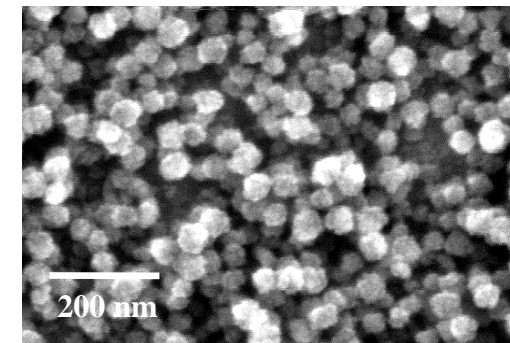
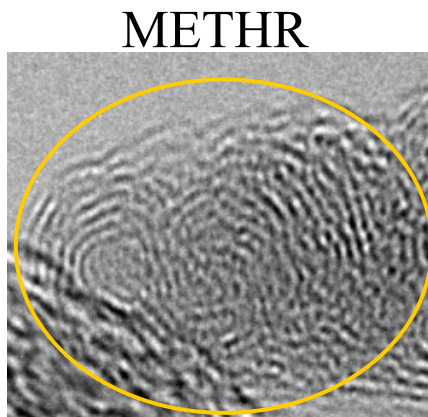
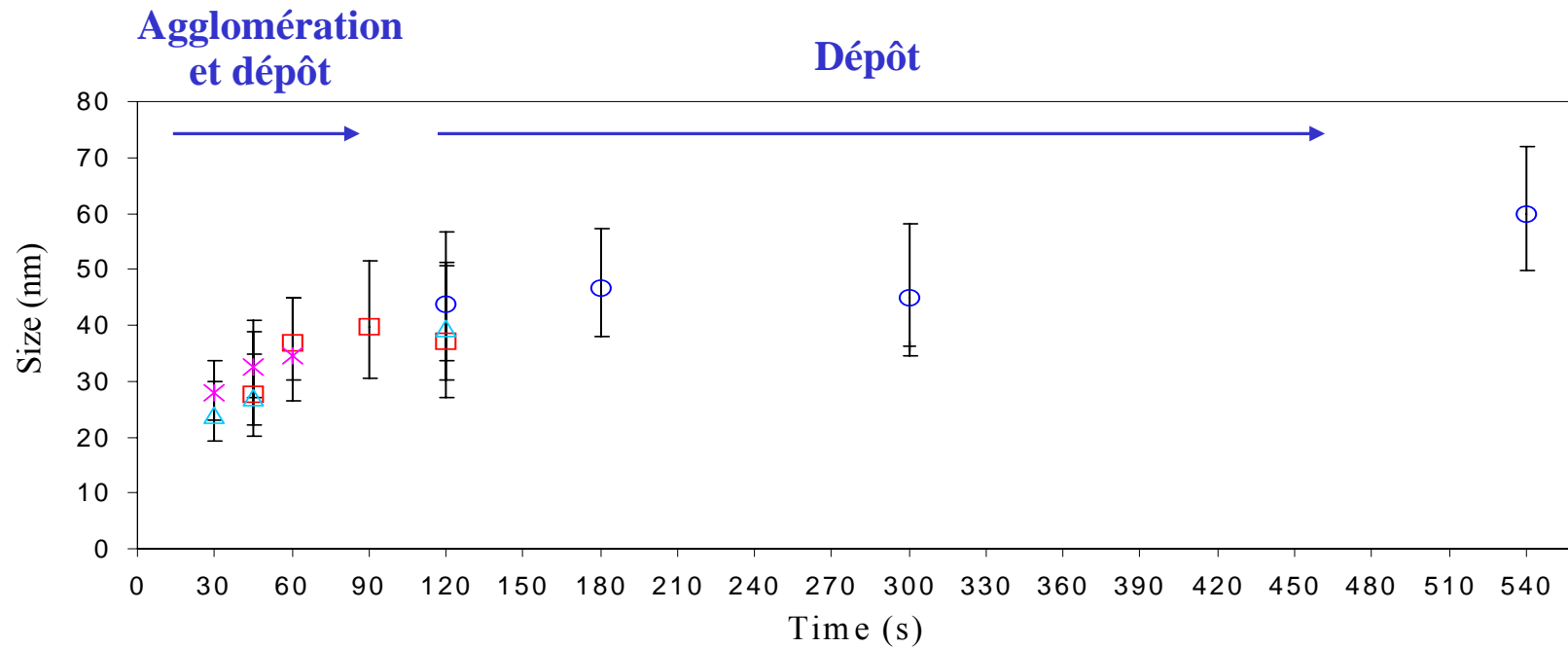
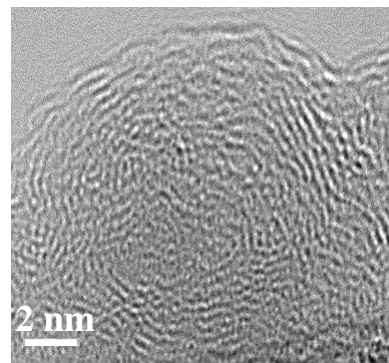


Image MEB

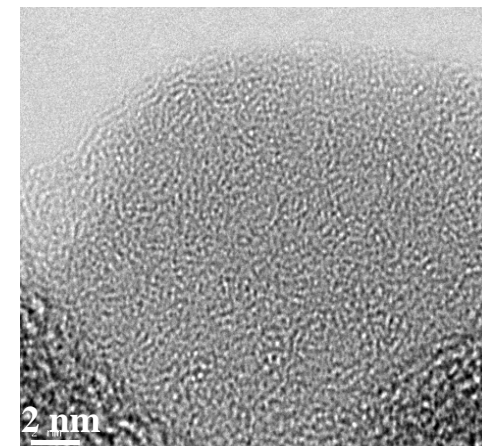
# Croissance en fonction du temps



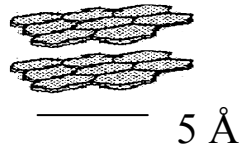
~ 8 nm



t = 45 s, taille ~ 15 nm



t = 90 s, taille ~ 40 nm



- petits domaines poly-aromatiques plans
- chaque domaine = quelques cycles aromatiques
- domaines isolés ou empilés

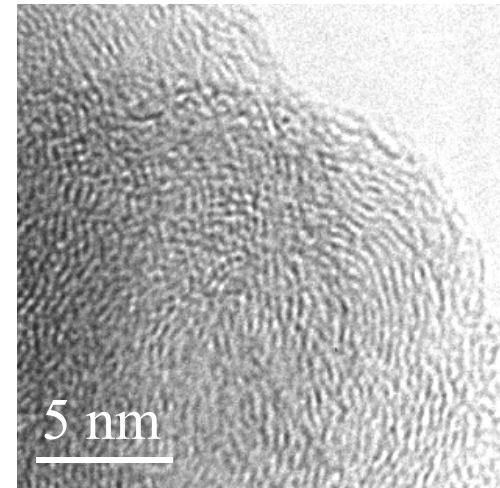


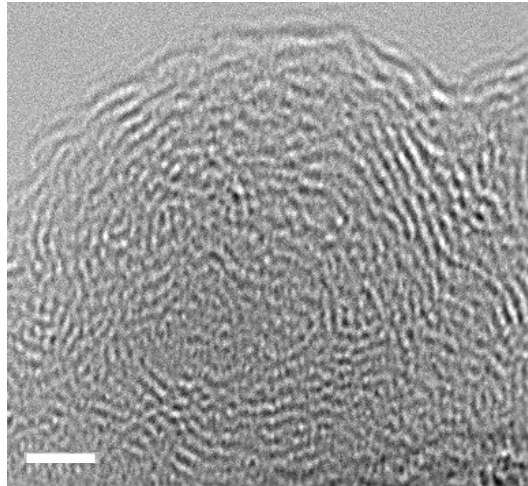
Image de METHR

P = 100 W, t = 60 s, taille ~ 20 nm

**Domaines poly-aromatiques  
concentriques**

- longueur des domaines
- distance inter-plan  $\Rightarrow$  **température\***

P = 45 W,  
t = 45 s,  
taille ~ 15 nm



T ~ 1200°C ( $L \sim 0.7$  nm,  $d_{002} = 0.38$  nm)

Graphite:  $d_{002} = 3.354$  Å

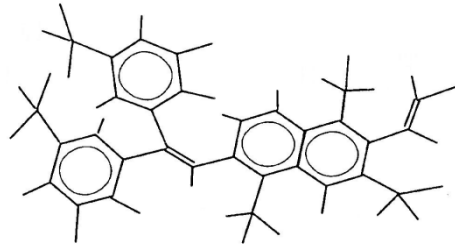
Spectroscopie d'émission:  $T_{Ar} \sim 200^\circ\text{C}$

$\Rightarrow$  **le gaz de décharge ne peut chauffer les poussières**

\***J.N. Rouzaud** et N. Oberlin, *Carbon* **27**, 517 (1989)

\***A. Galvez**, N. Oberlin-Boime, C. Reynaud, C. Clinard, J.N. Rouzaud, *Carbon* **40**, 2775 (2002)

### Structure du carbone amorphe:



- cycles aromatiques isolés distribués

au hasard

- liaison éthylène

- carbone tétraédrique:

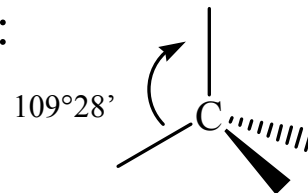
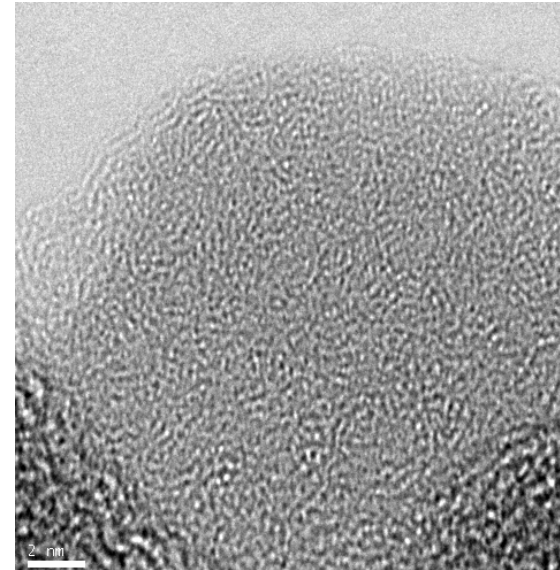


Image METHR



**Carbone (quasi) amorphe**

$t = 45 \text{ s}$ , taille  $\sim 40 \text{ nm}$

$T < 900^\circ\text{C}$

## Résumé

A  $t < 60$  s:

- $2r_d < 20$  nm  $\Rightarrow$  domaines aromatiques concentriques

Spectroscopie d'émission:  $T_{Ar} \sim 200^\circ\text{C}$

**$\Rightarrow$  le gas de décharge ne peut chauffer les poussières**

A  $t > 60$  s:

- $2r_d > 40$  nm  $\Rightarrow$  carbone amorphe en périphérie



# Transfert d'énergie

**Énergie déposée en surface, transmise uniformément dans tous le volume**

- Energie cinétique des électrons, ions et espèces neutres
- Recombinaison des ions
- Réactions chimiques de surface (croissance, association radicalaire)
- Adsorption
- Quenching des  $A^m$
- Rayonnement du plasma

## Perte d'énergie thermique

- Evaporation, sublimation
- Emission d'électrons secondaires (effet thermo-ionique, électrons chauds...)
- Rayonnement thermique
- Conduction avec le gaz
- Désorption

## Equilibre thermique

- Variation d'énergie thermique/s :  $\frac{4}{3}\pi a^3 \rho C \frac{dT_d}{dt} = S (J_{in} - J_{out})$
- Etat stationnaire:  $J_{in} = J_{out}$

**Justification:** Régime de croissance par dépôt ( $\sim 2.5$  nm/mn)

$\Rightarrow$  plasma à l'état stationnaire

**Densité de puissance déposée:  $J_{in} = j_e(\Phi).2ek_B T_e + j_i(\Phi).e \Phi + j_i(\Phi). E_i + J_{chem}$**

- **Pour trouver  $\Phi$ :** mesure donne:  $n_d = 2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$  et  $d < \lambda_D$

- neutralité du plasma:  $n_i = n_e + Z n_d$  (1)

- charge:  $Z = 4\pi\epsilon_0 a \Phi$  (2)

Injecte (2) dans (1) et  $n_i/n_e \sim 10 \Rightarrow \Phi = -2.7 \text{ eV}$

- **Modèle OML:**

- $j_e(\Phi) = n_e v_e \exp(e\Phi/kT_e)$

- $j_i(\Phi) = n_i v_i (1 - e\Phi/kT_i)$

- $J_{chem} = \dot{r} \rho H$  où  $\dot{r} \sim 2,5 \text{ nm/mn}$  et coefficient de collage = 1

**Néglige:** contribution  $Ar^m$ , (adsorption – désorption  $\sim 0$ ), association radicaux

**Densité de puissance dissipée:  $J_{out} = J_{rad}(a, T_d) + J_{cond}(T_d)$**

**Néglige:** (adsorption – désorption  $\sim 0$ ); émission d'es = 0; sublimation = 0

- $j_{rad}(\lambda) = \varepsilon(\lambda, a) P(\lambda) \Delta\lambda$ , où  $\varepsilon(\lambda, a) = 8\pi a/\lambda \text{Im}\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right)$ : émissivité des poussières

$$J_{rad} = 8\pi a \text{Im}\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right) \frac{\sigma}{1.35} \left( \frac{T_d^4}{\lambda_m(T_d)} - \frac{T_{Ar}^4}{\lambda_m(T_{Ar})} \right) \quad \text{où } \lambda_m T = 2898 \text{ (}\mu\text{m.K)}$$

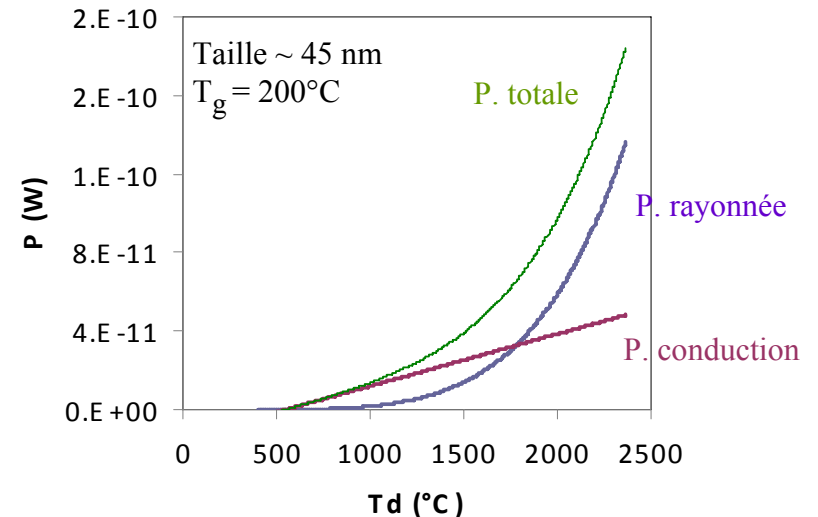
$\sigma$ : constante de Stefan

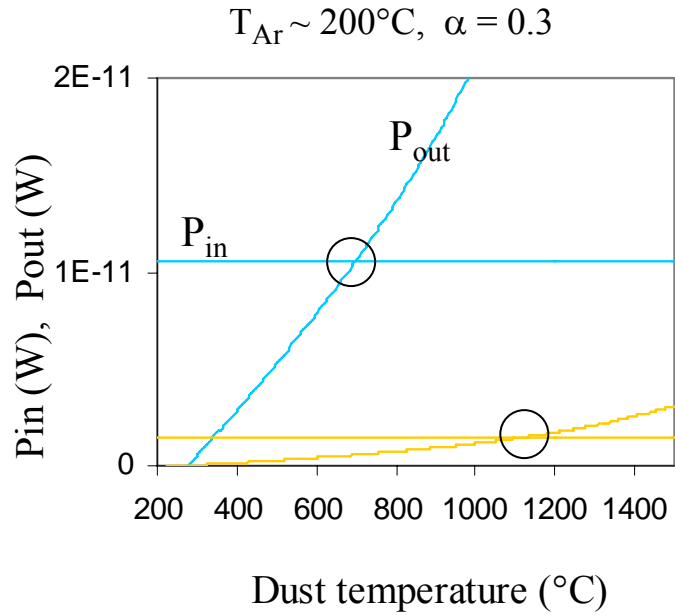
$m = 1.7 + i0.067$  pour taille  $\sim 50$  nm

$m = 1.38 + i0.46$  pour taille  $\sim 20$  nm

- $J_{cond} = \frac{\gamma+1}{16(\gamma-1)} \frac{P_{Ar}}{\sqrt{T_{Ar}}} \sqrt{\frac{8k_B}{\pi M}} \alpha (T_d - T_{Ar})$

**Pour  $T_d < 1800^\circ\text{C}$ , refroidissement par conduction**



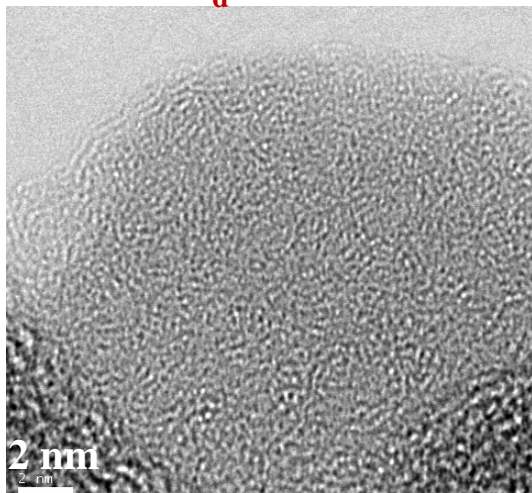


— taille  $\sim 45$  nm  $\Rightarrow T_d \sim 700^\circ\text{C}$

— taille  $\sim 16$  nm  $\Rightarrow T_d \sim 1150^\circ\text{C}$

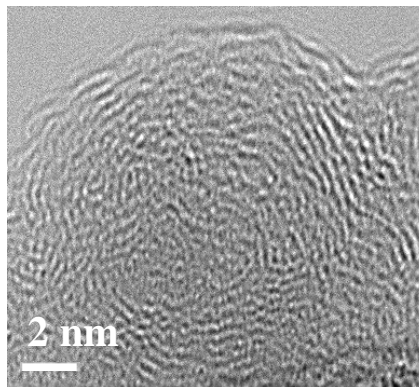
Taille  $\sim 45$  nm

$T_d < 800^\circ\text{C}$



Taille  $\sim 15$  nm

$T_d \sim 1200^\circ\text{C}$



**Bon accord avec  
l'analyse structurale**

**Modèles de chauffage:**

**J. Daugherty**, D. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 1126 (1993)

**G. Swinkels** *et al*, *J. Appl. Phys.* **88**, 1747 (2000)

**Modèles et expériences:**

**W. Stoffels** *and al*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 588 (1996)

**L. Boufendi** *et al*, *J. Appl. Phys.* **76**, 148 (1994)

**C. Arnas** *et al*, *J. Appl. Phys.* **105**, 063301 (2009)

**Expériences:**

**Suk-Ho Hong** and J. Winter, *J. Appl. Phys.* **100**, 064303 (2006)