

Formation de précipités d'argent après recuit à l'air de films minces à base d'oxydes

J.F. Pierson, C. Petitjean, C. Clément-Gendarme, D. Horwat

Institut Jean Lamour – Ecole des Mines – Nancy – France

jean-francois.pierson@mines.inpl-nancy.fr

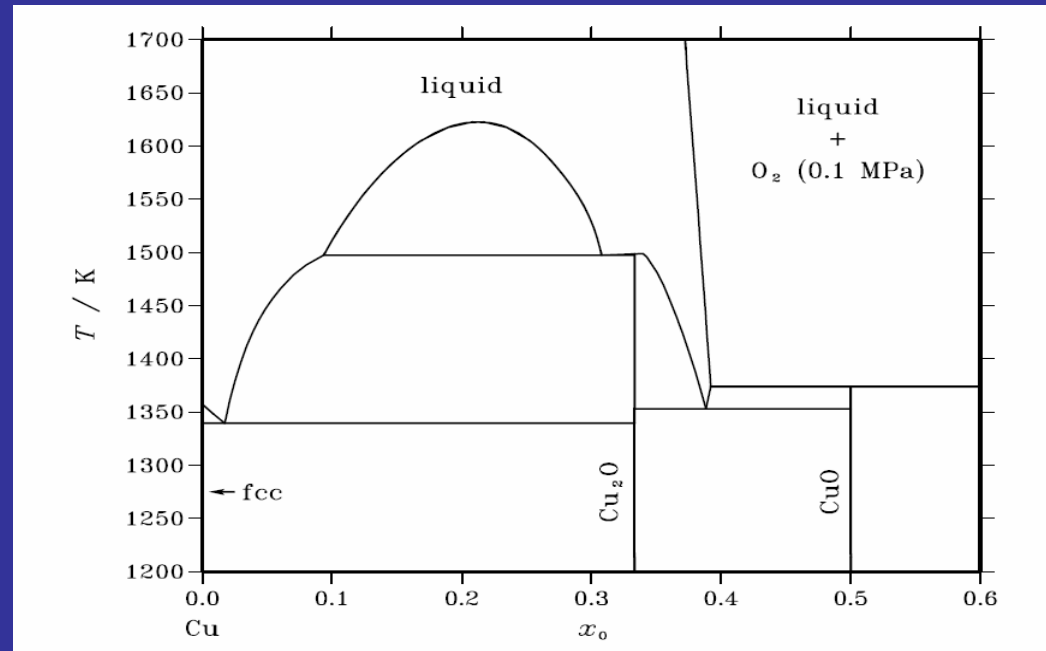


Jussieu
24/25 juin 2009

Plan

1. Contexte de l'étude
2. Elaboration des revêtements
3. Films d'Ag-Cu-O
4. Films d'Ag-Cu-Mn-O
5. Conclusions

1. Contexte



Système Cu/O
2 phases stables :

- Cu_2O
- CuO

Existe aussi une phase
métastable :

Cu_4O_3 (paramelaconite)



Paramélaconite a été découverte en 1870 dans une mine de l'Arizona

Moins de 10 spécimens connus à travers le monde

$I4_1/amd$ avec $a = 0.5837$ nm and $c = 0.9932$ nm

Deux états de valence du cuivre: Cu(+I) and Cu(+II)

Jusqu'à présent aucune synthèse de paramélaconite à l'état massif

↪ élaboration en films minces (pulvérisation, PLD...) [1, 2]

[1] Pierson et al. Appl. Surf. Sci. 2003

[2] Pierson et al. Plasma Proc. Polym.. 2009

$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ même structure que Cu_4O_3 . Découvert en 1999 [3]

$\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ formé en 2006 [4]

Possibilité d'élaborer ces matériaux en couches minces ?

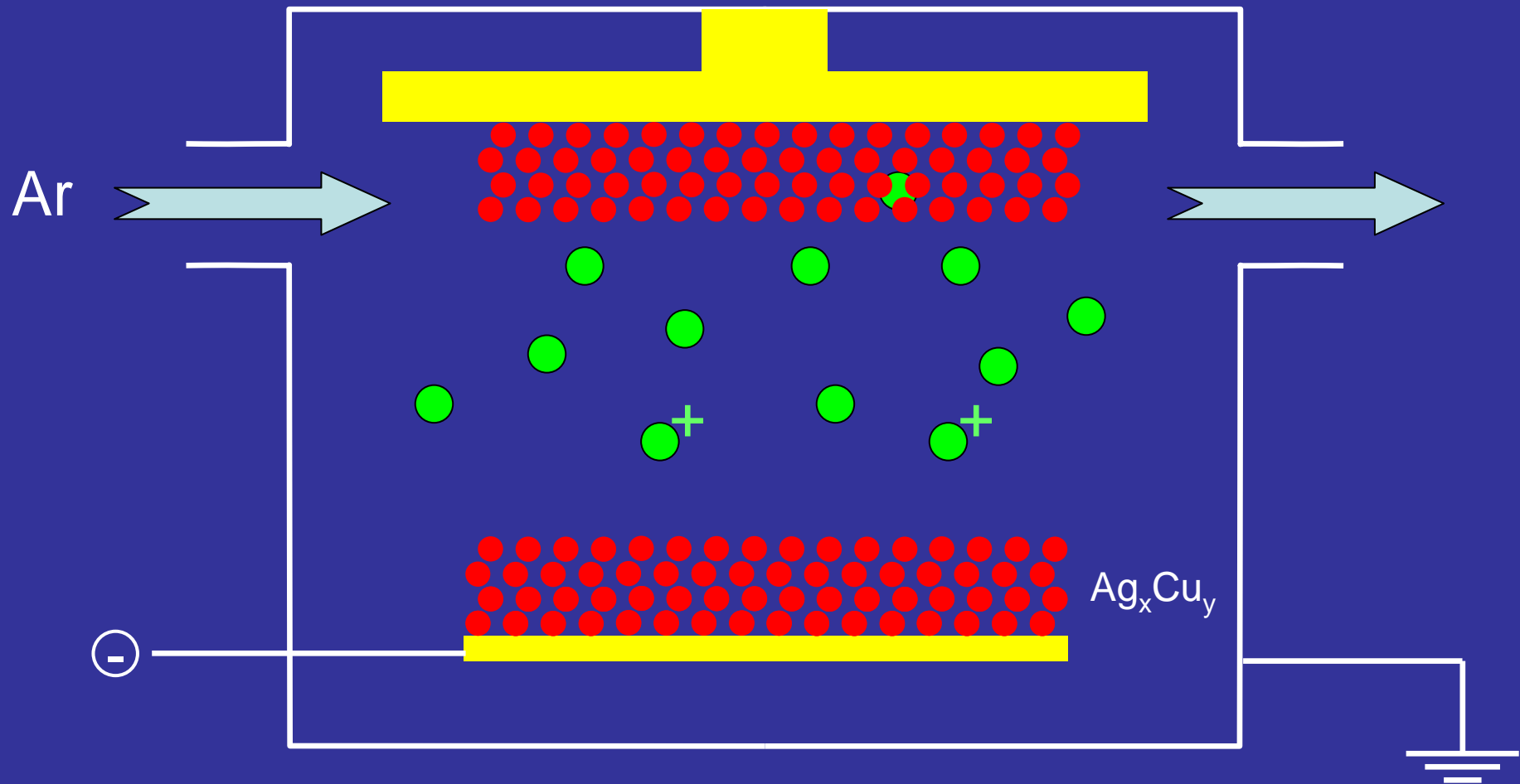
Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

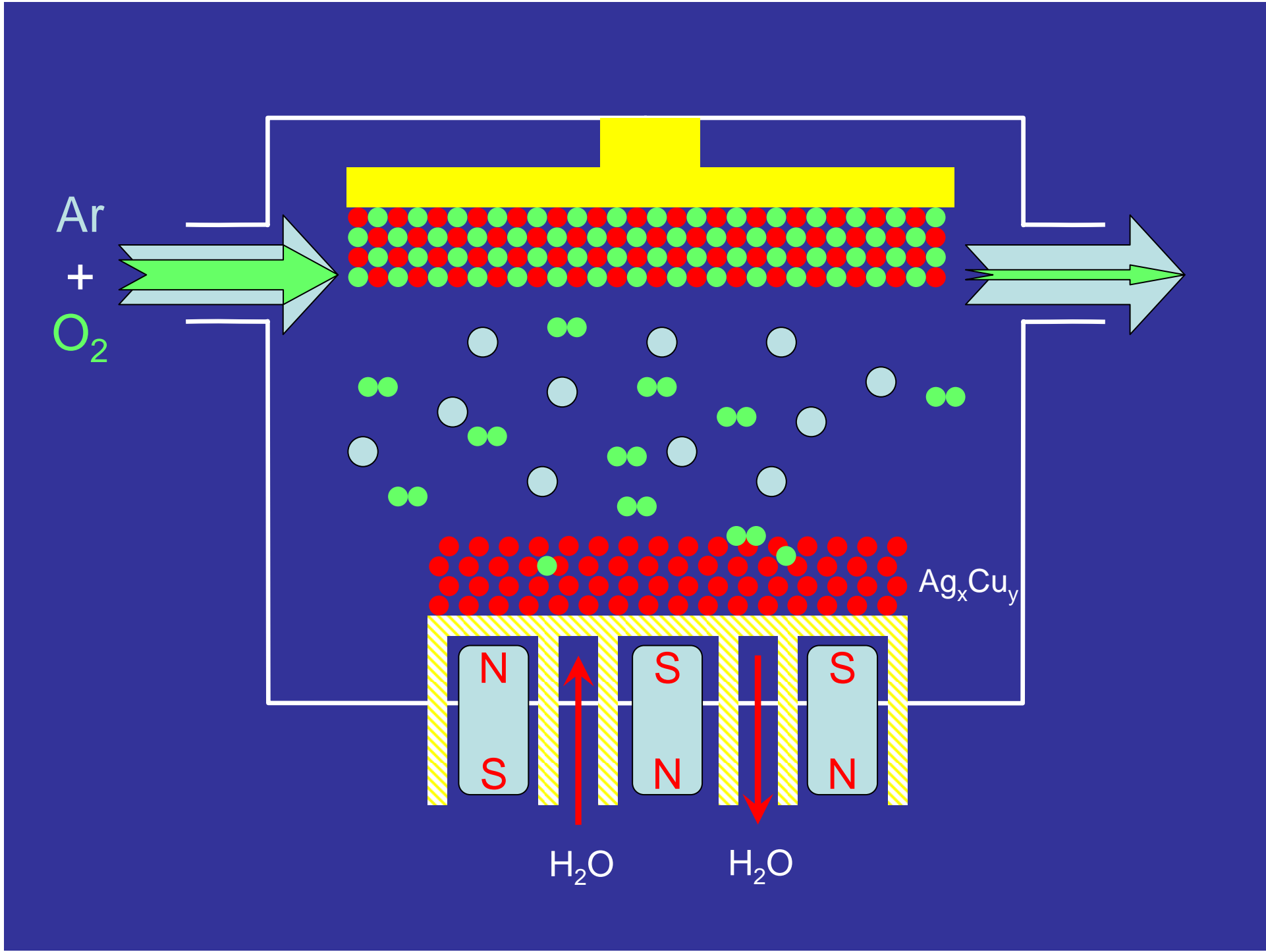
↳ Films amorphes \Rightarrow recuit dans l'air \Rightarrow formation de précipités d'argent

[3] Gomez-Romero et al. Angew. Chem. Int. Edn. 1999

[4] Munoz-Rojas et al. J. Solid State Chem. 2006

2. Elaboration des revêtements





Films d'Ag-Cu-O

1 cible de $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$

Atmosphère Ar- O_2

Débit d' O_2 variable

Température ambiante

Films d'Ag-Cu-Mn-O

1 cible de $\text{Ag}_{67}\text{Cu}_{33}$

1 cible de Mn

Atmosphère Ar- O_2

Intensité Mn variable

Température ambiante

Caractérisation des revêtements

Diffraction des rayons X

RBS

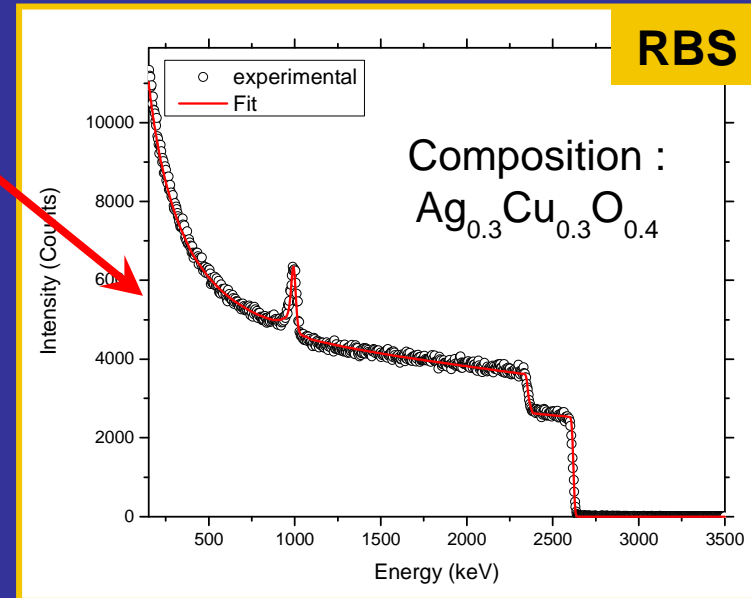
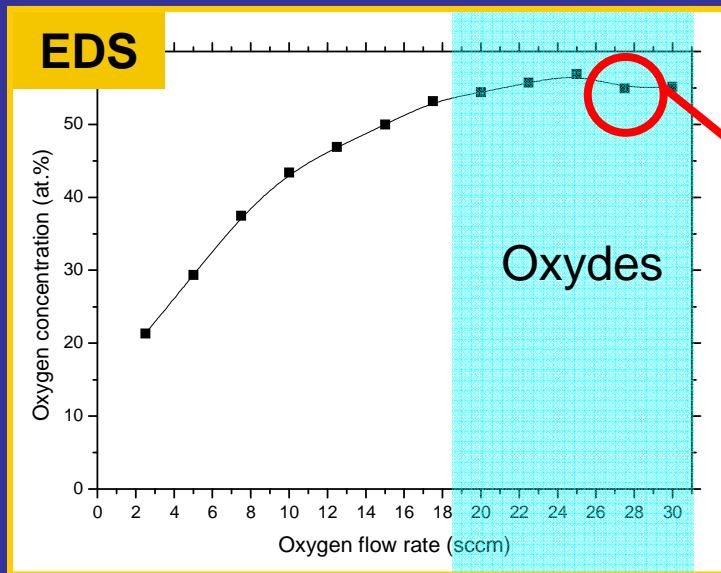
Microsonde de Castaing

MEB + EDS

Spectrométrie UV-visible

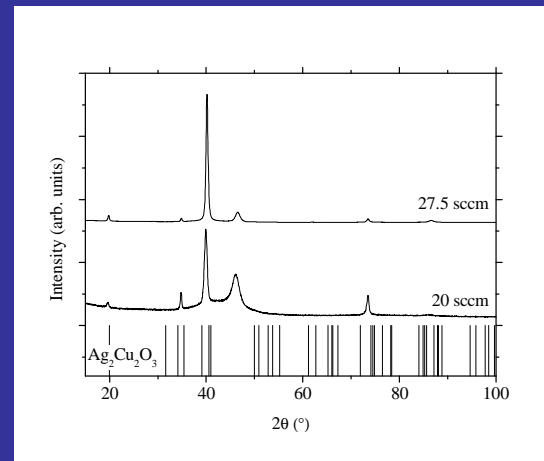
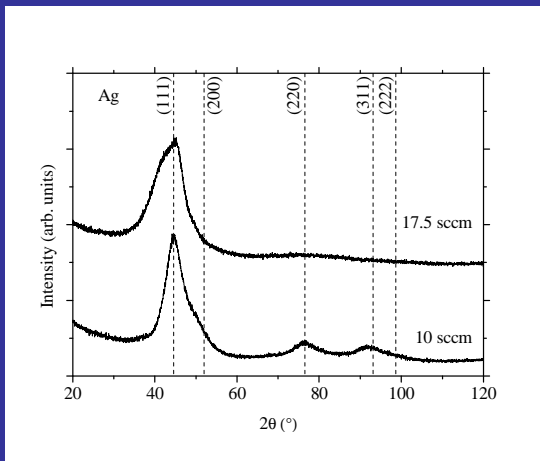
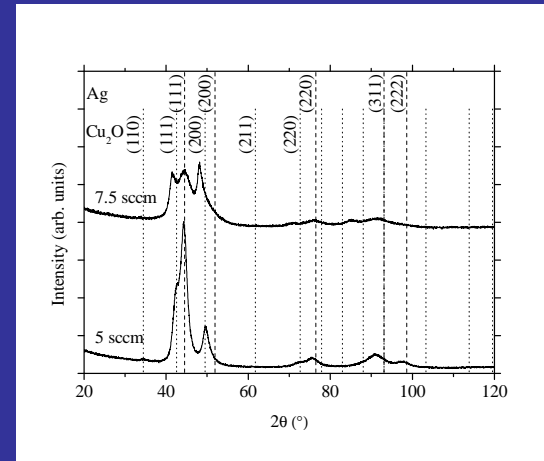
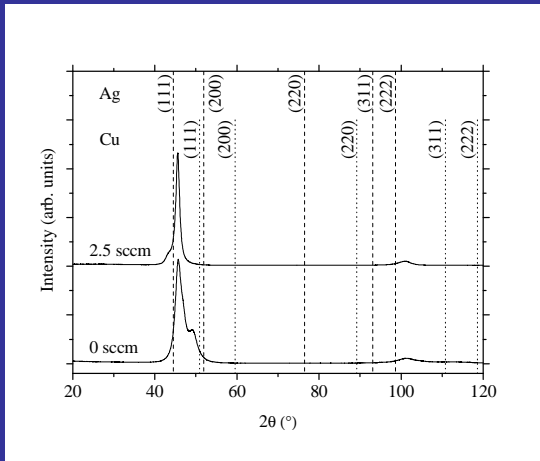
Méthode des 4 pointes

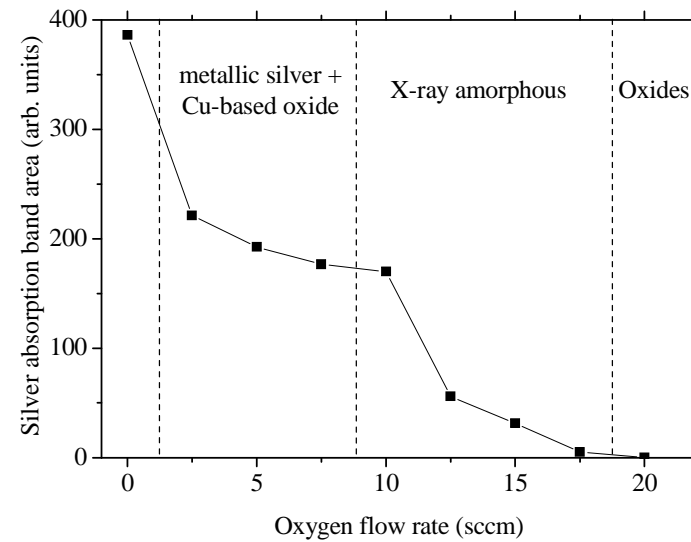
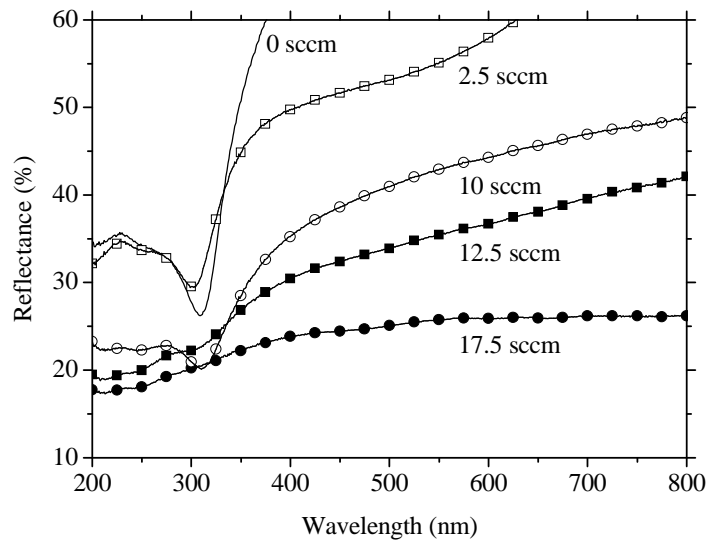
3. Films d'Ag-Cu-O



A 27,5 sccm d'O₂ :
EDS ⇒ 55 at. % O
RBS ⇒ 40 at. % O
EPMA ⇒ 42 at. % O

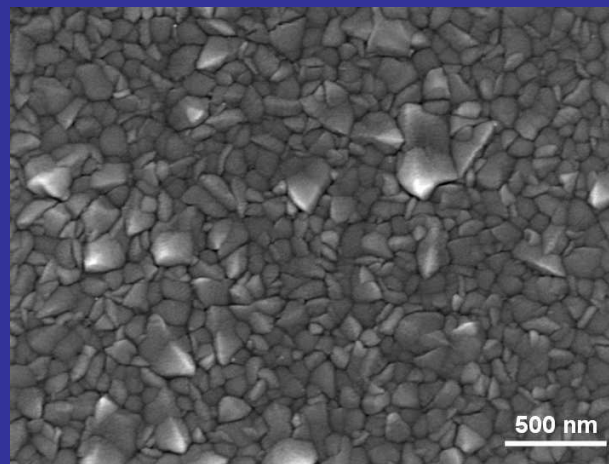
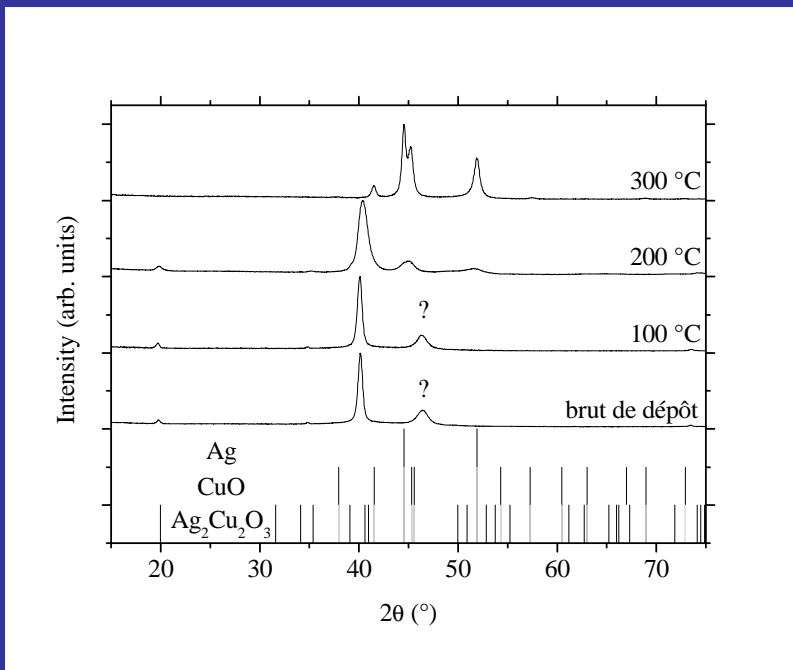
Surestimation d'O par EDS



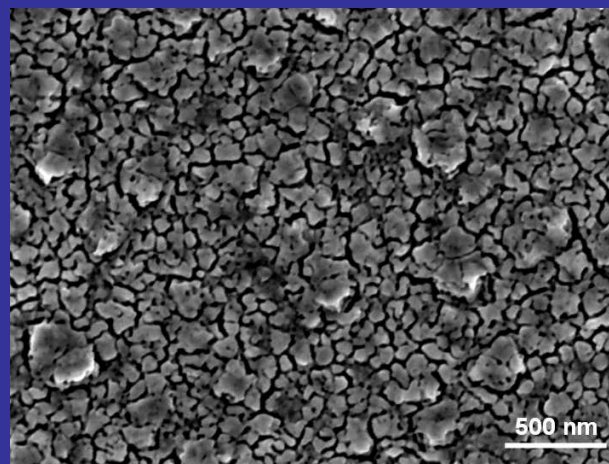


La phase d'argent est mise en évidence par spectrophotométrie

Recuits de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$



100 °C



300 °C



V_m
(cm^3/mol)

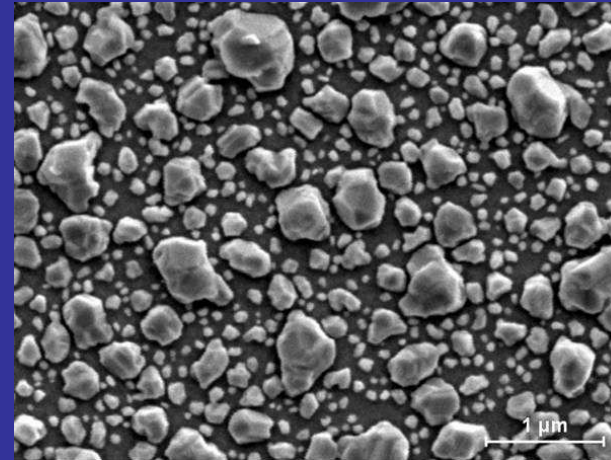
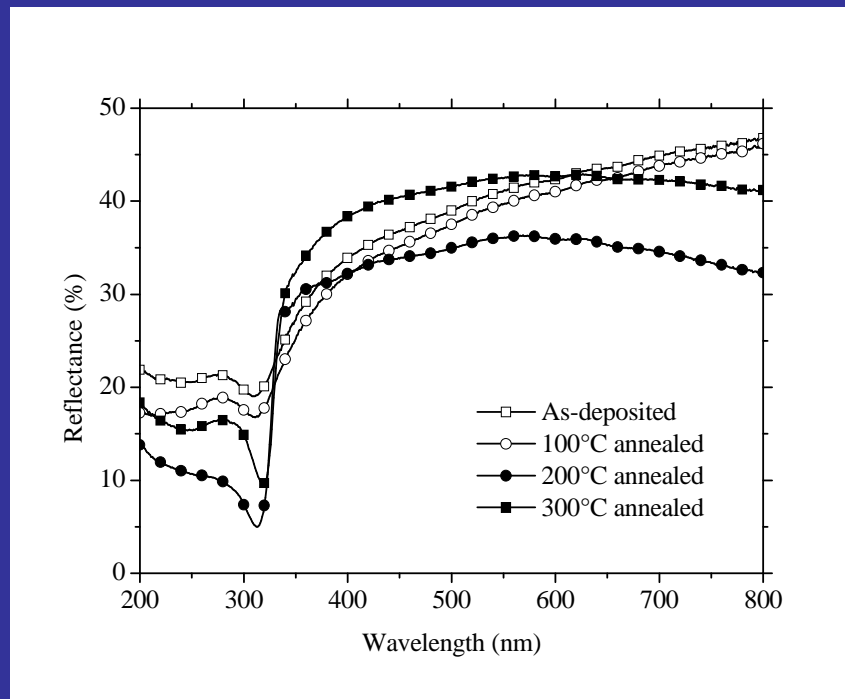
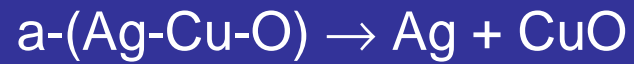
56,1

10,3

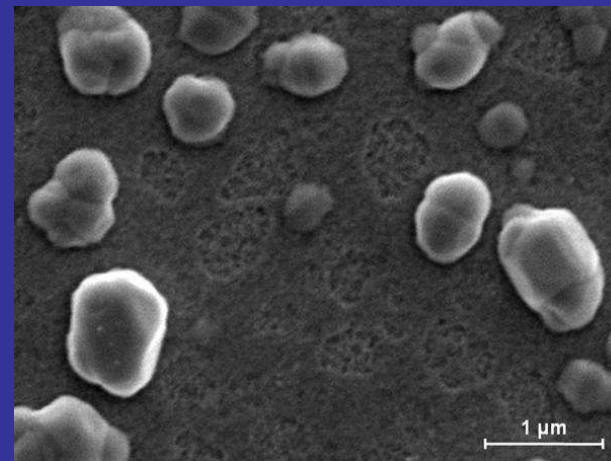
12,3

Fissuration

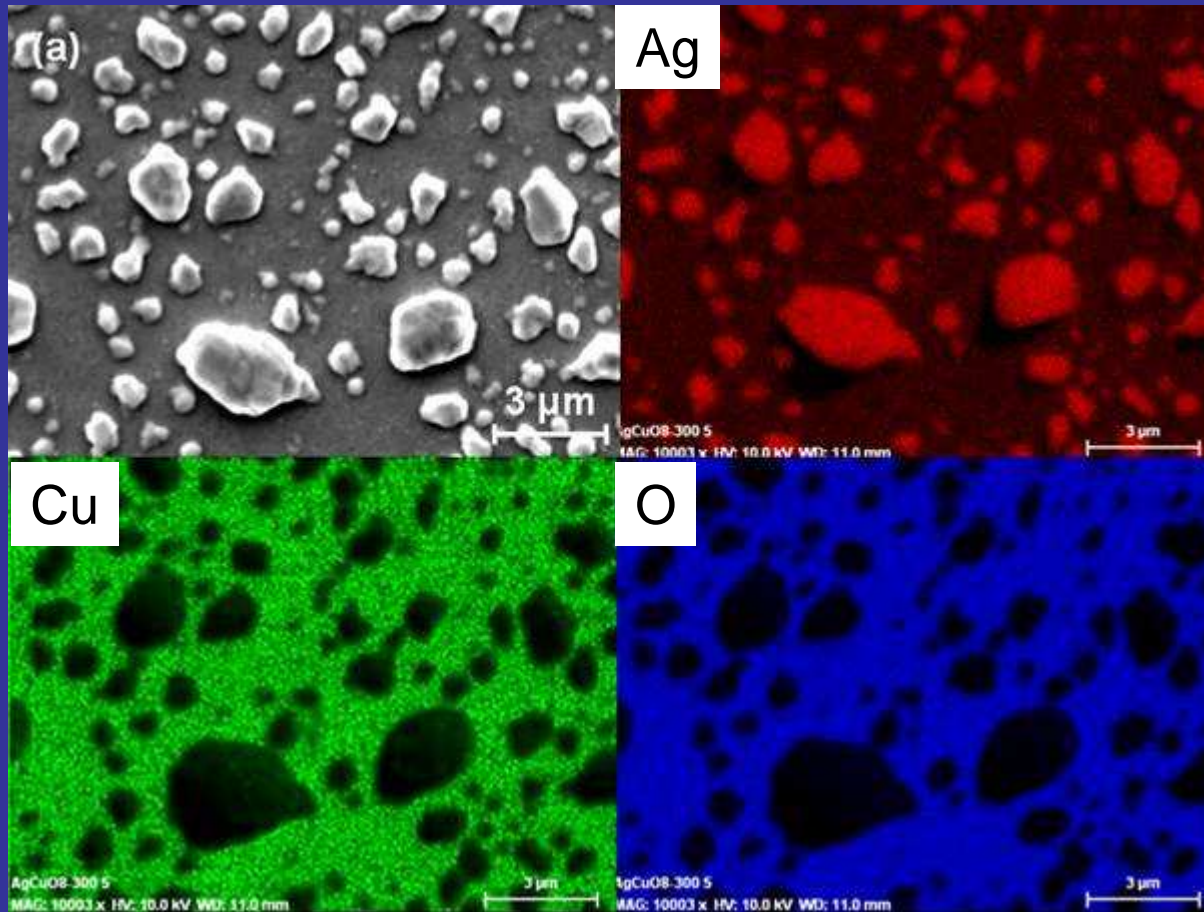
Recuits de Ag-Cu-O amorphes



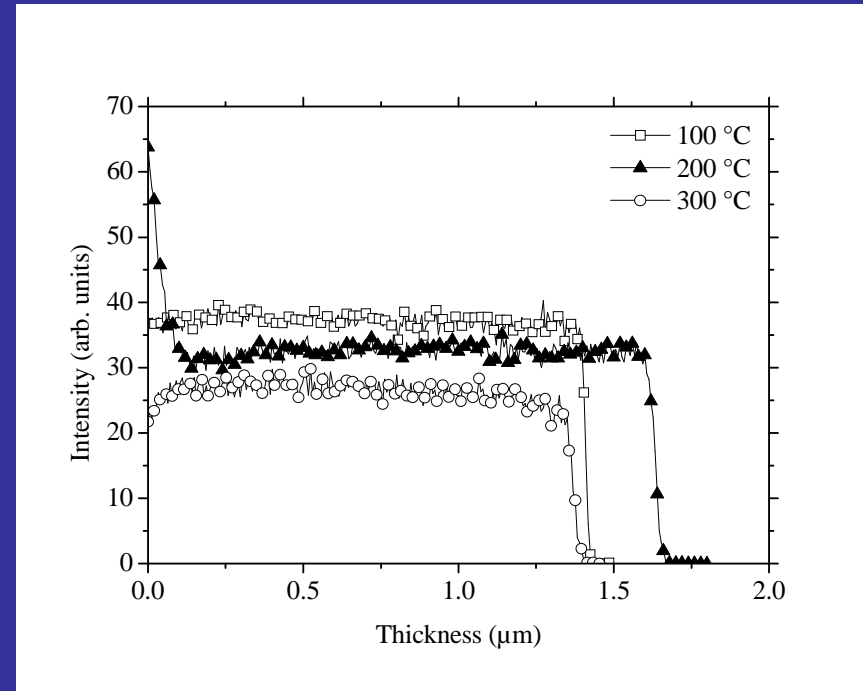
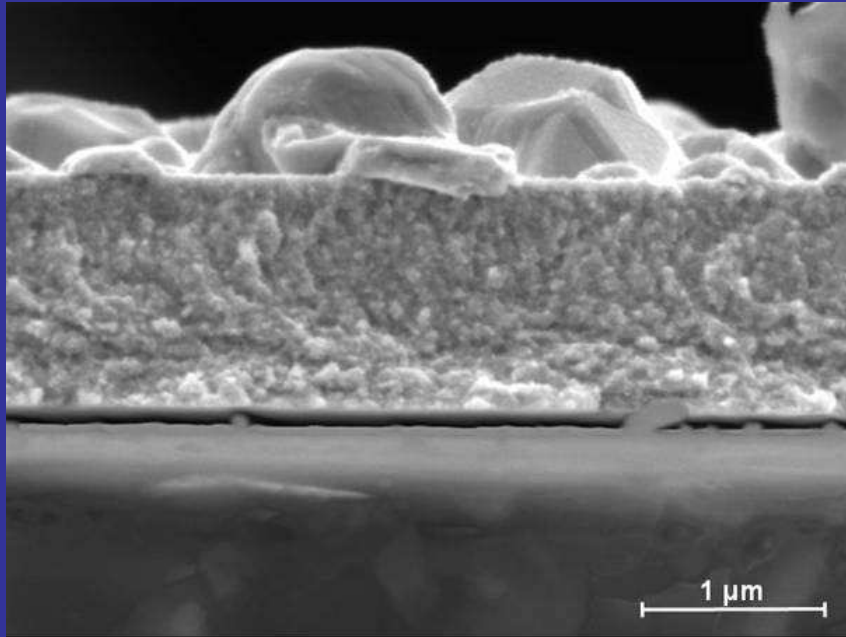
200 °C



300 °C



Précipités d'argent



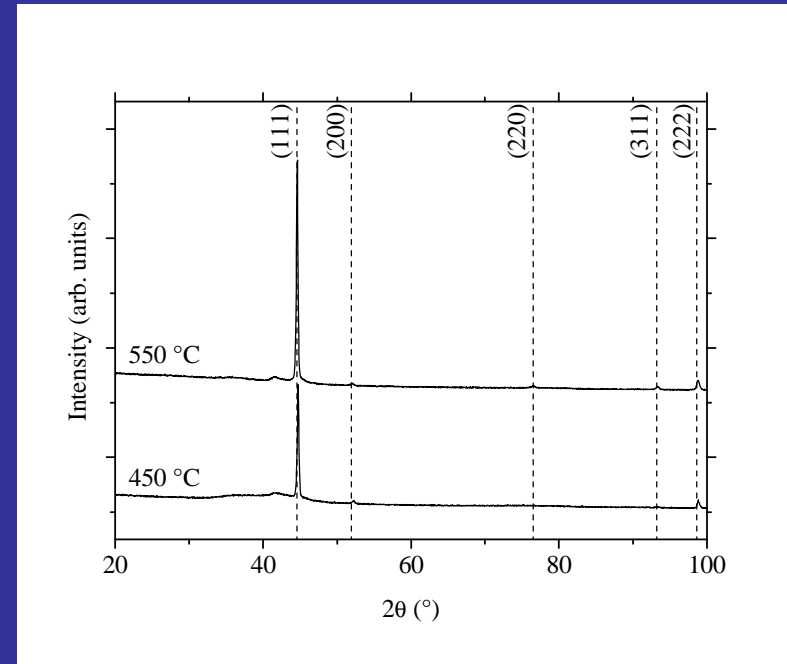
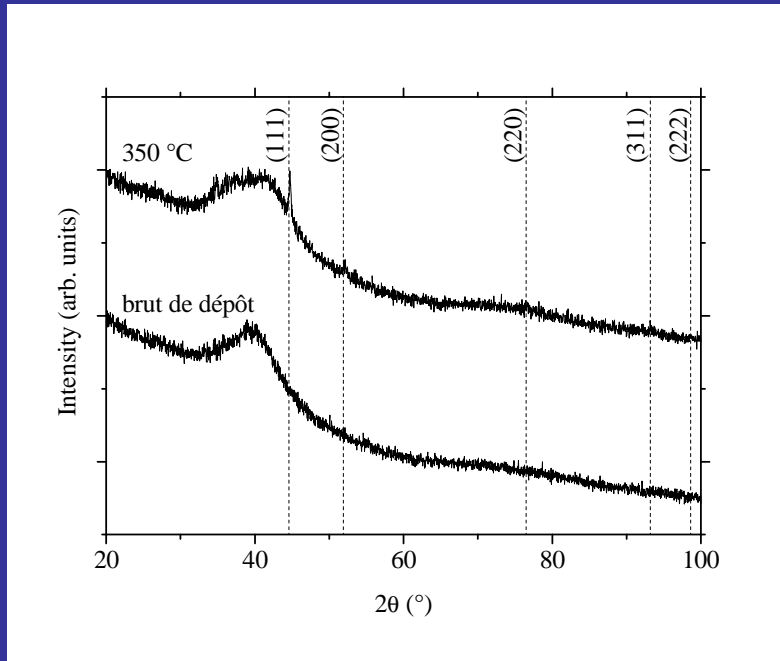
Précipités d'argent sur la surface du revêtement

Pas de profil de diffusion de l'argent dans le film

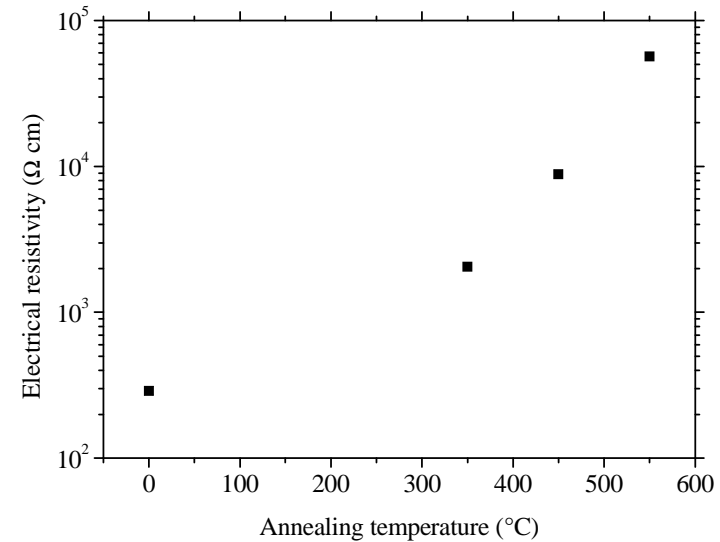
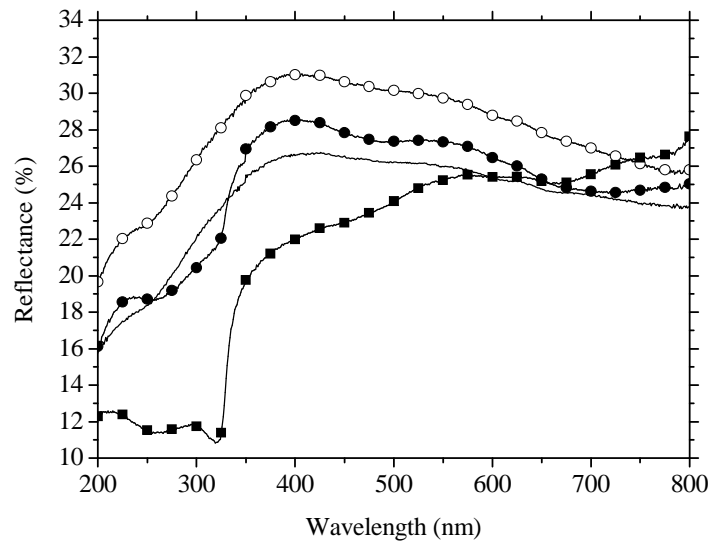
↳ Diminution de la teneur en argent sous la surface

4. Films d'Ag-Cu-Mn-O

Ag/(Cu+Mn) = 2



Bruts de dépôt sont amorphes \Rightarrow recuits dans l'air \Rightarrow formation d'argent



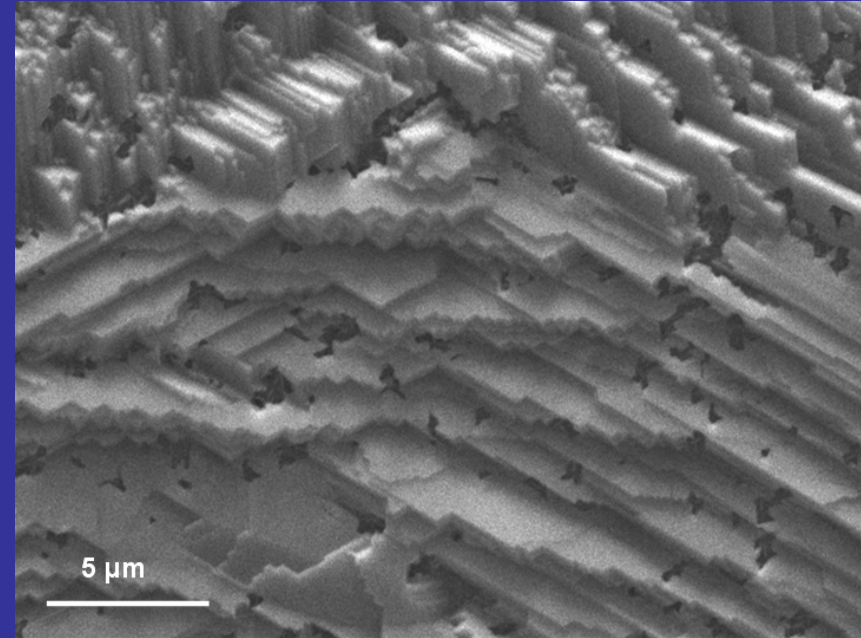
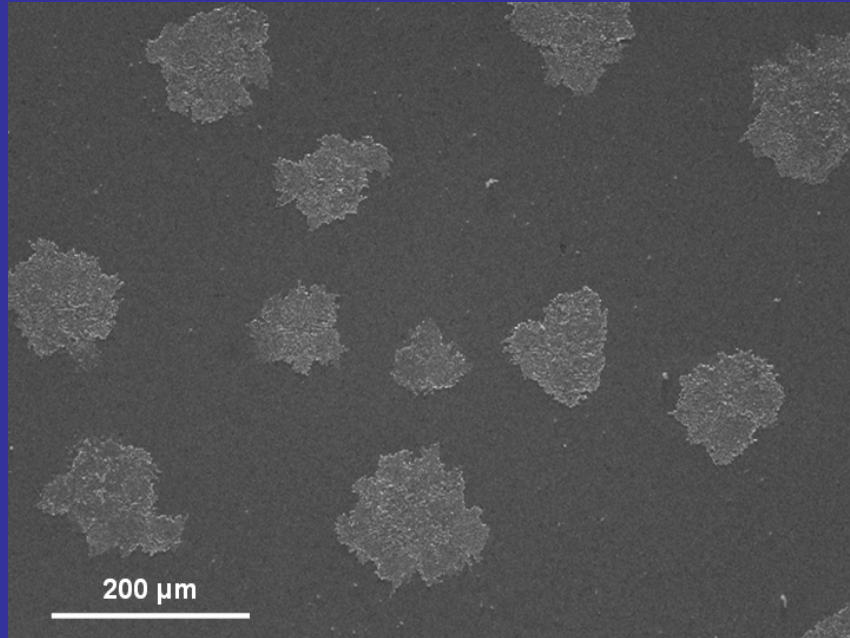
Argent présent en surface des revêtements

↘ Concentration en Ag dans le film
 Particules non percolantes



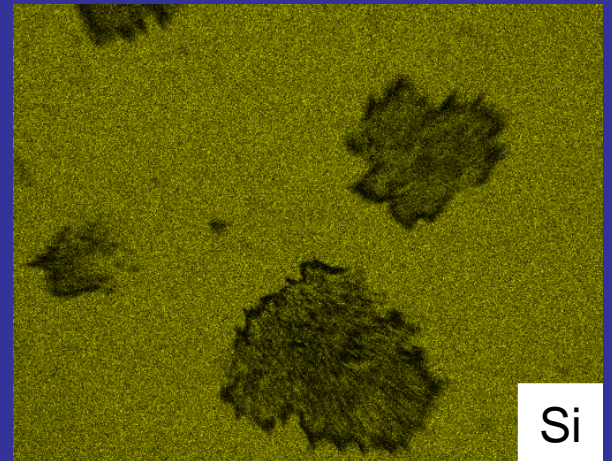
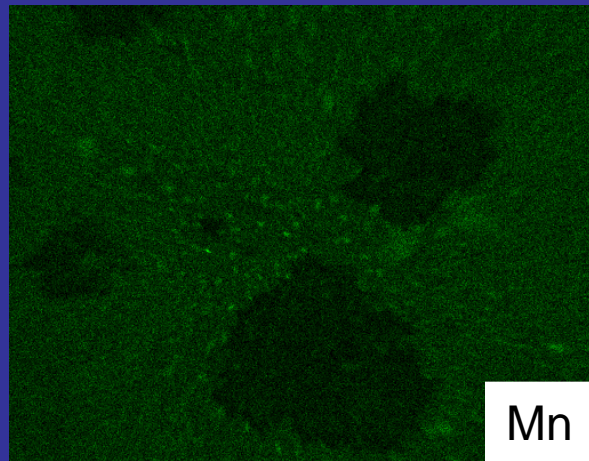
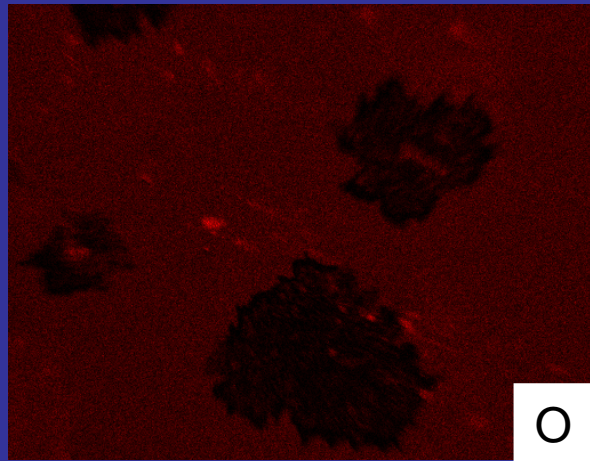
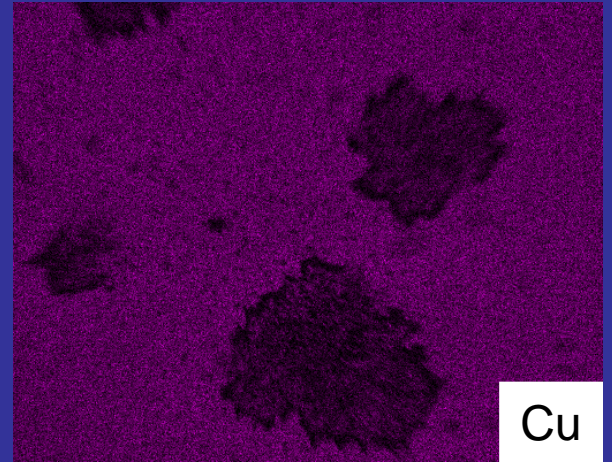
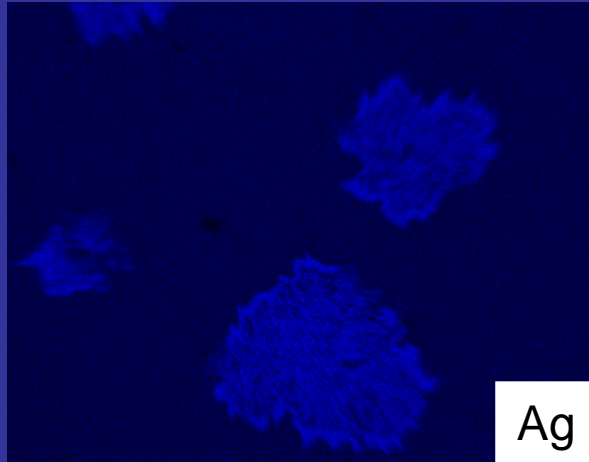
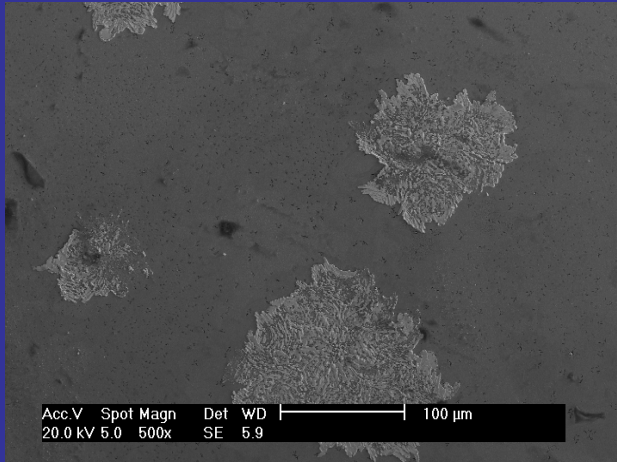
Resistivité électrique ↗

Recuit à 550 °C

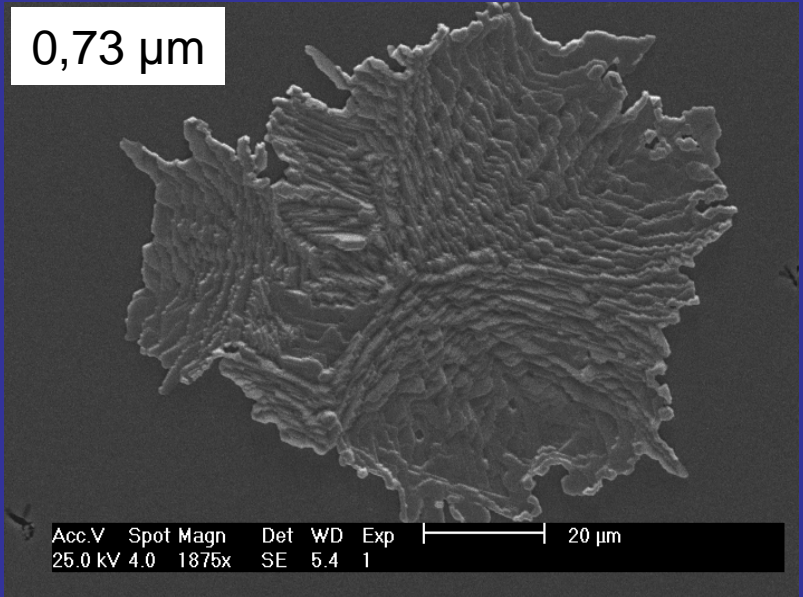


Taille et répartition des précipités influencées par :

- Température de recuit
- Temps de recuit



0,73 μm

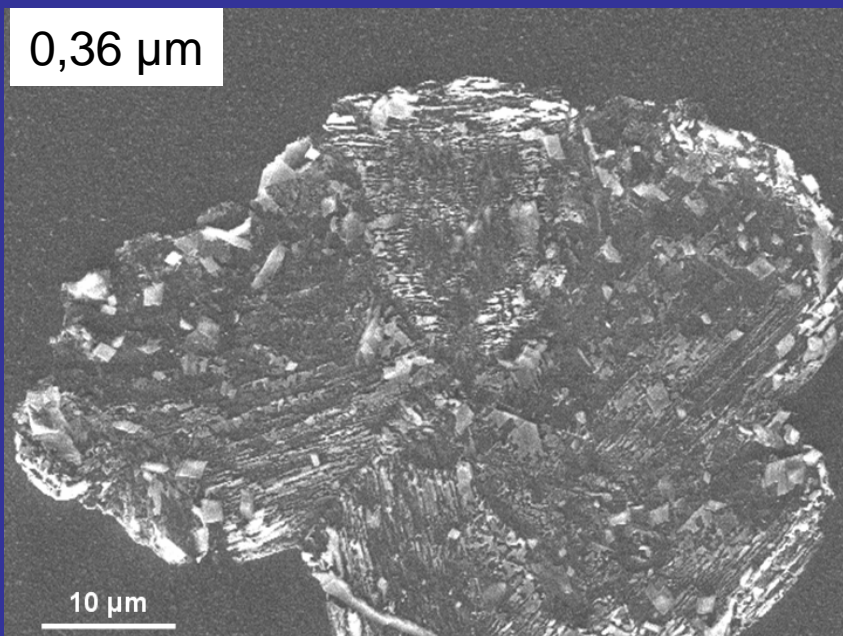


Effet de l'épaisseur du film

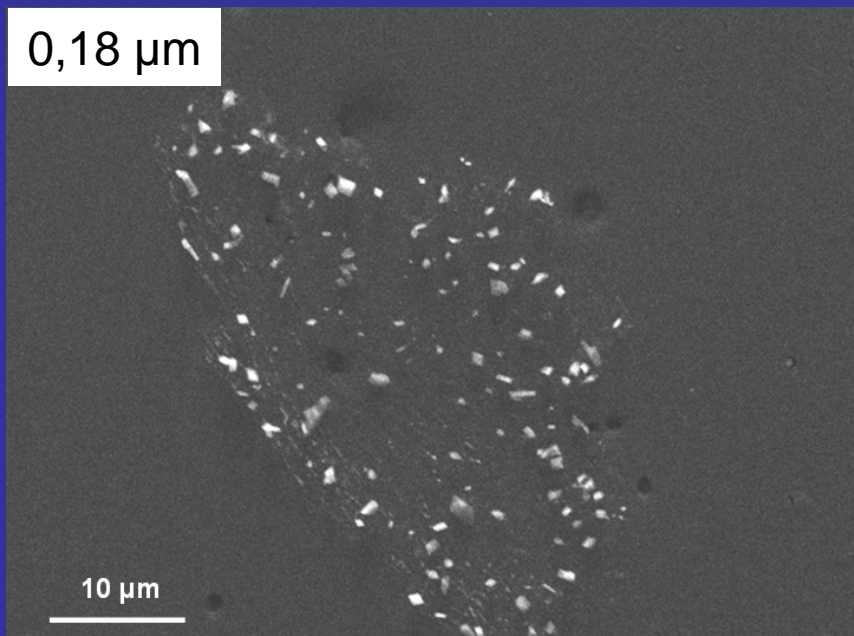
Précipités polycristallins

Croissance en surface du film

0,36 μm



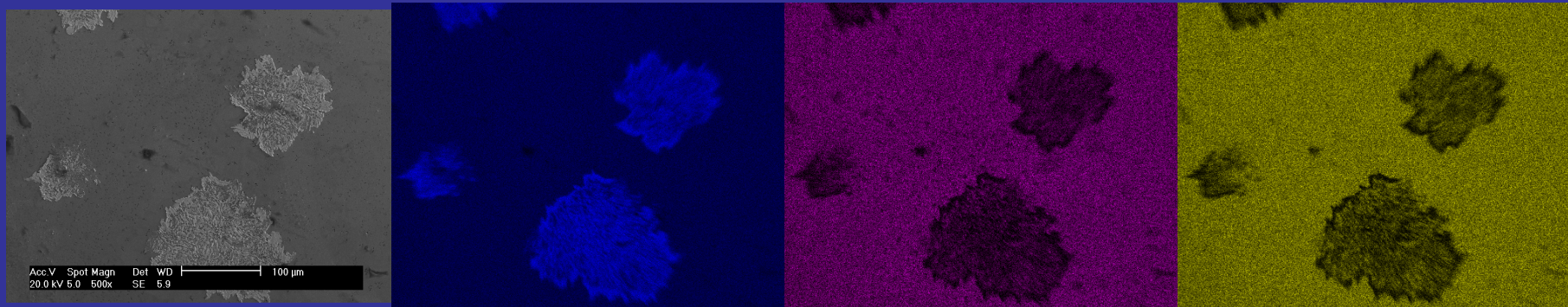
0,18 μm



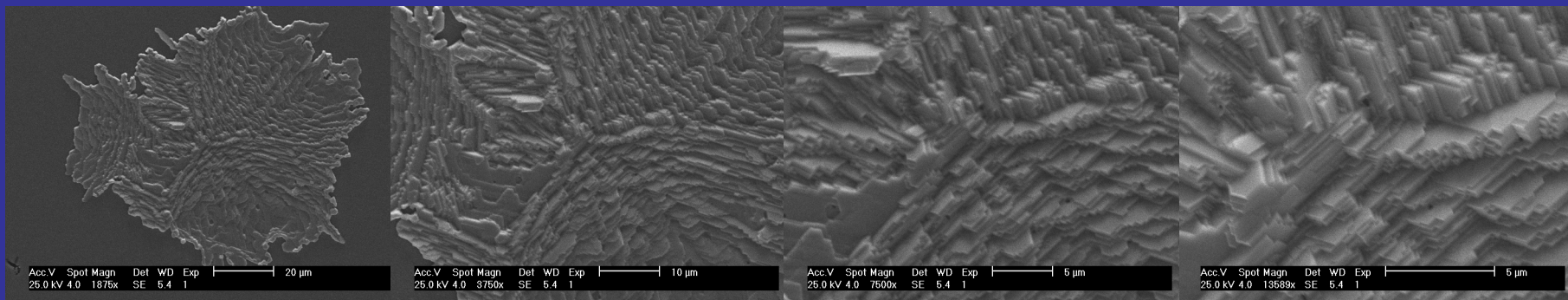
5. Conclusion

- Films d'Ag-Cu-O et Ag-Cu-Mn-O élaborés par pulvérisation réactive
- Formation de précipités d'argent après recuit des films amorphes
- L'ajout de Cu et/ou de Mn permet de moduler la température de formation d'Ag
- Possibilité d'avoir des précipités de taille et de surface spécifique variable

- Applications ? Catalyse ? Anti-bactérien
- Possibilité d'extension à d'autres métaux peu réactifs



Merci pour votre attention



Travaux financés par l'INPL et la Région Lorraine