



Université Claude Bernard



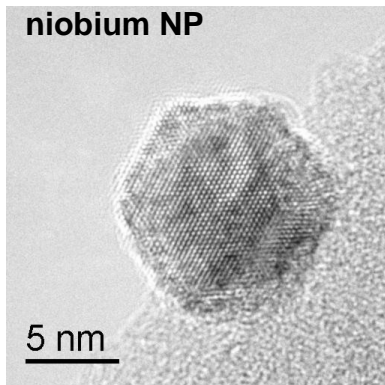
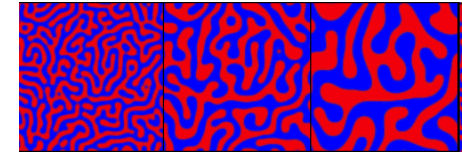
Lyon 1

**« Croissance de nanoparticules en phase gazeuse
ou sur une surface: mécanismes communs »**

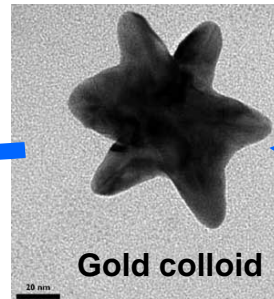
LASIM (équipe "Agrégats et nanostructures"):

M. Pellarin, M. Broyer, M. Bonnet, E. Cottancin, M. Hillenkamp, J. Lermé

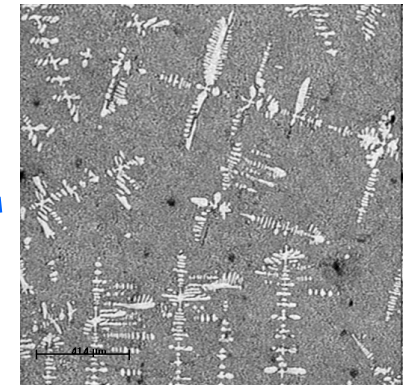
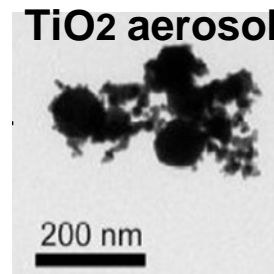
Nucléation-Croissance (processus multi-échelle)



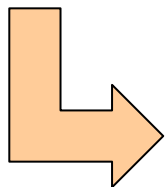
niobium NP
G. Palasantzas, et al., Appl. Phys. Lett. 83, 3909 (2003)



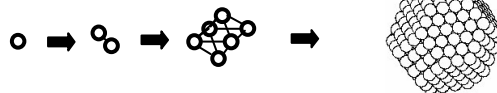
Gold colloid
J.H. Hafner, Nanoletters 2006



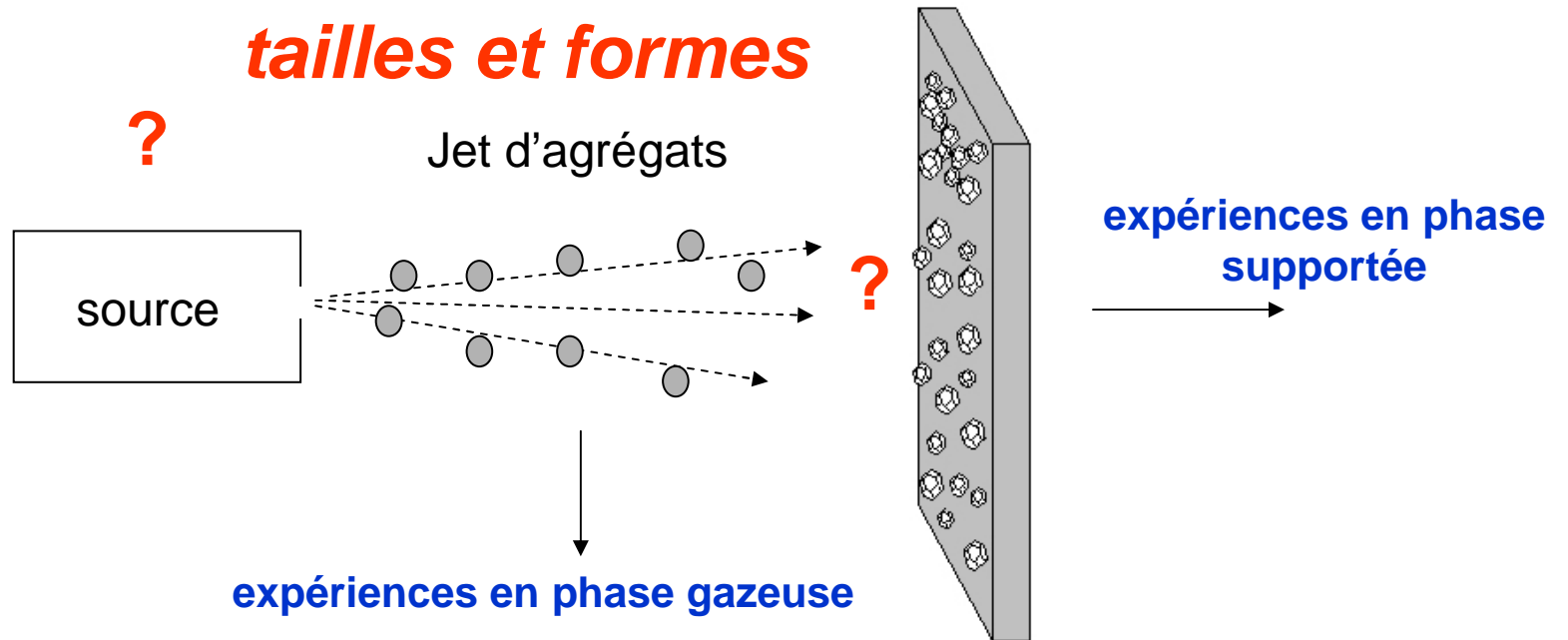
alliage Al₈₇Si₁₃



agrégats simples (qq atomes-qq centaines d'atomes)



Etudes sur les agrégats



Systèmes:

1. Agrégats type « van der Waals » (moléculaires, gaz rares...)
2. Agrégats métalliques
- ~~3. Agrégats covalents (C, Si, BN...)~~



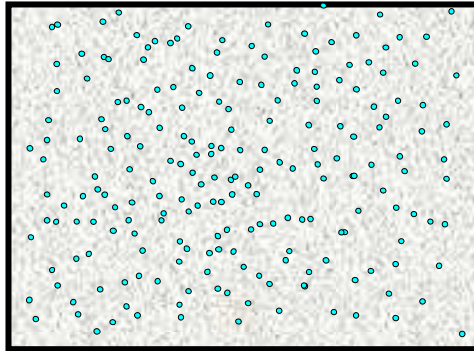


PLAN

1. Nucléation-croissance (généralités): accrétion atomique sur germes
 - phase vapeur (sources d'agrégats)
 - phase supportée (formation de nanoparticules sur des surfaces)
2. Processus de **croissance par agrégation**: mise en évidence et description
3. Effets sur la **croissance ramifiée** des nanoparticules: compétition entre cinétique d'agrégation et dynamique de coalescence
 - description
 - application aux surfaces (fractales) et à la phase gazeuse (**platine**)

Parallèle entre mécanismes et observations en 3 D (phase gazeuse) et 2 D (surfaces)

Nucléation (homogène): rappel

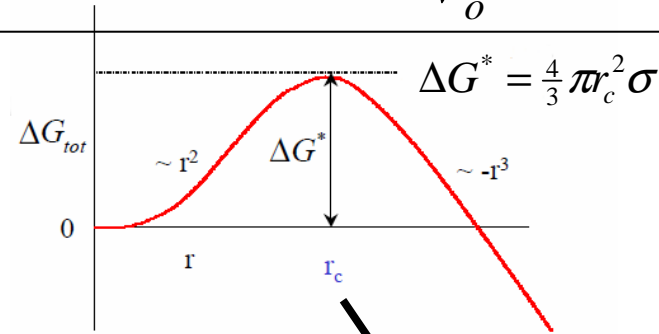


P, T

$$S = \frac{P}{P_s(T)}$$

Sursaturation
(S>1)

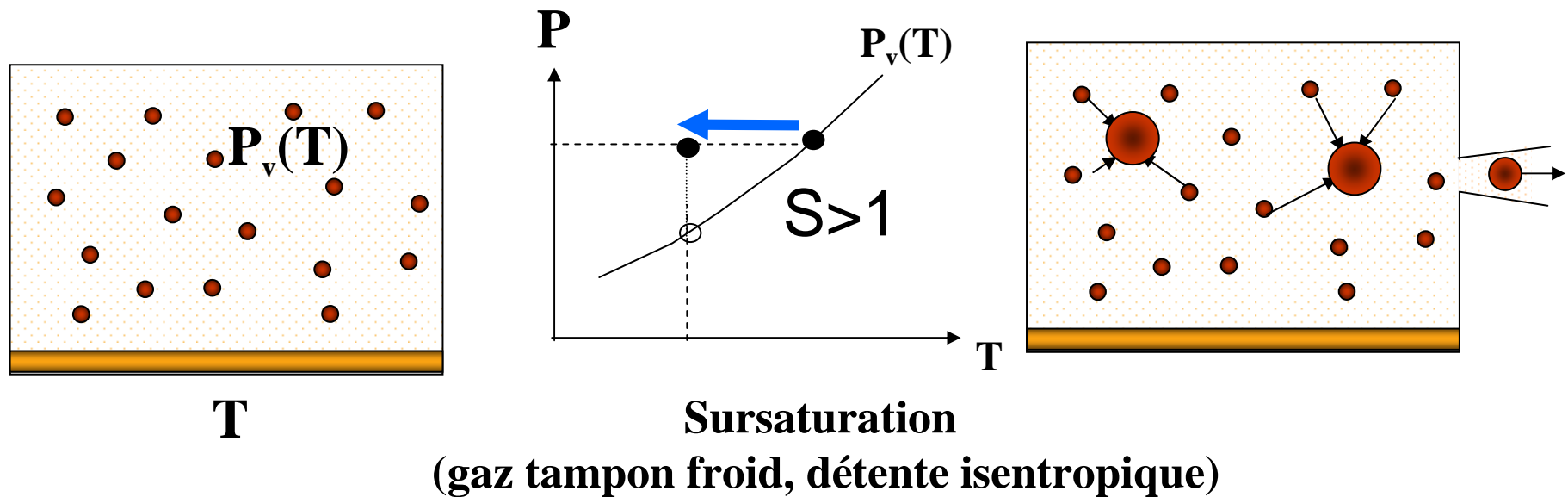
$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \left(\frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_o}\right) kT \ln(S)$$



germe critique: $r_o = \frac{2\sigma V_o}{kT \ln(S)}$

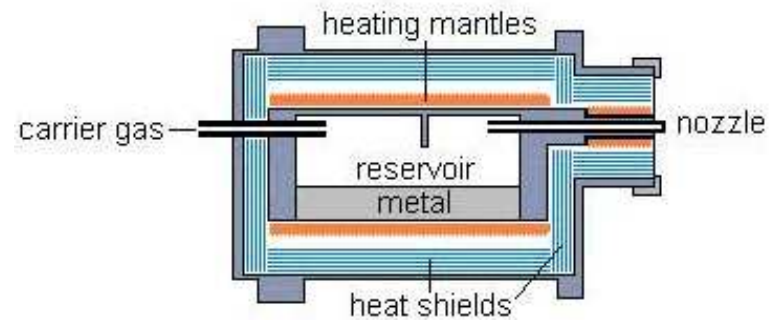
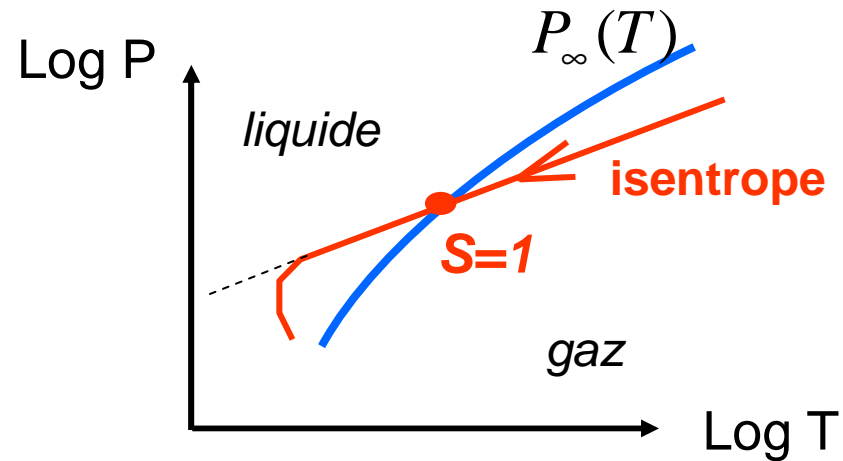
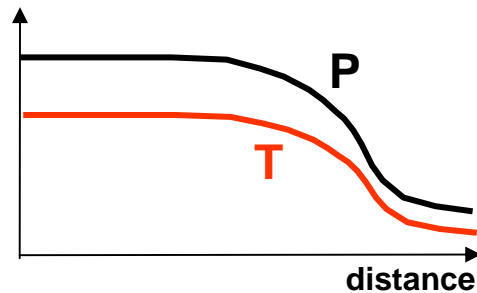
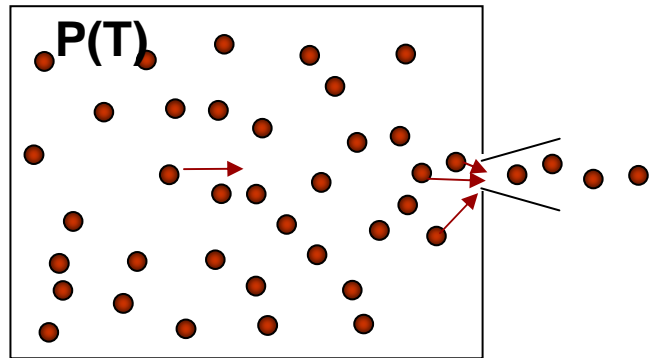
$$J \propto \exp\left(-\frac{\alpha}{\ln(S)^2}\right)$$

Source d'agrégats (métalliques)- principe



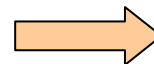
Sources d'agrégats- exemples

1. Sursaturation par refroidissement dans une détente



* gaz: immédiat

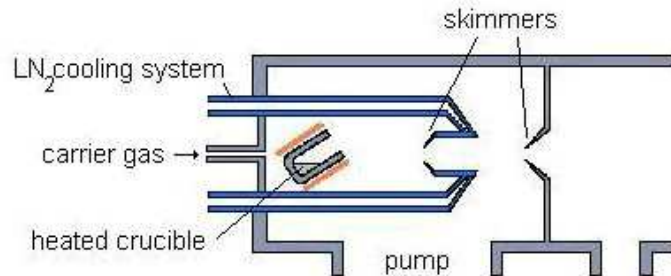
* vapeur métallique : plus difficile



Source à jetensemencé

Sources d'agrégats- exemples

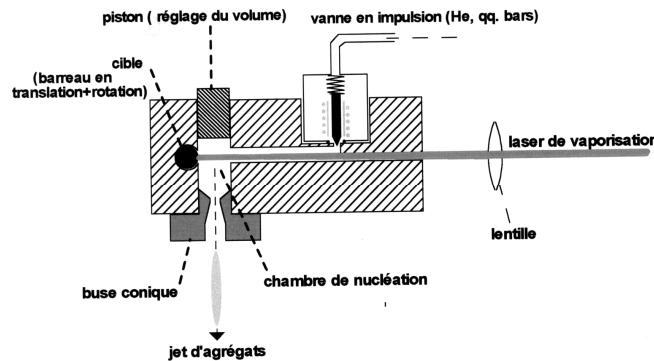
2. Sursaturation par refroidissement dans un gaz tampon froid



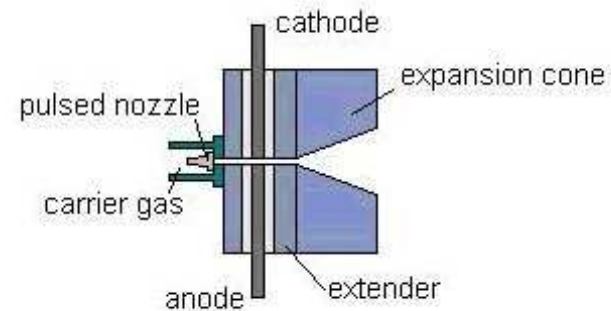
vapeur créée par effet Joule (Sattler), bombardement ionique (magnétron)...

Source à agrégation

3. Techniques « mixtes »



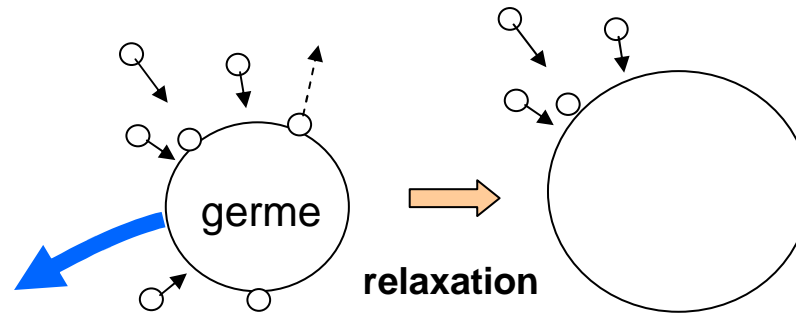
Source à vaporisation laser



Source à décharge d'arc

**Mécanisme généralement « admis » :
croissance sur germes critiques par accrétion d'atomes**

$$\frac{dX_n(t)}{dt} = k_{n-1}^{col} X_1(t) X_{n-1}(t) - k_n^{col} X_1(t) X_n(t) + (\sigma_{n+1}^{evap} X_{n+1}(t) - \sigma_n^{evap} X_n(t))$$



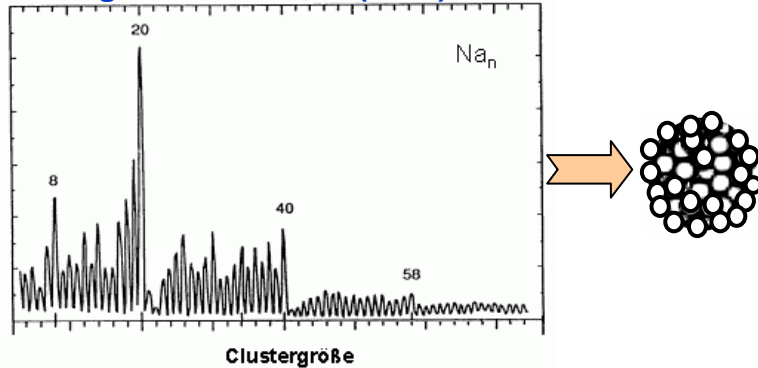
boîte « noire »

*Forme d'équilibre compacte
(polyédrique, quasi-sphérique)*

Exemples en phase gazeuse (3D)

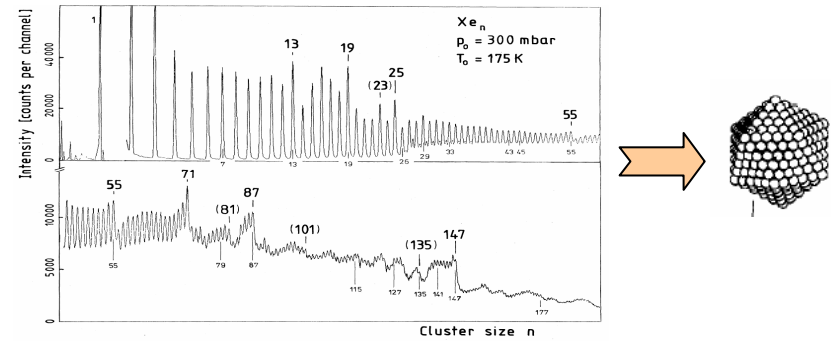
Agrégats chauds (détente forcée, jet ensemencé) : tailles « magiques »

D. Knight et al. PRL,52 (1984)2141



couches électroniques

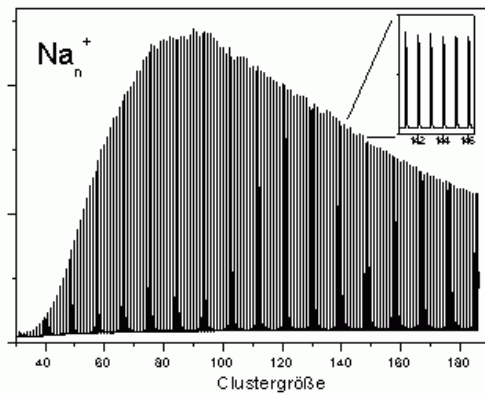
O. Echt al. PRL,47(1981)1121



couches géométriques

Agrégats froids (sources à agrégation): distributions uniformes

H. Haberland (Freibourg)



Agrégats natifs

photo-évaporation

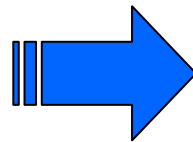
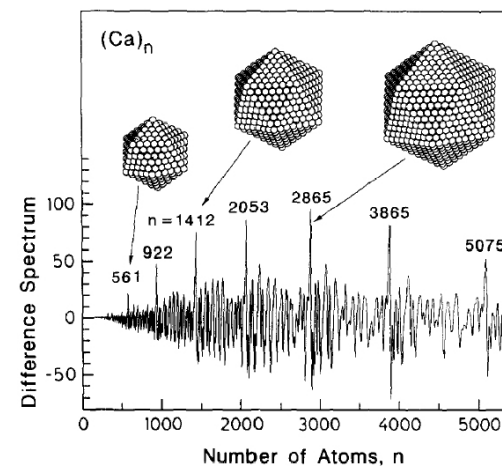


photo-ionisation

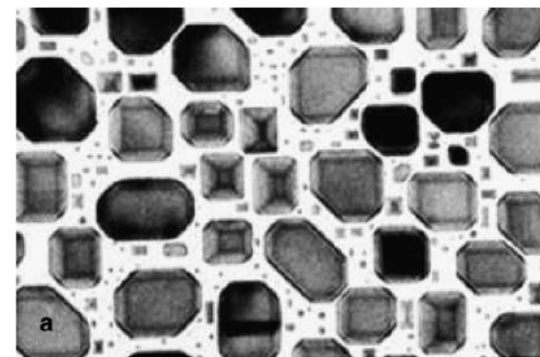
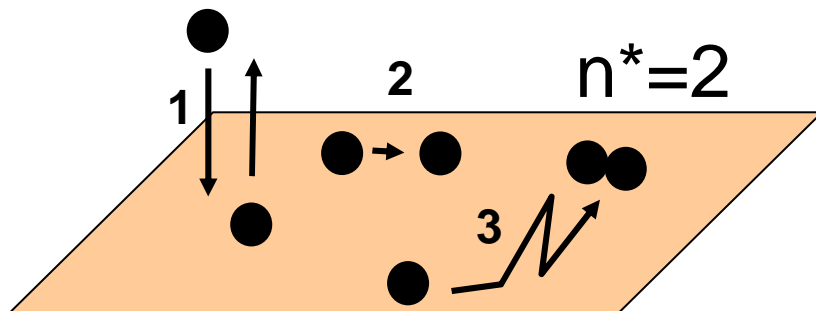
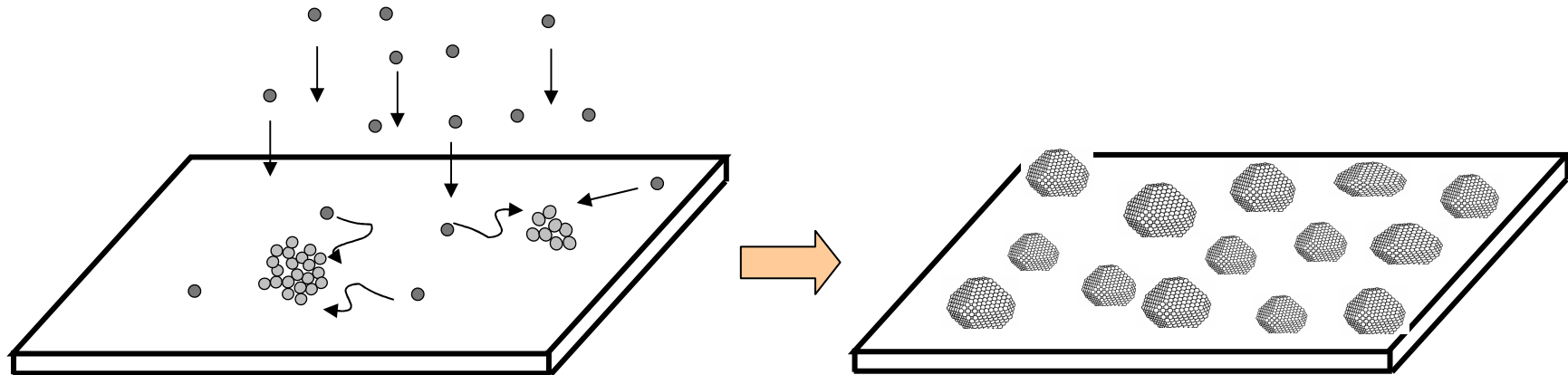


TP Martin Phys. Rep
272 (1995) 199

Agrégats ionisés au seuil

Phase supportée (2D): même approche

mécanisme de Volmer-Weber

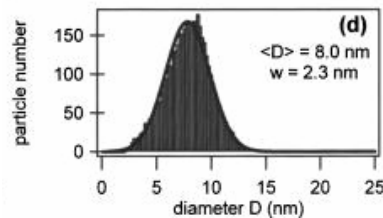
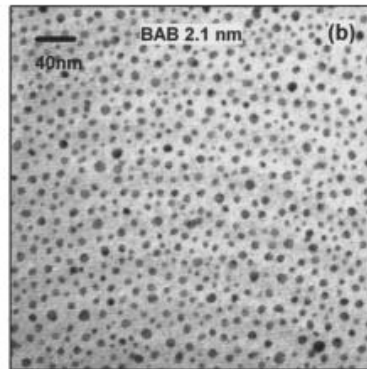


C. Henry , CINAM, Marseille (Pd sur MgO)

$$\frac{dX_n(t)}{dt} = k_{n-1}^{col} X_1(t) X_{n-1}(t) - k_n^{col} X_1(t) X_n(t) + (\sigma_{n+1}^{evap} X_{n+1}(t) - \sigma_n^{evap} X_n(t))$$

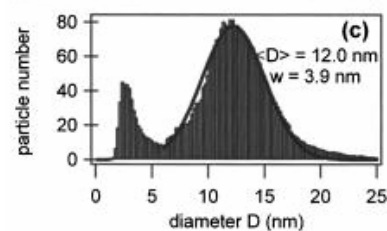
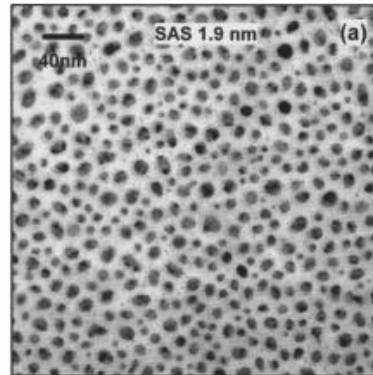
Nucléation croissance sur des surfaces: mécanismes plus complexes

Ag sur BN

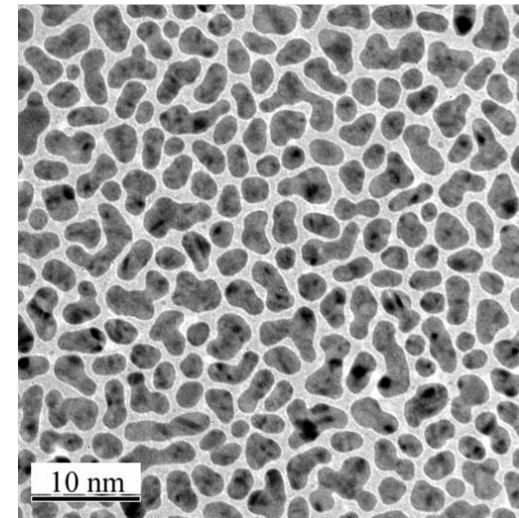


J. Toudert et al. J. Appl. Phys. 98,
114316, 2005

Ag sur Si₃N₄



Ag sur aC

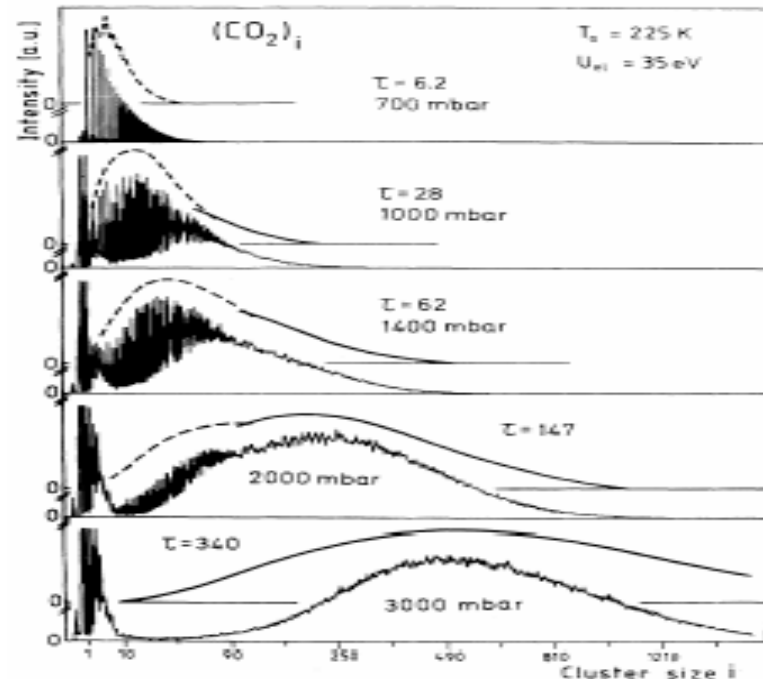


E. Byon, et al. Appl. Phys. Lett.,
82, 1634, 2003

*évidence pour d'autres mécanismes
(mobilité, coalescence...)*

indépendamment de l'éventualité d'une nucléation sur défaut (hétérogène)

Nucléation croissance en phase gazeuse: mécanismes plus complexes



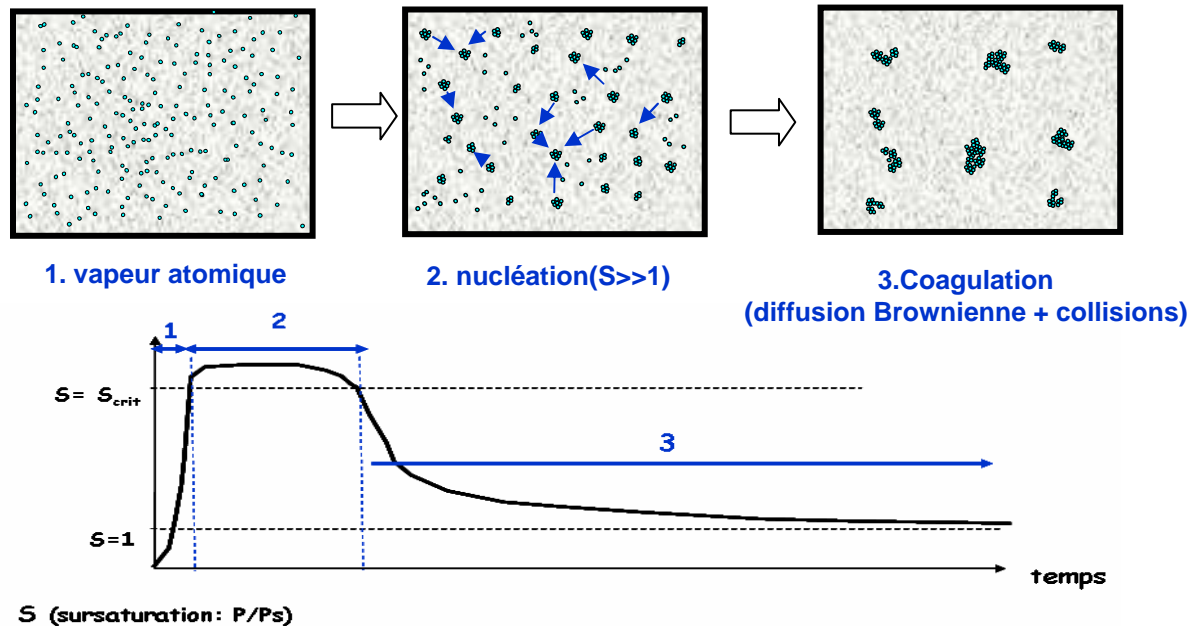
J.M. Soler et al. PRL 49, 1857 (1982)

FIG. 1. Mass spectra of CO_2 clusters for increasing stagnation pressures p_0 , demonstrating the qualitative change in the size distributions. The ions which are visible in the left part ($i < 8$) of the high-pressure spectra are due to background gas, except for the monomer. The theoretical intensities were calculated by numerical integration of Eqs. (6) and multiplied by a factor proportional to the ionization cross section.

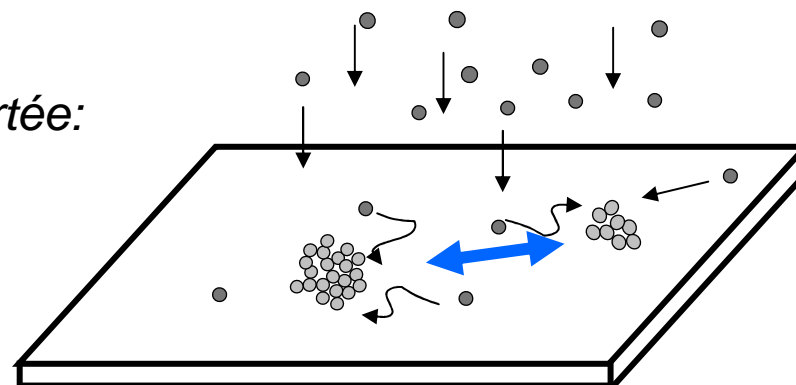
*profils de distributions de tailles non compatibles avec une croissance par
accrétion d'atomes seule*

Prise en compte de processus d'agglomération (collision et attachement de particules)

1. Phase gazeuse:

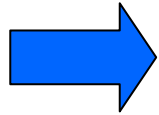


2. Phase supportée:



mobilité des amas

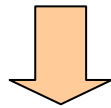
Dynamique de croissance très générale



$$\frac{dX_n(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{n_i+n_j=n} k_{n_i n_j} X_{n_i}(t) X_{n_j}(t) - X_n(t) \sum_{n_i \geq 1} k_{n_i n} X_{n_i}(t)$$

M. Von Smoluchowski , Z. Phys. Chem. 92 (1917) 129

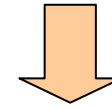
Phase supportée



A priori très difficile à modéliser:

- taux de collision dépendent de la mobilité des particules
- l'interaction avec le support a un rôle primordial et complexe
- des simplifications sont possibles

Phase gazeuse



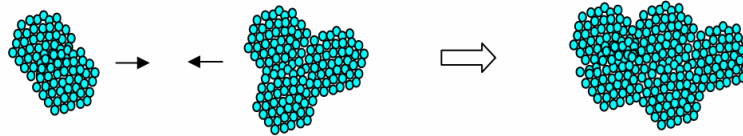
Plus facile à décrire:

- * taux de collision donnés par la théorie cinétique des gaz
- * expressions analytiques possibles

(conditions initiales: nucléation initiale=boîte noire »)

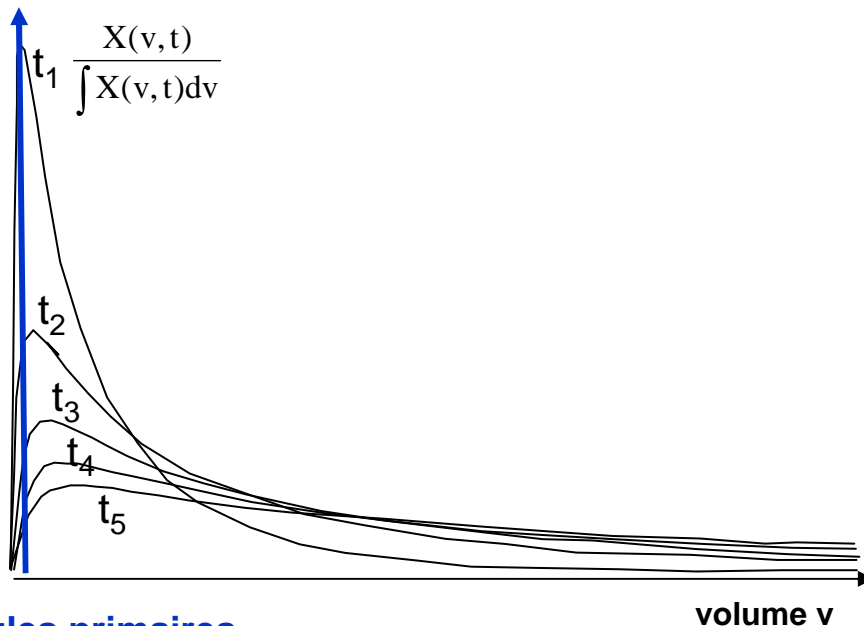
Croissance par agglomération en phase gazeuse

F.S. Lai, S.K. Friedlander, J. Pich, and G.M. Hidy, *J. Colloid Interface Sci.* **39**, 395 (1972)



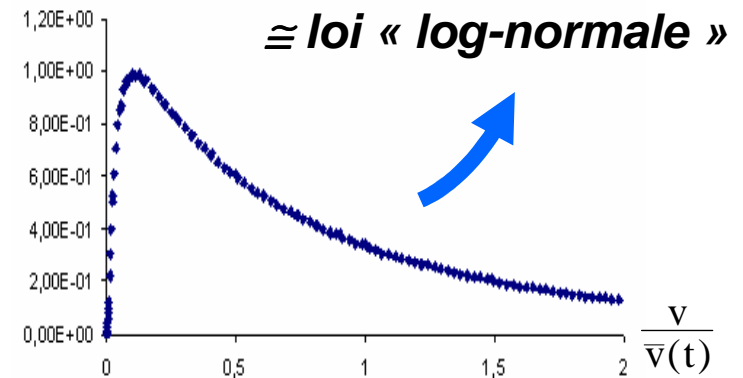
Régime de collisions « moléculaires » (m^{vt} Brownien) $\Rightarrow \kappa_{u,v} = \kappa_0 (u^{1/3} + v^{1/3})^2 \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v}\right)^{1/2}$ ($\kappa_0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \sqrt{\frac{6kT}{\rho}}$)

$$\frac{dX(v, t)}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^v \kappa_{u, v-u} X(u, t) X(v-u, t) du - X(v, t) \int_0^\infty \kappa_{u, v} X(u, t) du$$

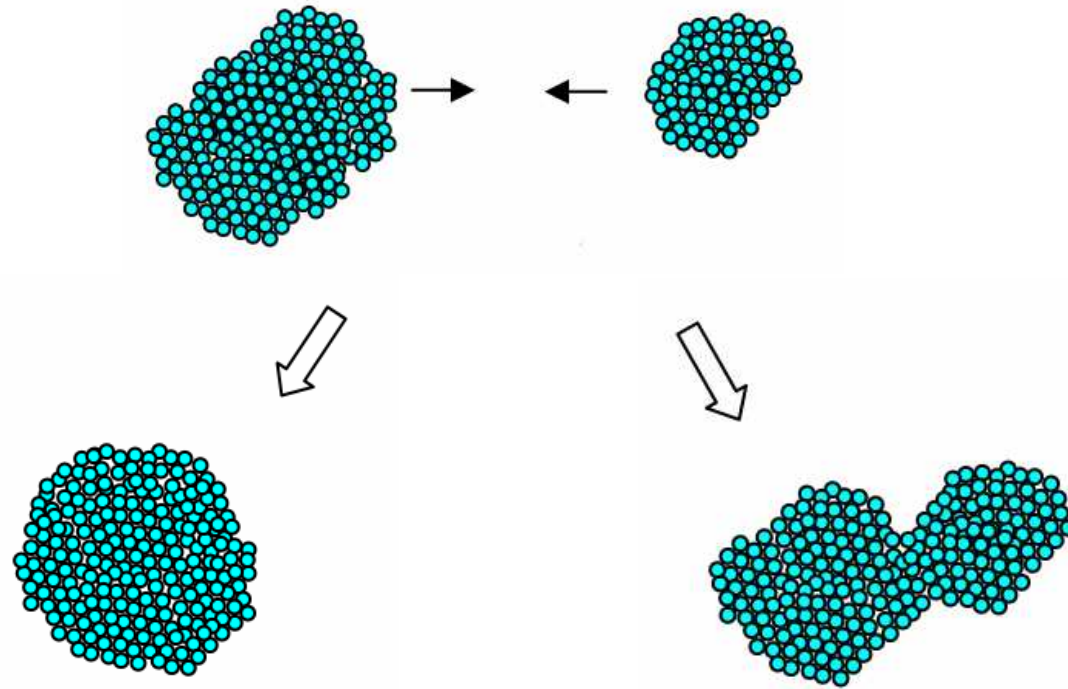


Particules primaires
(volume v_0 à $t=0$)

$$X(v, t) = \varphi \Psi\left(\eta = \frac{v}{\bar{v}(t)}\right) / \bar{v}(t)^2$$



QUESTION: conséquences de ce processus?



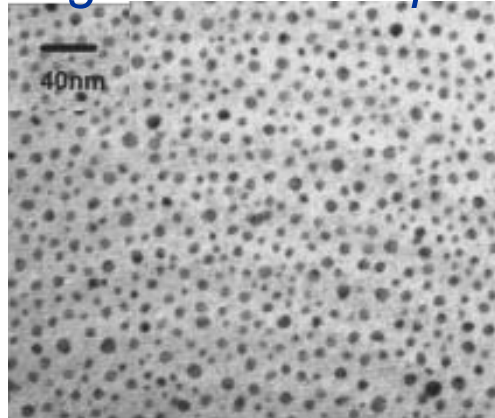
coalescence complète
particules compactes
(« *coagulation* »)

coalescence incomplète
particules ramifiées
(« *agglomération* »)

Croissance sur une surface et agrégation : observations

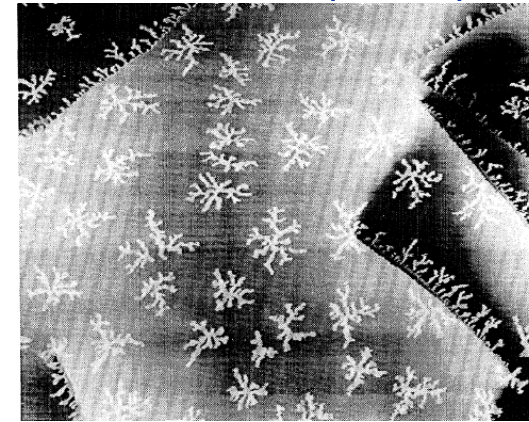
Dépôt d'atomes

Ag sur BN amorphe



J. Toudert et al. J. Appl. Phys. 98, 114316, 2005

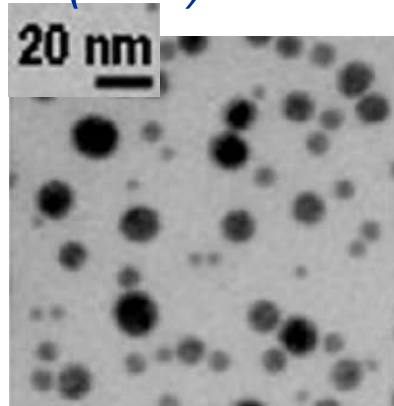
Au sur Ru (1000)



R.Q. Hwang et al. P.R.L. 67 (1991) 3279

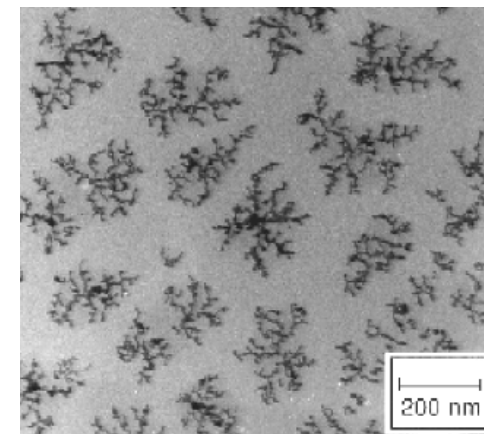
Dépôt d'agrégats préformés

In (6nm) sur a-C



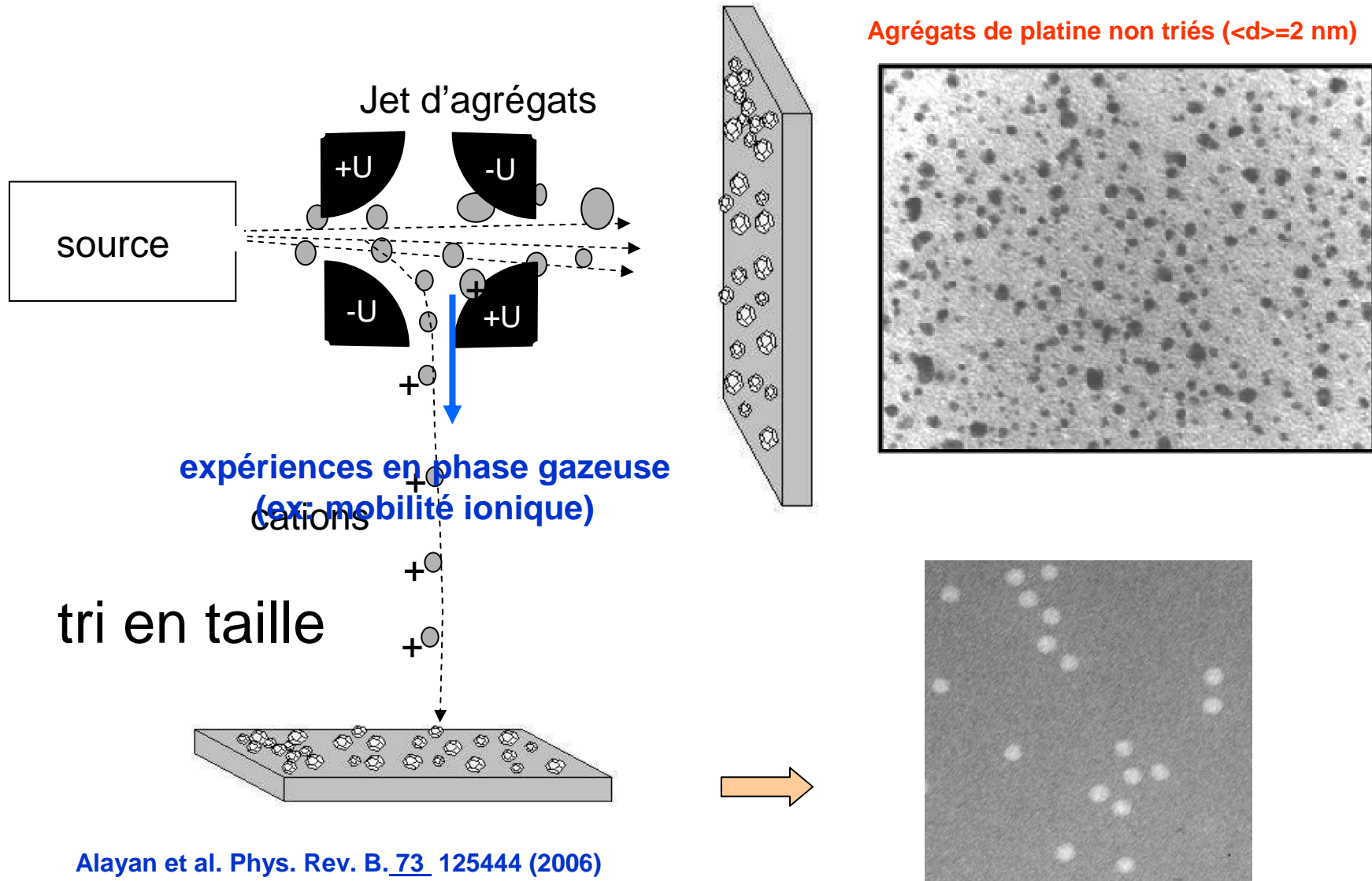
R. Alayan et al. P.R.B. 76 (2007) 075424

Au(3nm) sur HOPG



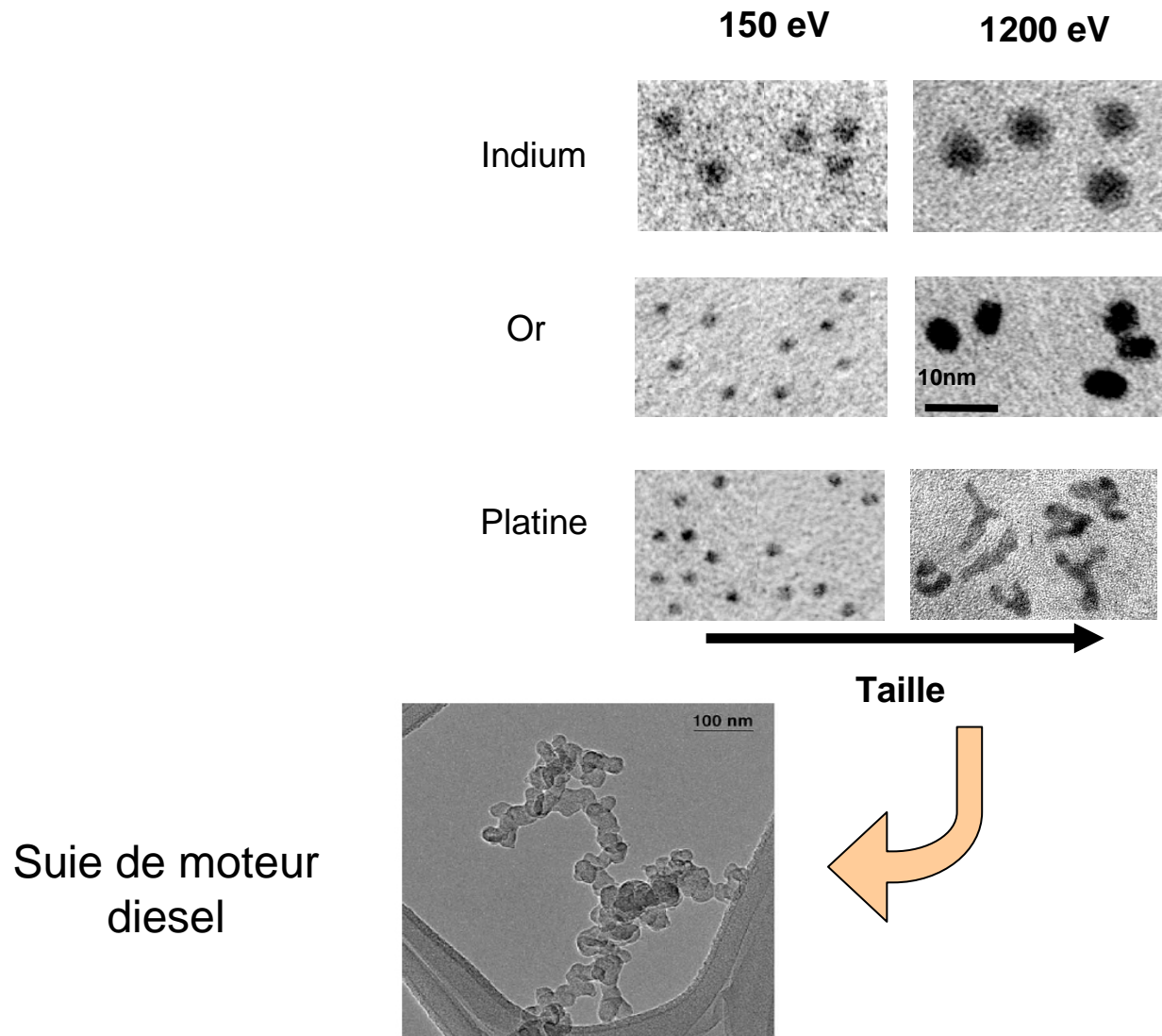
L. Bardotti et al. Appl. Surf. Sci. 164 (2000) 52

Croissance en phase gazeuse et agrégation: observations



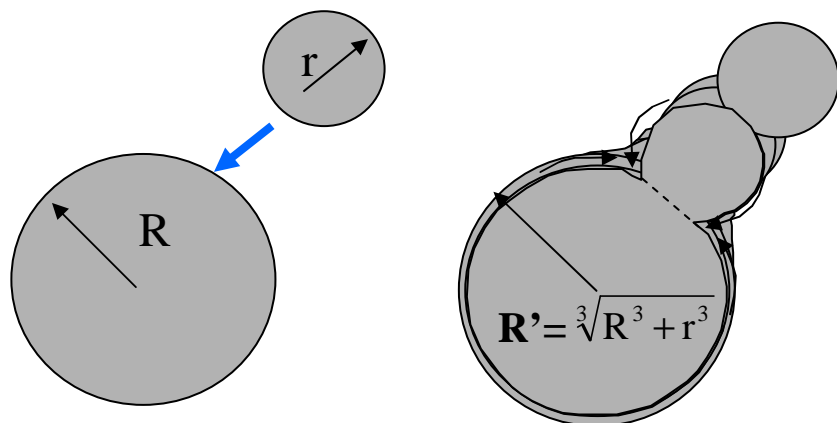
Alayan et al. Phys. Rev. B. 73 125444 (2006)

Croissance en phase gazeuse et agrégation: observations



Ramification pendant la croissance: aspects dynamiques

Dynamique de relaxation: vers la forme d'équilibre (frittage + coalescence)

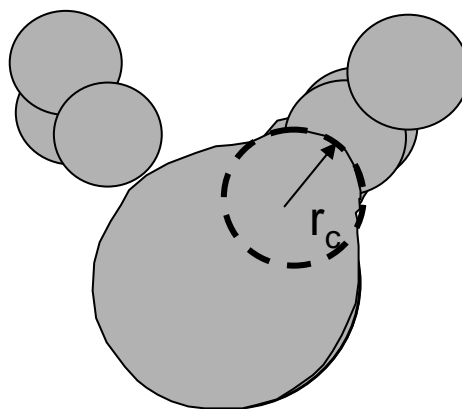
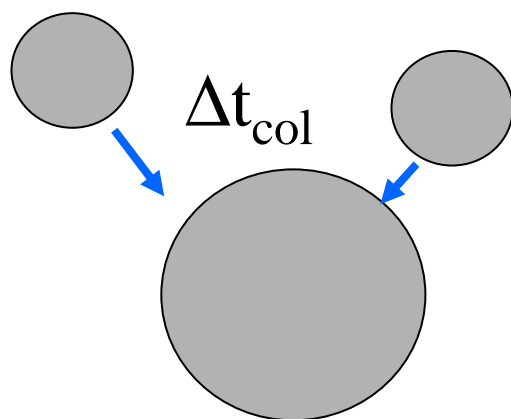


Temps caractéristique:

$$t_s(r, R) \approx A(T) \cdot R^2 \cdot r^2$$

+ Cinétique d'agglomération

$$\frac{dX_n(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{n_i+n_j=n} k_{n_i n_j} X_{n_i}(t) X_{n_j}(t) - X_n(t) \sum_{n_i \geq 1} k_{n_i n} X_{n_i}(t)$$

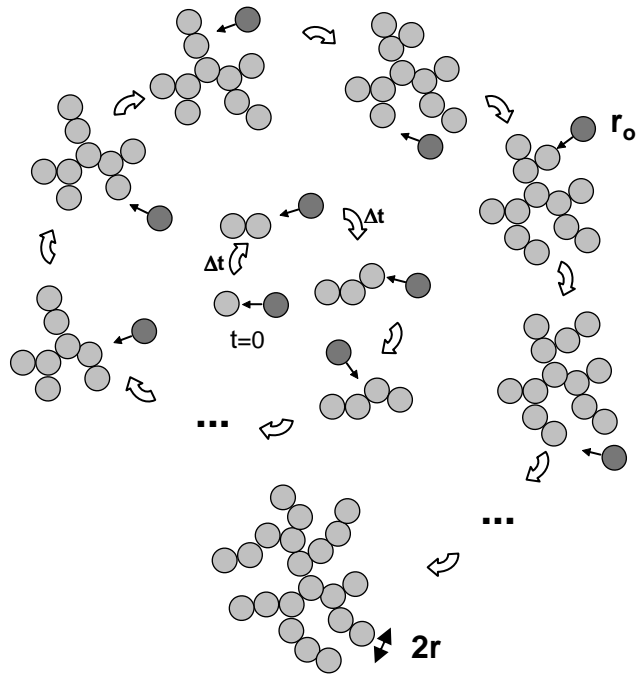


courbure r_c telle que

$$t_s(r, R = r_c) \approx \Delta t_{col}$$

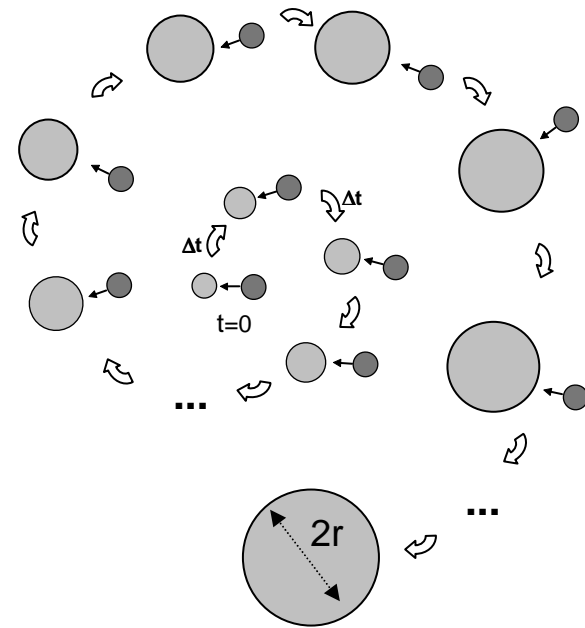
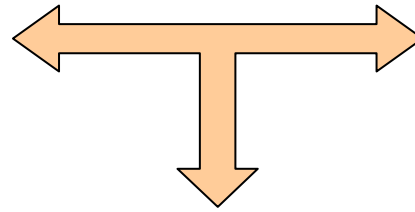
$$\tau = \frac{\Delta t_{col}}{t_s(r, R)}$$

Cas idéal : mêmes tailles et fréquence de collision constante



$$\tau = \frac{\Delta t_{\text{col}}}{t_s(r_0, r_0)} \ll 1$$

Pas de coalescence
Objets très ramifiés

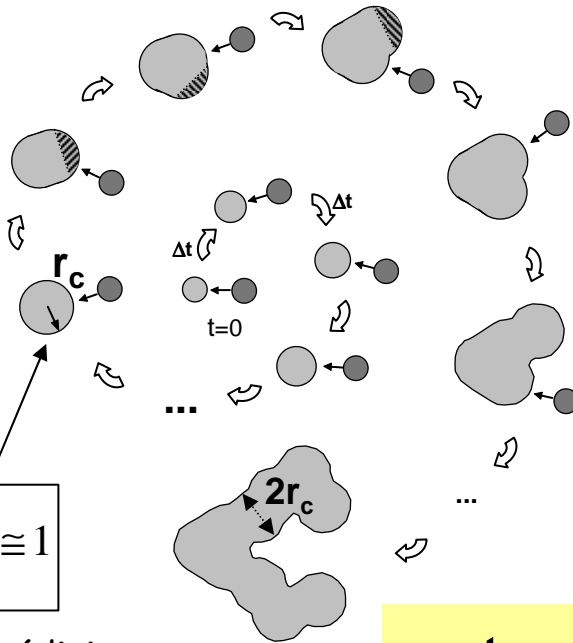


$$\tau = \frac{\Delta t_{\text{col}}}{t_s(r_0, r)} > 1 \text{ avec } r \gg r_0$$

Coalescence complète
Objets sphériques

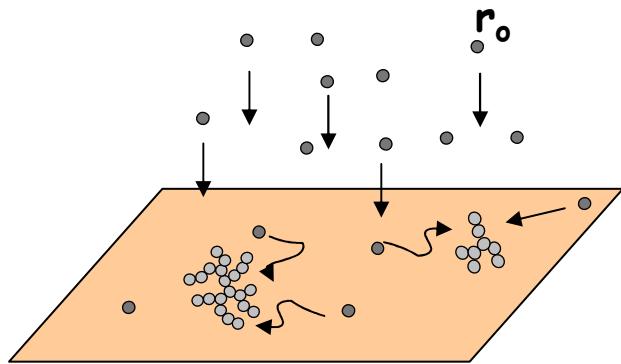
$$\tau = \frac{\Delta t_{\text{col}}}{t_s(r_0, r_c)} \cong 1$$

Situation intermédiaire



structures métastables

Illustration: croissance sur surface par dépôt d'agrégats calibrés



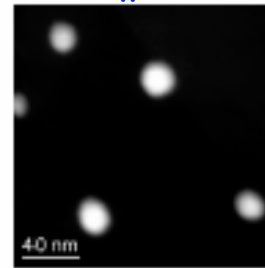
ici Δt_{col} fixé et $t_s = t_s(r_o, r) \propto A r^2 r_o^2$

$$\tau = \frac{\Delta t_{col}}{t_s(r_o, R = r_c)} = 1 \Rightarrow r_c \cong \frac{1}{r_o} \left(\frac{\Delta t_{col}}{A} \right)^{1/2}$$

P. Jensen, *Rev. Mod. Phys.* 71, 1695 (1999)

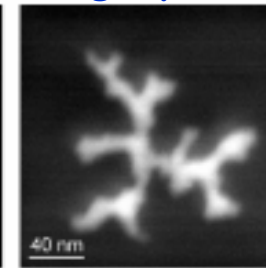
(Sb_n:antimoine/graphite)

$\langle n_o \rangle = 4$



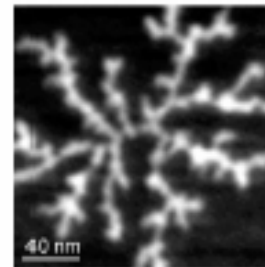
(a)

$\langle n_o \rangle = 90$



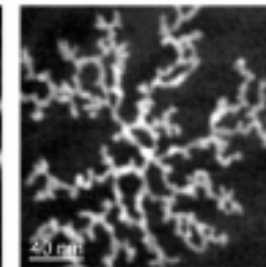
(b)

$\langle n_o \rangle = 150$



(c)

$\langle n_o \rangle = 500$



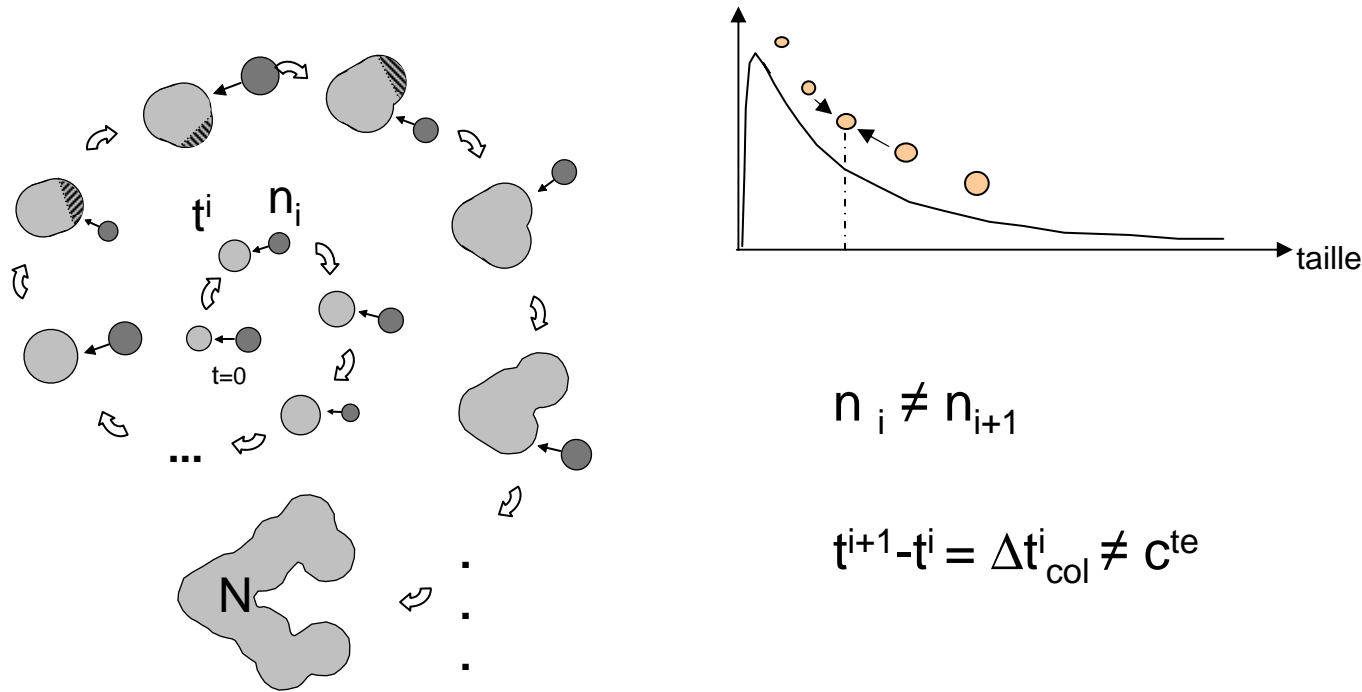
(d)

$r_o (\langle n_o \rangle) \uparrow$
 $\Rightarrow r_c \downarrow$

Fig. 3. STM images of antimony islands grown on graphite surfaces for different sizes of the incident clusters: (a) $\langle n_o \rangle = 4$, (b) $\langle n_o \rangle = 90$, (c) $\langle n_o \rangle = 150$, and (d) $\langle n_o \rangle = 500$.

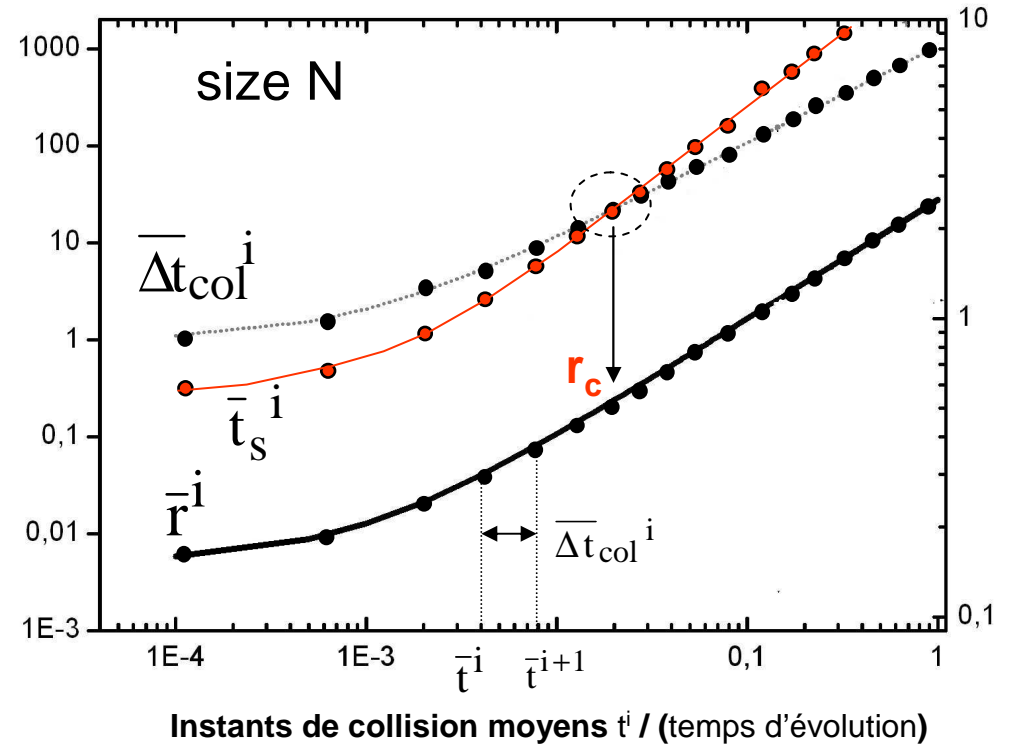
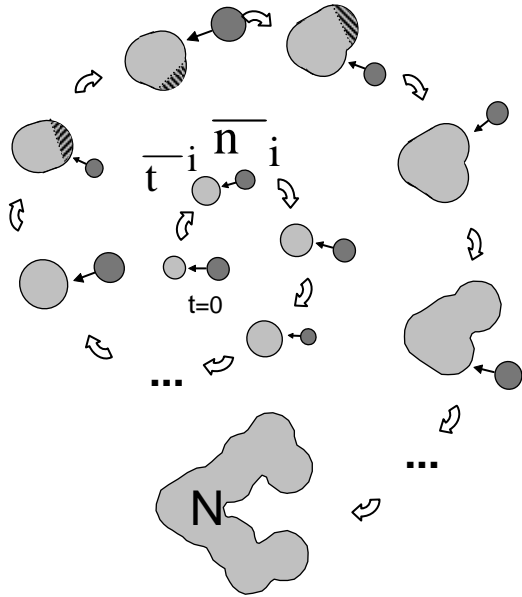
Ramification en phase gazeuse: situation plus complexe

1 particule de taille N est formée par l'attachement successif (instants t^i) de particules de taille n_i autour d'un germe initial

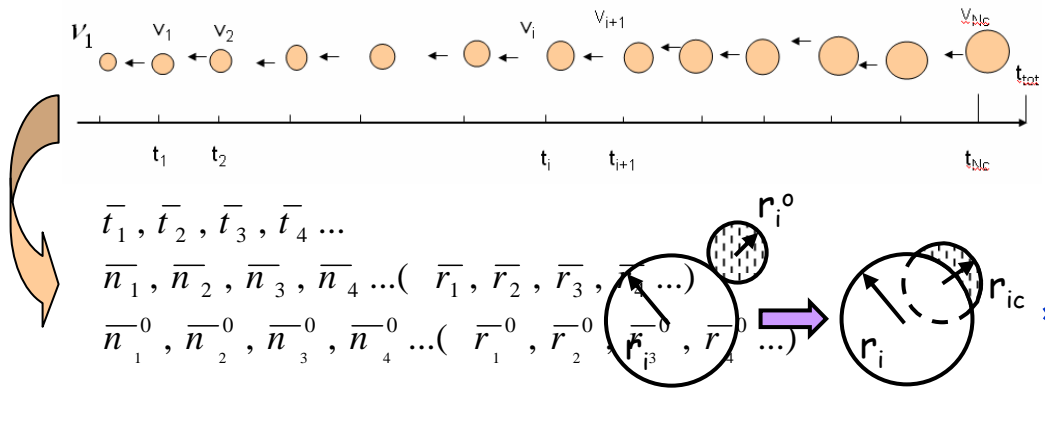


$$\tau = \frac{\Delta t_{col}^i}{t_s(r_i, R = r_c)} = 1 \Rightarrow r_c \text{ fonction de } i$$

Ramification en phase gazeuse: approche qualitative



$$\frac{dX_N(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{n_i+n_j=N} k_{n_i n_j} X_{n_i}(t) X_{n_j}(t) - X_N(t) \sum_{n_i \geq 1} k_{n_i N} X_{n_i}(t)$$



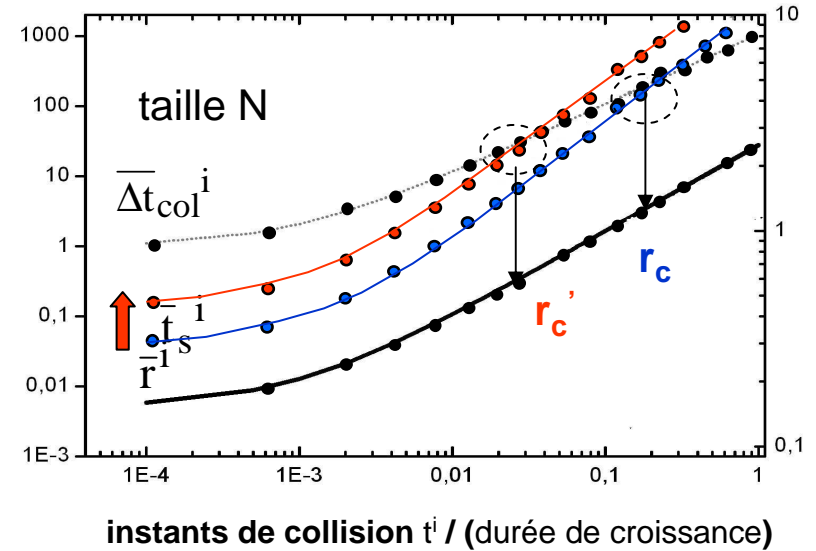
$$\bar{t}_s(\bar{r}_i, \bar{r}_i^0) = A(T)(\bar{r}_i \bar{r}_i^0)^2$$

$$t_s \cong A(T) r^2 r_o^2 \quad (r \geq r_o)$$

$$A(T) \propto \frac{T}{\gamma(T) D_s(T)} \quad A(T) \uparrow$$

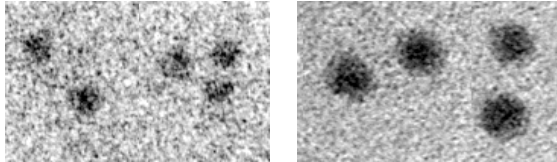
$$D_s(T) = D_o \exp(-E_d/kT) \quad (\text{coefficient de diffusion de surface})$$

$$A(T) \propto \exp(E_a / kT)$$



propriétés thermodynamiques: $E_{l/atome}, T_f \dots$ \nearrow alors E_a et $A(T)$ \nearrow

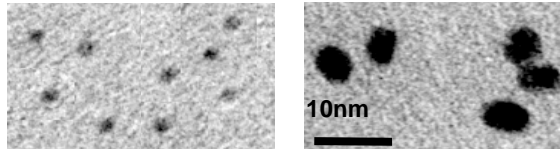
Indium



$T_f(\text{bulk}) = 430^\circ\text{K}$

$d_c \gg$ tailles produites
(grosses particules toujours sphériques)

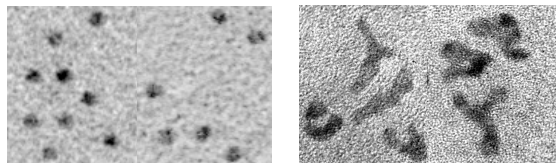
Or



$T_f(\text{bulk}) = 791^\circ\text{K}$

$d_c \cong 4 \text{ nm}$
(plus grosses particules allongées)

Platine



$T_f(\text{bulk}) = 2045^\circ\text{K}$

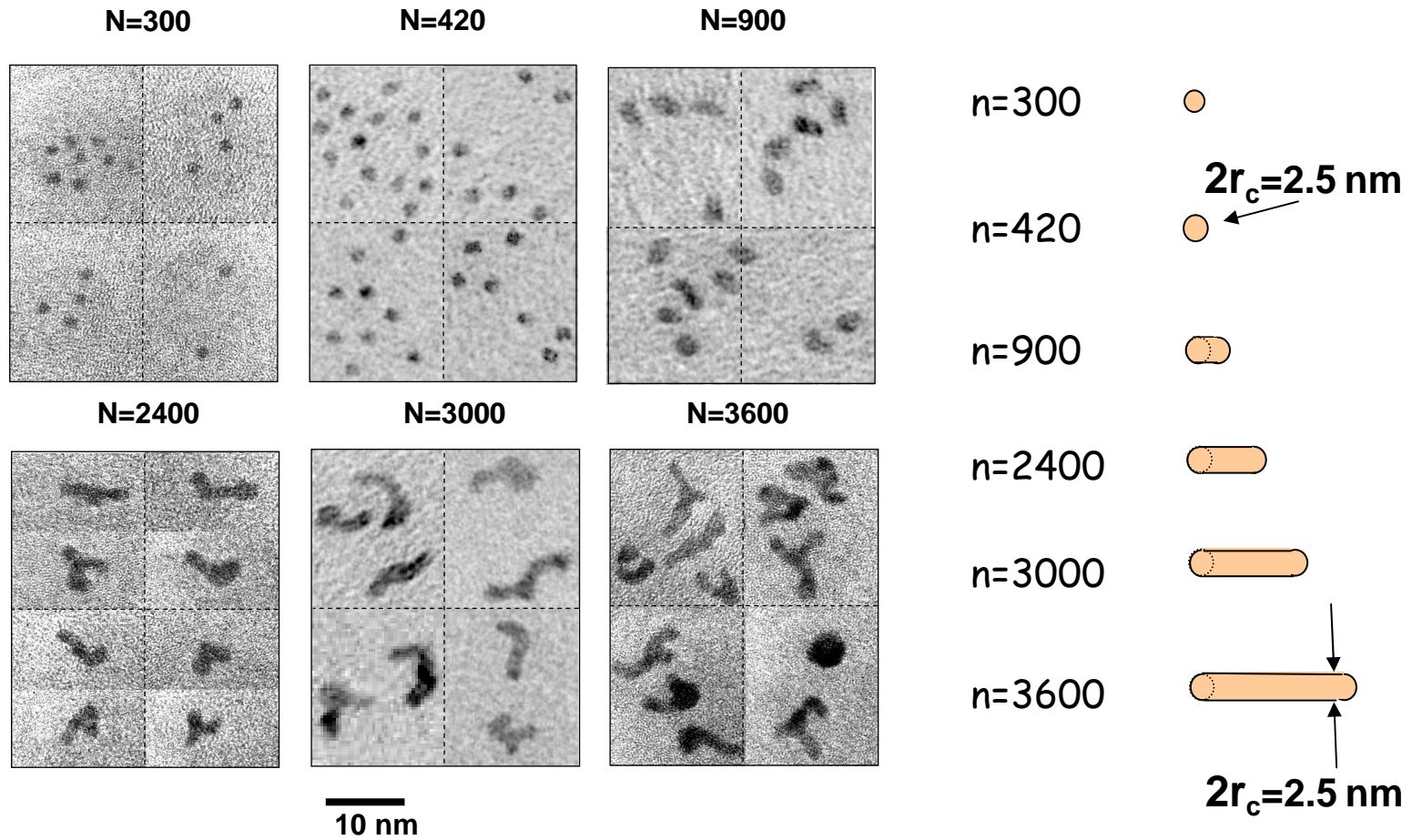
$d_c \cong 2.5 \text{ nm}$
(grosses particules très ramifiées)

Taille \rightarrow

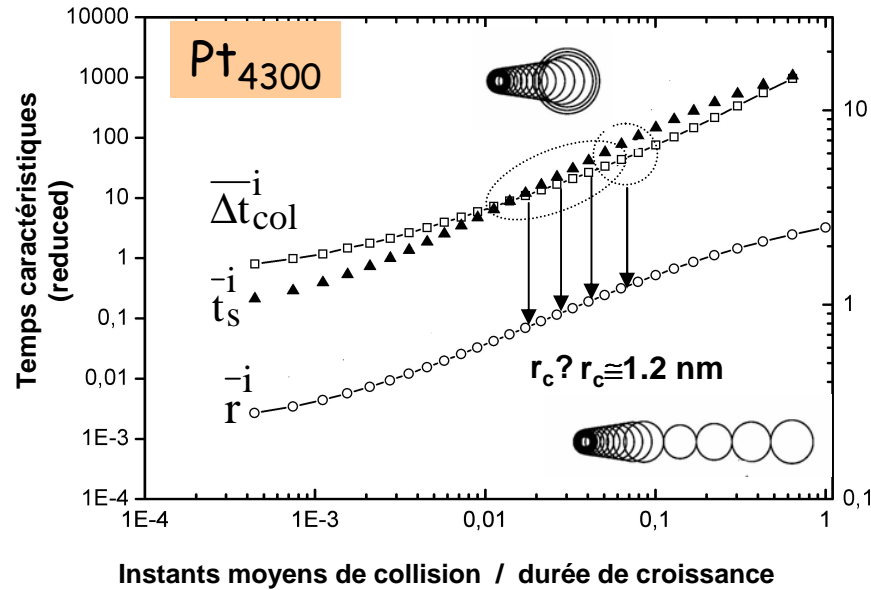
$d_c = 2r_c$ diminue

Ramification en phase gazeuse: cas du platine

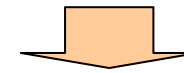
R. Alayan et al. Phys. Rev. B [73](#) 125444 (2006)



Ramification en phase gazeuse: cas du platine



$$A(T) \propto \exp(E_a / kT) \propto cte$$



$$A(T) \propto \exp(E_a(\text{taille}) / kT)$$

*singularité vers $r=1.2 \text{ nm}$
(brusque augmentation de E_a dans
la séquence de croissance)*

Agrégats « liquides »

Agrégats « solides »

Facettes cristallines

$$\overline{E}_a^{liq.} < \overline{E}_a^{sol.}$$

N. Combe et al. Phys. Rev. Lett. **85** 110 (2000)
L.J. Lewis et al. Phys. Rev. Lett. **56** 2249 (1997)

transition liquide-solide
vers $r=1$ à 1.5 nm ?



CONCLUSIONS

1. Sources d'agrégats « nanométriques »: analogie avec la synthèse de gros aérosols
 - croissance par agglomération
 - objets ramifiés
2. Mécanismes très généraux (croissance de NPs sur des surfaces)
 - compétition entre croissance et relaxation (structures métastables)
 - importance des propriétés thermodynamiques des éléments
3. Facteur important pour les aspects technologiques (« synthèse de matériaux nanostructurés par organisation d'agrégats préformés »)
4. Nucléation?
 - difficile
 - nucléation hétérogène sûrement très importante

Remerciements:

* *équipe Agrégats et Nanostructures du LASIM*

* *Plateforme Lyonnaise de Recherche sur les Agrégats (LASIM, LMPCN, IRELYON)*