

Mesures in-situ par incandescence induite par Laser des tailles de nano-particules lors de la synthèse de nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur.

Y. Xu¹, Y. Ma², D. He¹, A. Dichiara³, L. Zimmer⁴, J. Bai¹

¹ Laboratoire MSSMat, CNRS UMR 8579, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, 8-10 rue Joliot-Curie, 91190, Gif-sur-Yvette, France

² Key Laboratory of Aerospace Advanced Materials and Performance of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, 100191, Beijing, China

³ School of Environmental and Forest Sciences (SEFS), University of Washington, 4000 15th Ave NE, Seattle, WA 98195, USA ⁴Laboratoire EM2C, CNRS, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, 3, rue Joliot Curie, 91192 Gif-sur-Yvette cedex, France

Email auteur correspondant : jinbo.bai@ecp.fr et delong.he@ecp.fr

La mesure in situ des nanoparticules métalliques (NPs) est hautement désirée pour bien contrôler la qualité et la quantité des nanotubes de carbone (NTC) pendant la production par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Dans cette étude, une technique de diagnostic in-situ d'incandescence induite par laser (LII) a été menée pour le diagnostic des nanoparticules (NPs) au cours d'une synthèse de type CVD flottante pour des NTC. Des analyses de microscopie électronique à transmission (TEM) à haute résolution ont été utilisées pour caractériser la nature et la taille des NPs. Le signal théorique de LII a été simulé en prenant en compte la densité, la capacité calorifique et la distribution granulométrique des NPs de fer encapsulées dans du carbone. Une étude systématique des principaux paramètres du modèle a également été effectuée pour déterminer la sensibilité et l'incertitude typique des mesures. En utilisant l'approche développée, l'évolution des NPs dans la phase gazeuse le long de l'axe du réacteur a été étudiée à différentes températures. Les mesures montrent que la taille évaluée à partir des signaux LII est en bon accord avec la mesure TEM. Cette étude révèle l'importante perspective d'application des mesures LII pour comprendre et améliorer le processus CVD flottant en temps réel.

Depuis leur première découverte ([?]) et surtout les mesures par microscopie électronique à transmission ([?]), les nanotubes de carbone ont été utilisés dans de nombreuses applications de part leurs propriétés électriques, thermiques ou mécaniques. Ces propriétés sont fortement dépendantes de leur morphologie et taille exacte. Beaucoup de mesures de tailles et des autres propriétés se font suite à des prélèvements d'échantillon, une fois la synthèse finie. Les synthèses par dépôt chimique de vapeur sont intéressantes pour le flux régulier susceptible d'être généré sur le substrat. Un contrôle de la taille des nanotubes formés lors d'une telle synthèse est important afin de pouvoir éventuellement modifier le système d'injection ou de chauffage en temps réel. Des expériences de croissance de nano-tubes de carbone sont réalisées dans un four où un mélange xylène-ferrocène est injecté en présence d'une atmosphère composée d'argon, d'hydrogène et d'acétylène (voir figure 1).

Afin de réaliser ces mesures in-situ, une technique d'incandescence à deux couleurs induite par laser est utilisée. Cette technique est appliquée aux nano-particules présentes sous forme d'aérosol, précurseurs de la formation des nanotubes de carbone. Il a été montré ([?], [?]) qu'il existait une relation claire entre tailles de nano-particules et tailles finales des nanotubes de carbone. Un laser pulsé Nd:YAG (1064 nm - 8 ns) pulsé à 2 Hz est utilisé pour stimuler l'incandescence des nano-particules. Le signal émis par rayonnement est capté à travers une fibre optique. Le signal lumineux est ensuite scindé en deux par un miroir dichroïque autour de 550 nm. L'un des faisceaux passe ensuite à travers un filtre passe-bande (Edmund optics) centré autour de 492 nm et de largeur à mi-hauteur de 10 nm. Le second signal est filtré par un filtre centré sur 694 nm et de largeur à mi-hauteur identique (10 nm). Les deux fais-

ceux filtrés sont ensuite enregistrés par deux tubes photo-multiplieurs à haute candence (Hamamatsu, H10721-20), chacun muni d'un amplificateur (Hamamatsu, C5594-44). Les signaux sont ensuite acquis par un oscilloscope digital à 2 GHz (Lecroy, Wavejet 354A) (voir schéma figure 2. Pour chaque impulsion laser, 5000 points sont acquis et synchronisés avec l'impulsion laser. Chaque paire de signal est traitée par une procédure de Savitzky-Golay [?] pour éliminer le bruit haute-fréquence. Des signaux typiques d'un test simple coup aux deux longueurs d'onde considérées sont présentés dans la figure 3. Ces signaux proviennent clairement des particules en phase gazeuse de part le petit tube inséré, qui permet d'avoir une certaine distance entre le point de focalisation du laser et les parois. En appliquant un modèle de chauffage des nano-particules par le laser et de transfert radiatif des nano-particules, il est possible d'estimer la température des particules en fonction de la fluence du laser. On peut voir sur les résultats présentés dans la figure 4 que la température est modifiée par la fluence. Pour des faibles fluences, celle-ci semble être inférieure à la température de sublimation du fer (autour de 3100 K) et celle du graphite (4000 K). La taille peut donc être estimée à partir du signal de décroissance de l'incandescence.

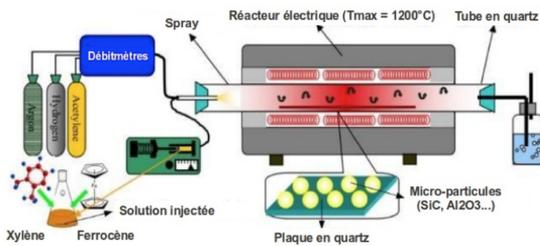


Figure 1: Dispositif pour la synthèse de nanotubes de carbone.

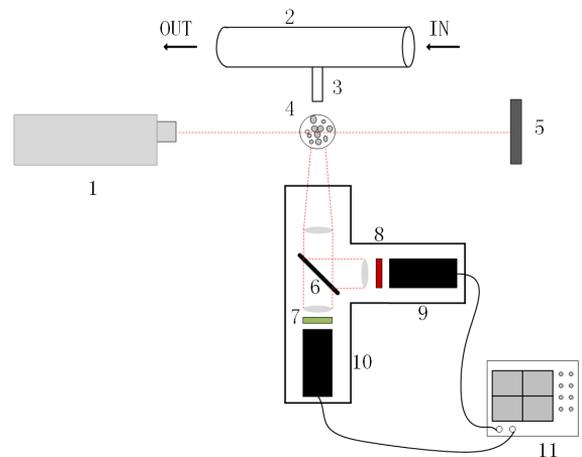


Figure 2: 1. Nd:YAG pulsed laser (10 Hz, 1064 nm). 2. Réacteur CVD . 3. Petit tube inséré dans le réacteur. 4. Aire contenant les nano-particules. 5. Laser energy meter. 6. 550 nm filtre dichroïque (7,8). Filter passe-bande 492 and 694 nm. (9,10) PMTs. 11. Oscilloscope.

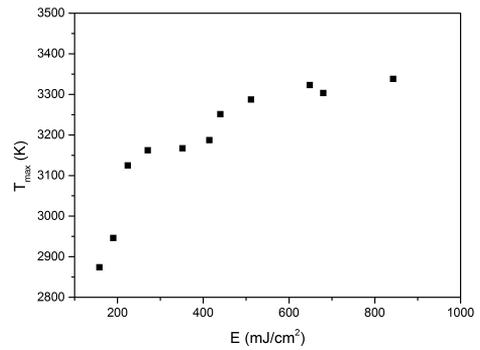
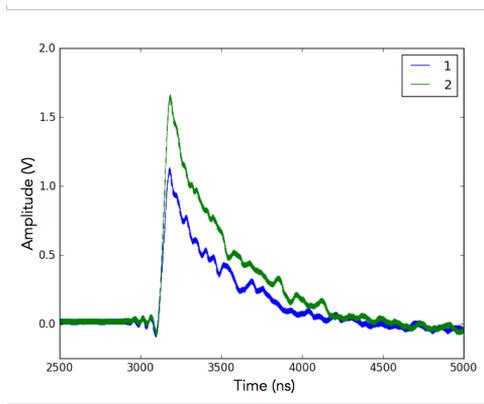


Figure 3: Signaux bruts typiques. 1. 694 nm. 2. 492 nm. Figure 4: Température mesurée par LII à deux couleurs.