



# Formation de nanocolonnes d'argent par exposition à un plasma d'air radio-fréquence

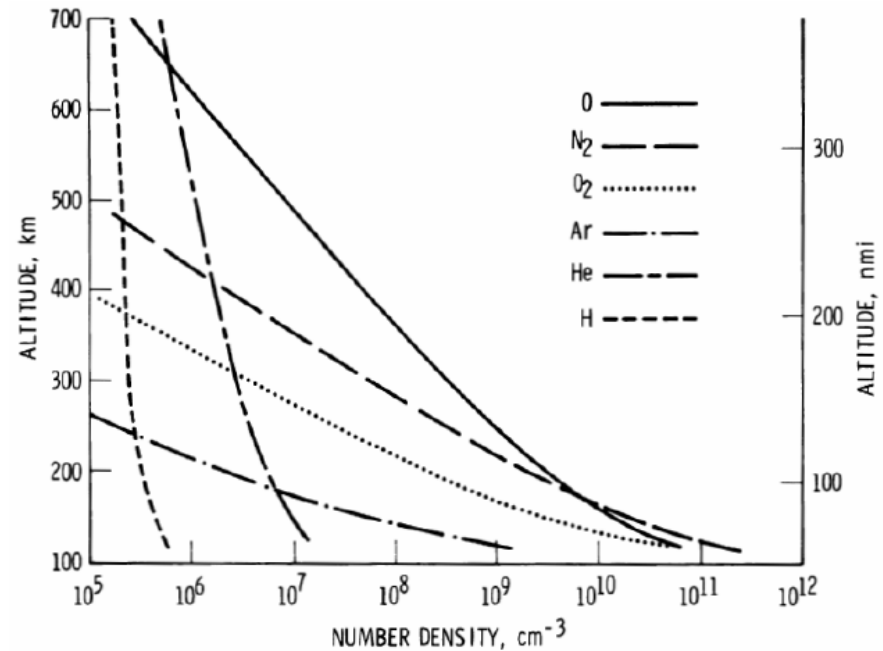
**A. A. EL MEL, N. STEPHANT, J. HAMON, D. THIRY, A. CHAUVIN, M. CHETTAB, E. GAUTRON, A. GRANIER, P. Y. TESSIER**

Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, CNRS, Nantes, France.

Réunion thématique du GN MEBA  
Pré et post-traitements pour applications pluridisciplinaires  
JOURNEES DE PRINTEMPS - NANTES 6-7 juin 2016  
à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de NANTES



# Introduction

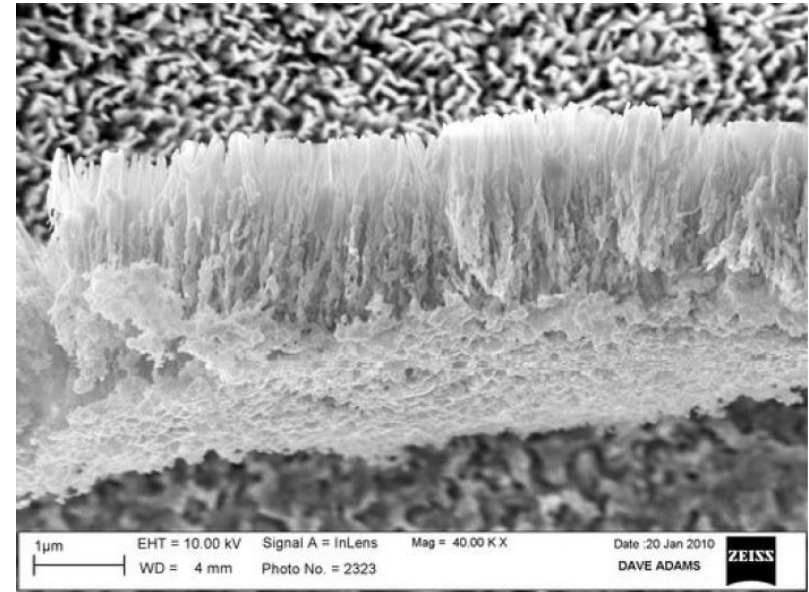
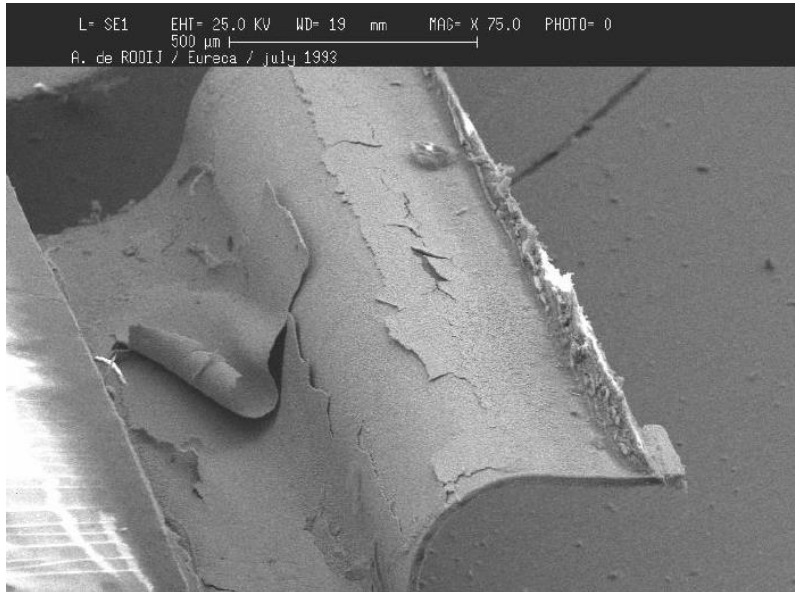


- **Densité d'oxygène atomique à la station spatiale internationale :  $10^7$  à  $10^8$  atomes/cm<sup>3</sup>.**
- **L'oxygène atomique est produit par photodissociation de l'oxygène moléculaire sous radiation solaire (UV).**

A. Dr Rooij, The oxidation of silver by atomic oxygen - (ESA-ESTEC). ESA Journal 1989, Vol. 13, p363

# Introduction

---



*Connecteur en argent (34 µm en épaisseur) récupéré d'Eureca*

*Eureca (European Retrievable Carrier) satellite ESA  
La récupération du satellite a permis d'étudier l'incidence de  
l'environnement spatial sur le satellite.*

# Introduction

---

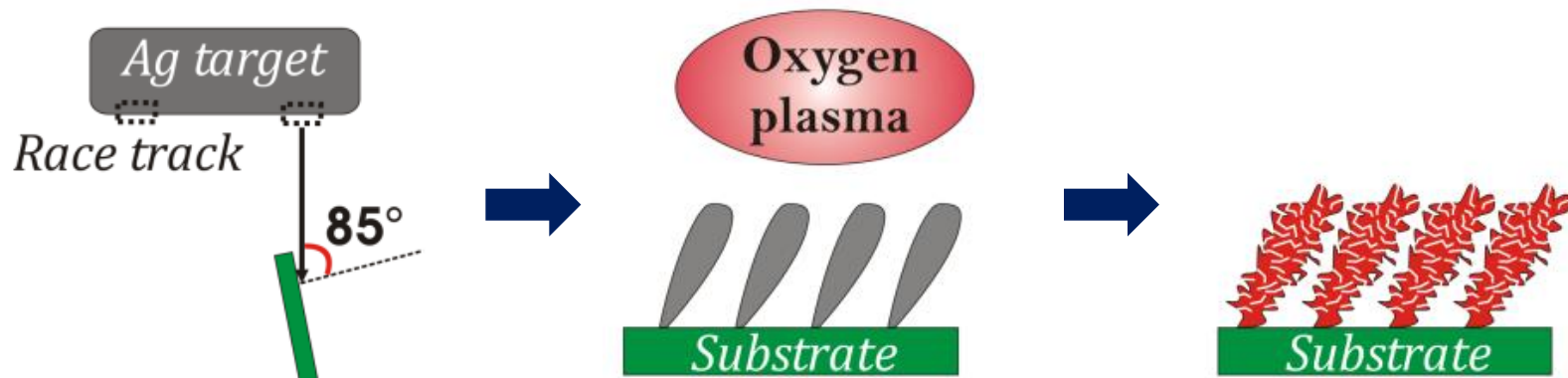
Mécanisme d'oxydation sous l'effet d'oxygène atomique : « Cracking-induced oxidation »

- oxydation non uniforme de l'argent
- formation de porosité
- diffusion de l'oxygène atomique dans les pores
- génération d'un stress mécanique élevé
- formation de microfissures, délamination
- propagation de l'oxydation dans l'argent fraîchement révélé

# Objectif

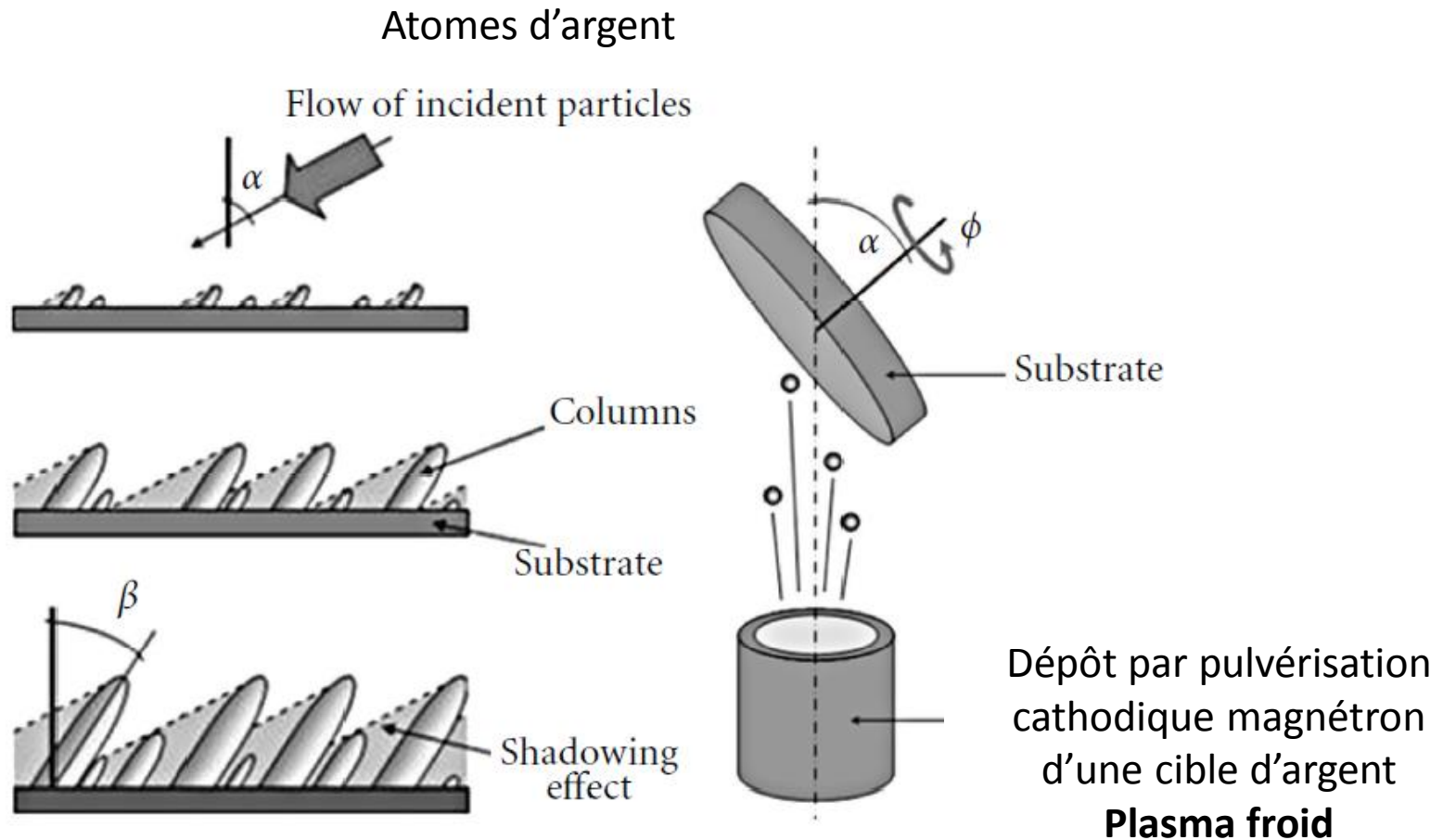
---

- Exploitation de l'effet de corrosion par l'oxygène atomique pour la synthèse de matériaux nanoporeux déposé à température ambiante → Développement d'électrodes avec de grandes surfaces spécifiques → fort intérêt pour diverses applications (stockage d'énergie, capteurs, etc...)



1. Synthèse de nanocolonnes d'argent par pulvérisation cathodique magnétron GLAD (Glancing Angle Deposition).
2. Oxydation des nanocolonnes d'argent par un plasma d'air radio-fréquence et formation d'oxyde d'argent nanoporeux.

# Principe du GLAD (Glancing Angle Deposition)

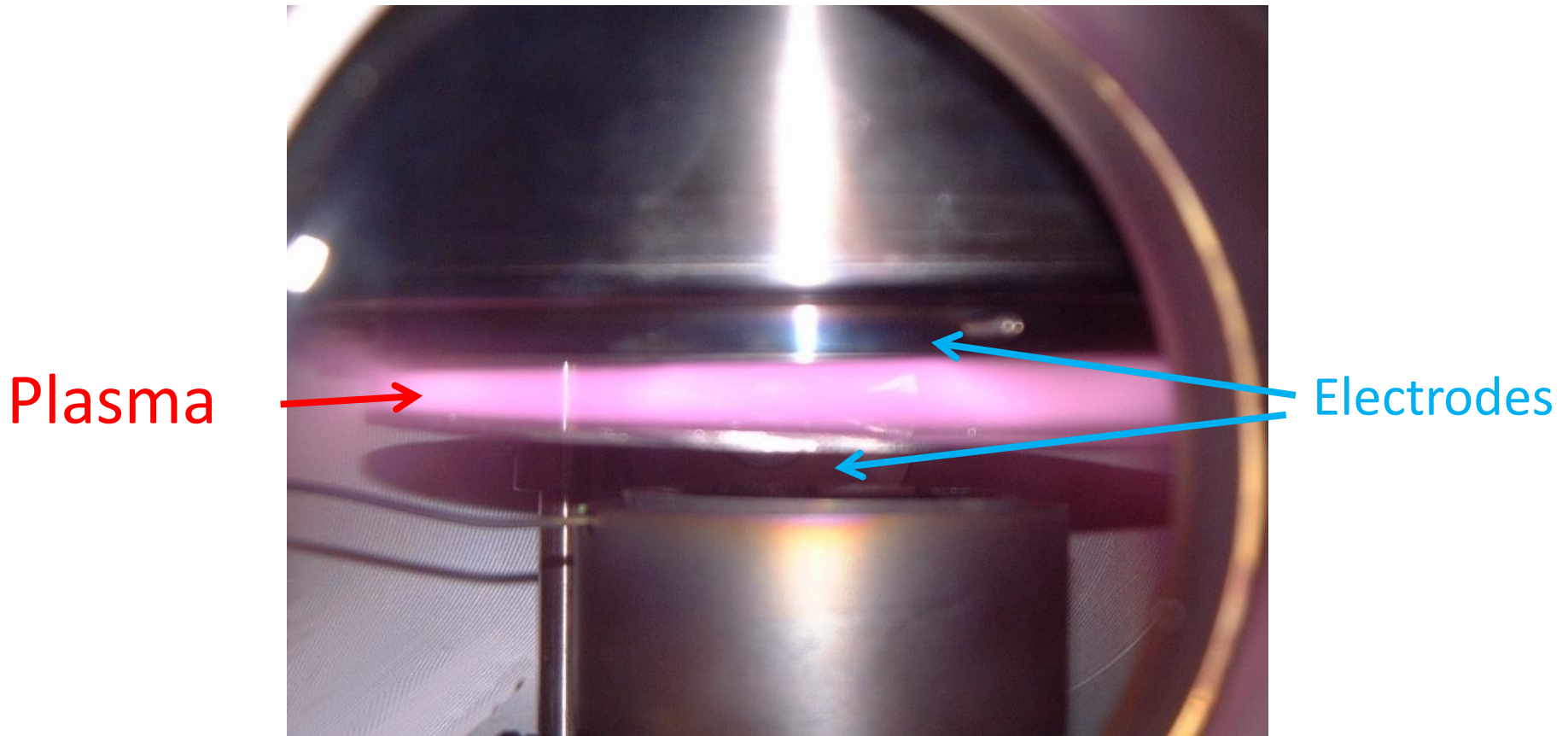


Michalcik et al., 2012, 689154

# Plasmas froids

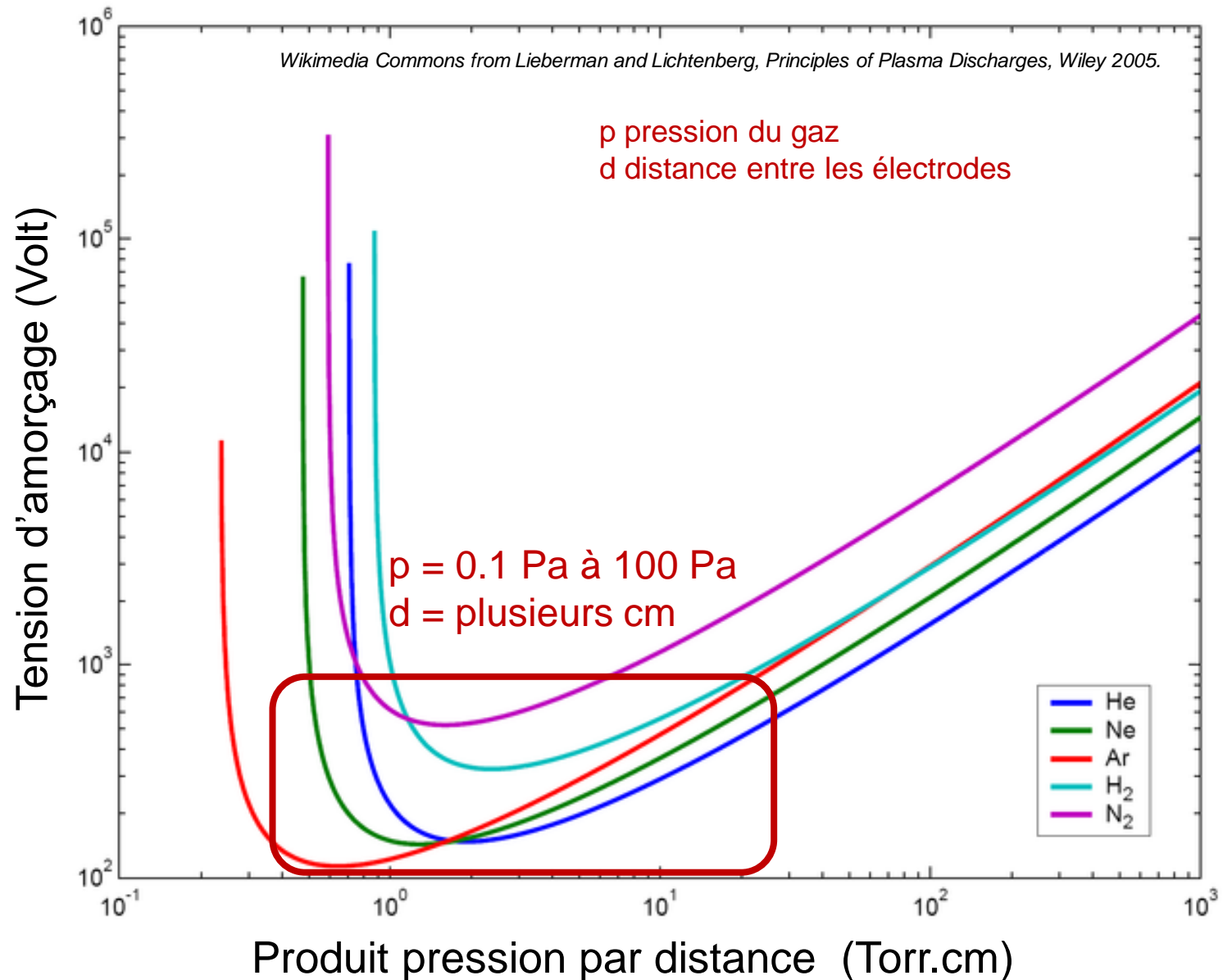
---

Obtenu par décharge électrique entre deux électrodes à travers un gaz  
La température du gaz reste proche de la température ambiante



Contient des espèces ionisées (électrons et ions) et des espèces neutres (atomes, molécules, radicaux, espèces excitées)

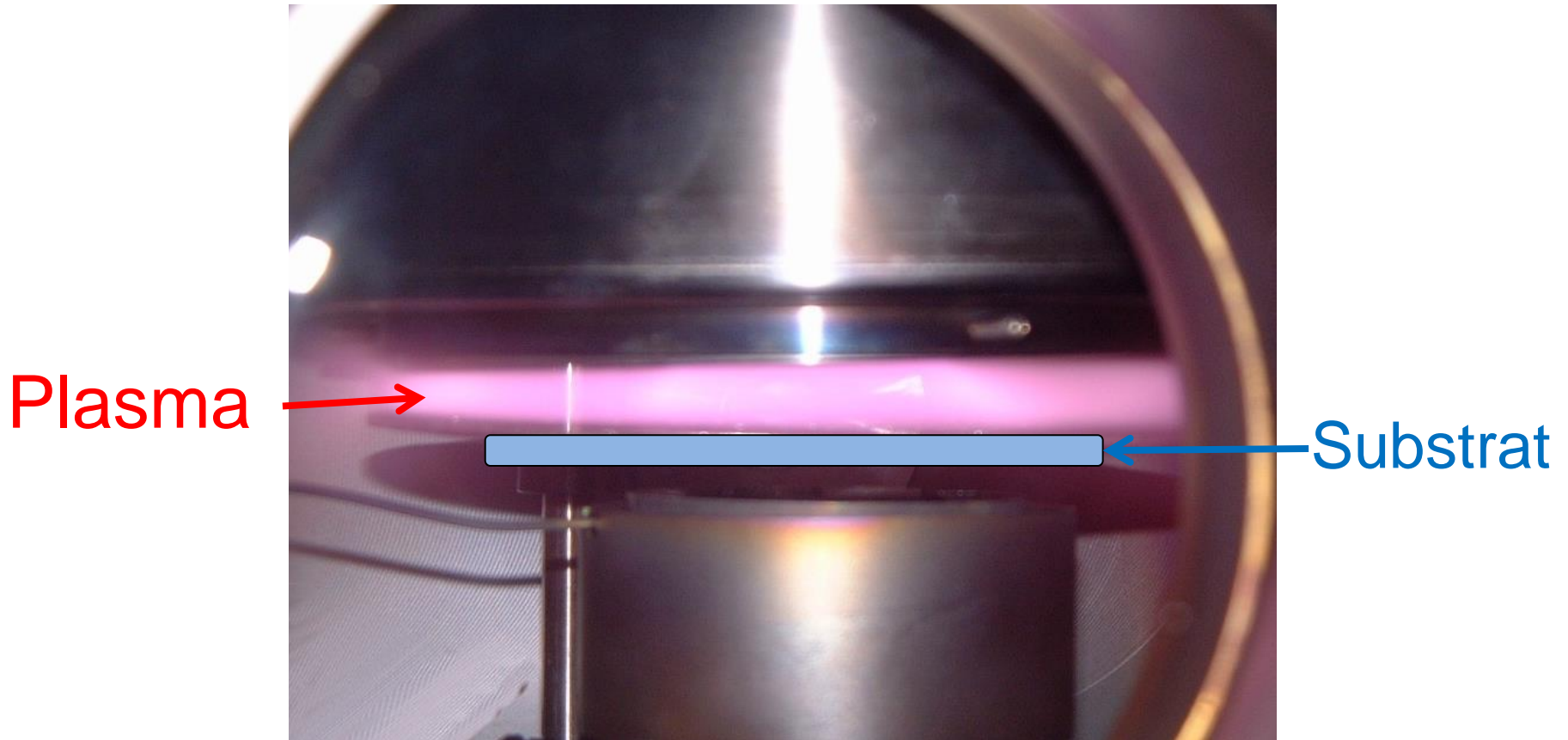
# Plasmas froids à basse pression



# Plasmas froids

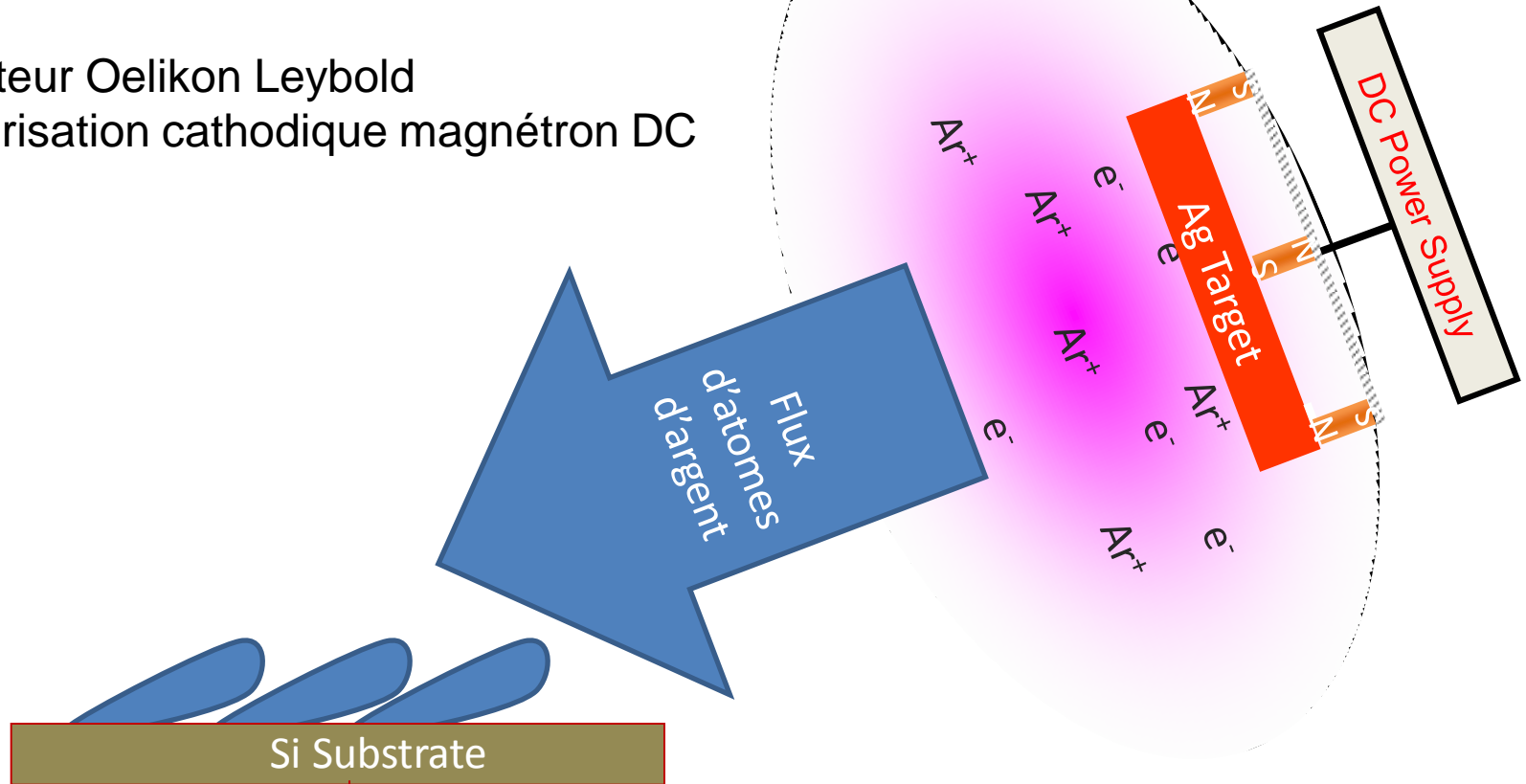
---

- Applications :
- Gravure du matériau
  - Dépôt d'un matériau → **Couche mince Ag – Plasma Ar**
  - Modification chimie de surface → **Oxydation Ag – Plasma Air**



# Dispositif expérimental du dépôt d'argent

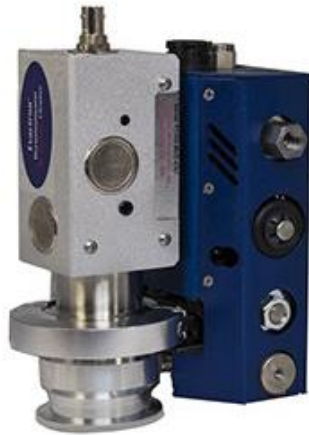
Réacteur Oelikon Leybold  
Pulvérisation cathodique magnétron DC



Paramètres

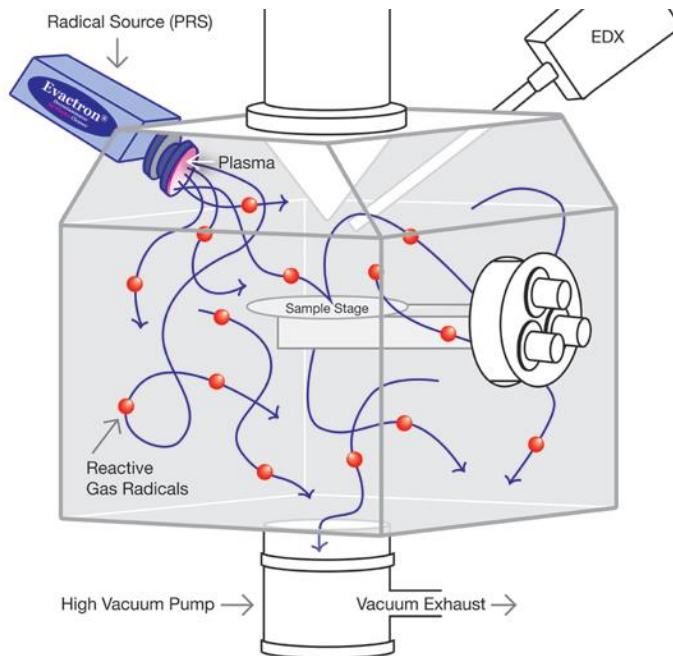
# Dispositif expérimental d'oxydation

## Plasma cleaner



❖ Source plasma radio-fréquence Evactron® Model 25 De-Contaminator by XEI Scientific, Inc.

❖ Installation sur SAS de transfert d'un MEB JEOL JSM 7600 F.



# Dispositif expérimental d'oxydation

## *Plasma cleaner*



❖ Source plasma radio-fréquence Evactron® Model 25 De-Contaminator by XEI Scientific, Inc.

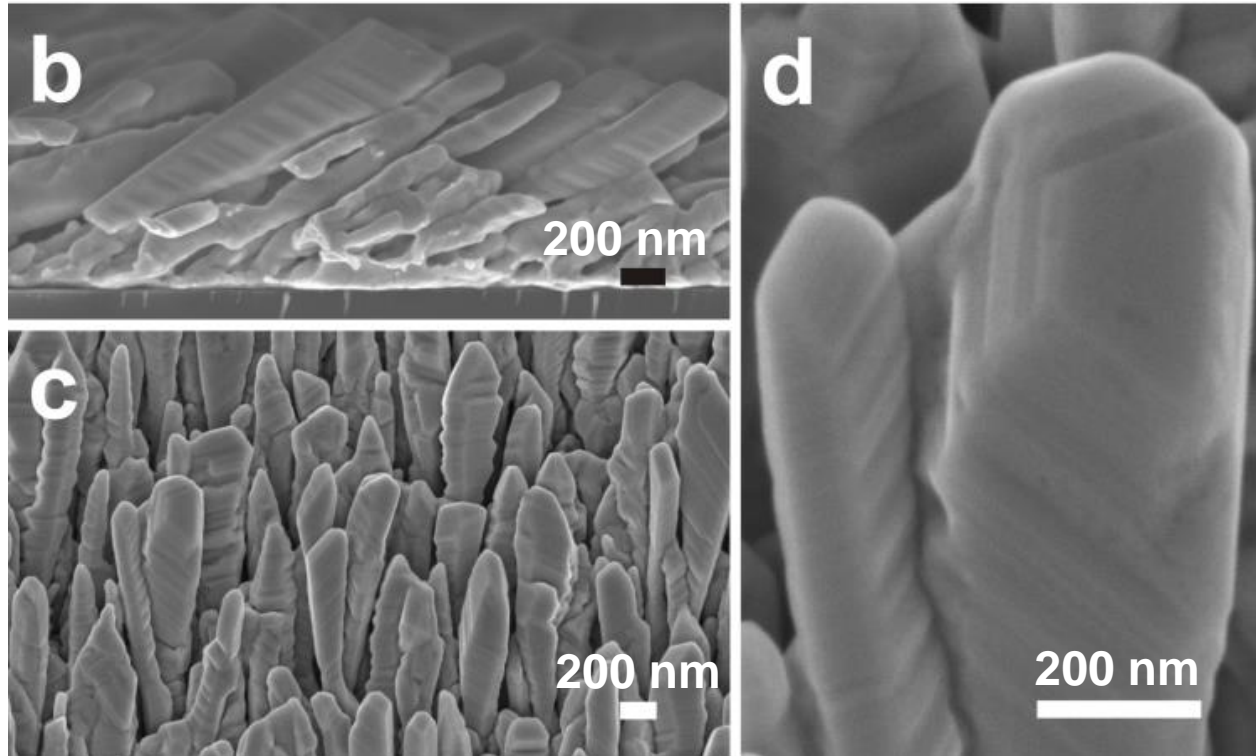
❖ Installation sur SAS de transfert d'un MEB JEOL JSM 7600 F.

### **Paramètres de traitement :**

- Introduction d'air
- Puissance électrique : 20 W
- Distance échantillon source : 2 cm
- **Pression: 35-70 Pa**
- **Temps de traitement: 40-900 s.**

# Résultats : Nanocolonnes d'argent métallique

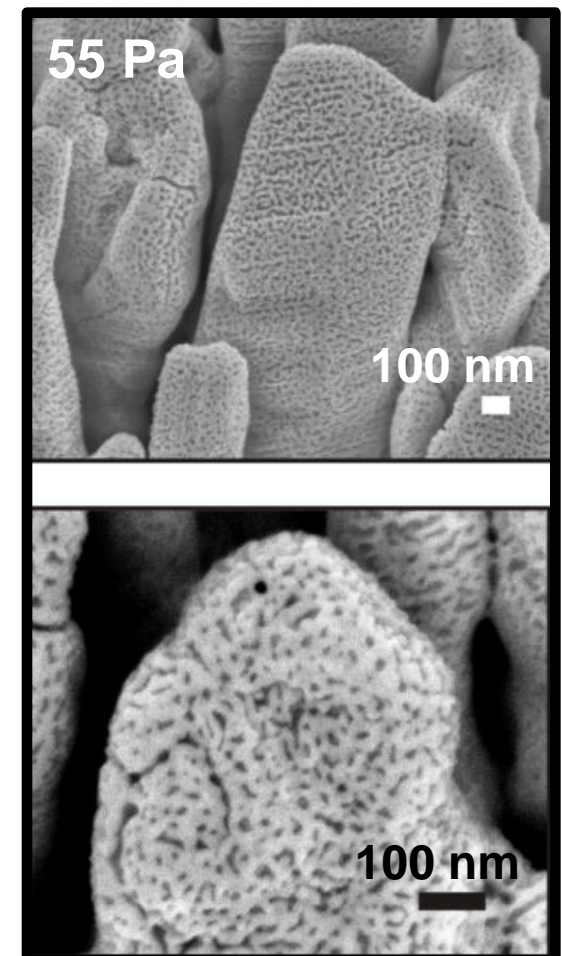
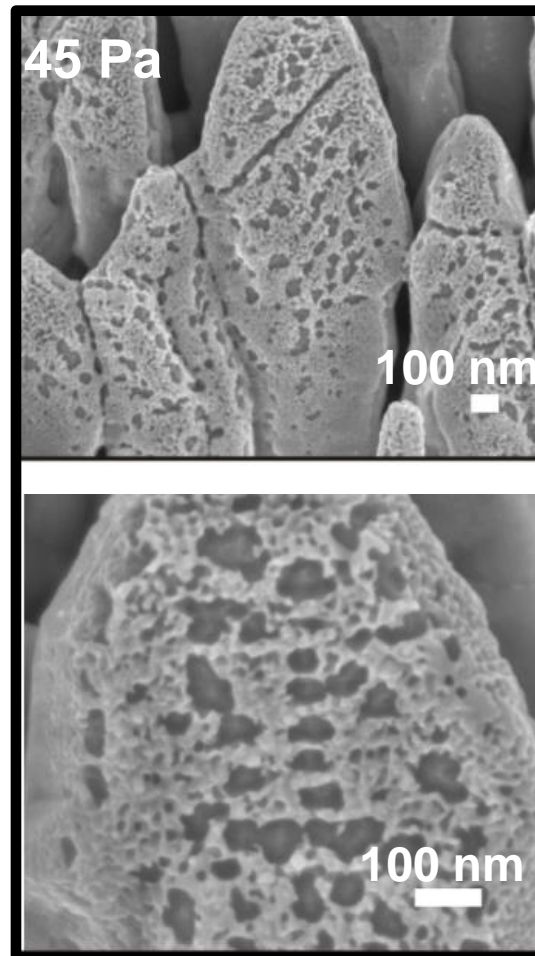
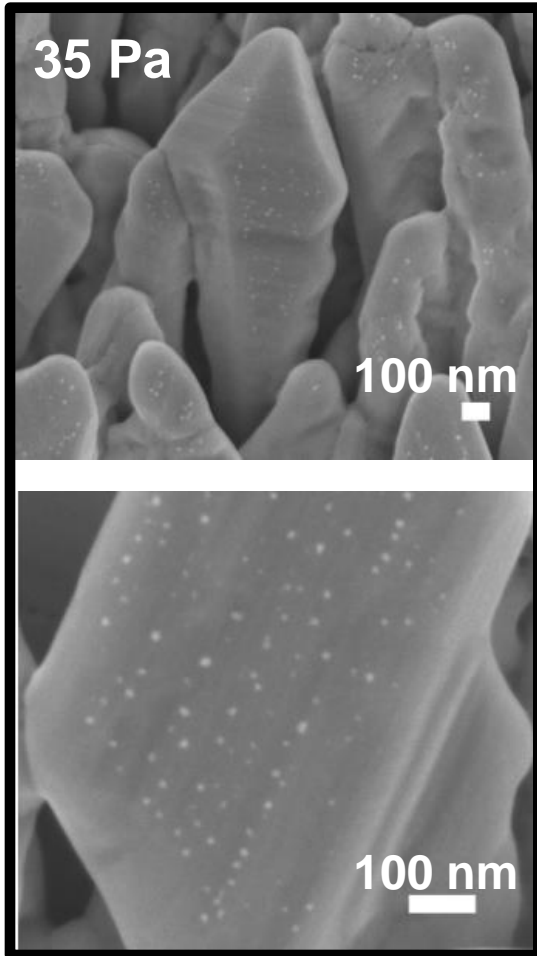
## *Nanocolonnes d'argent avant oxydation*



Formation des nanocolonnes par GLAD (Glancing Angle Deposition).  
Procédé basé sur l'effet d'ombrage.

# Résultats : Effet de pression

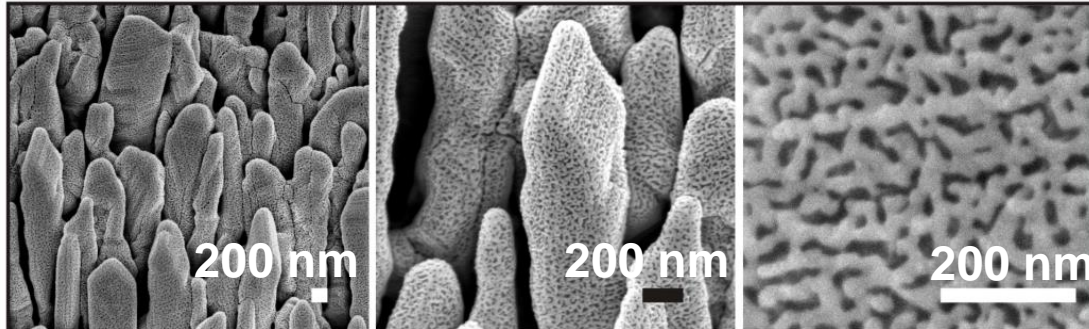
- Puissance électrique: 20 W
- Temps de traitement: 40 s



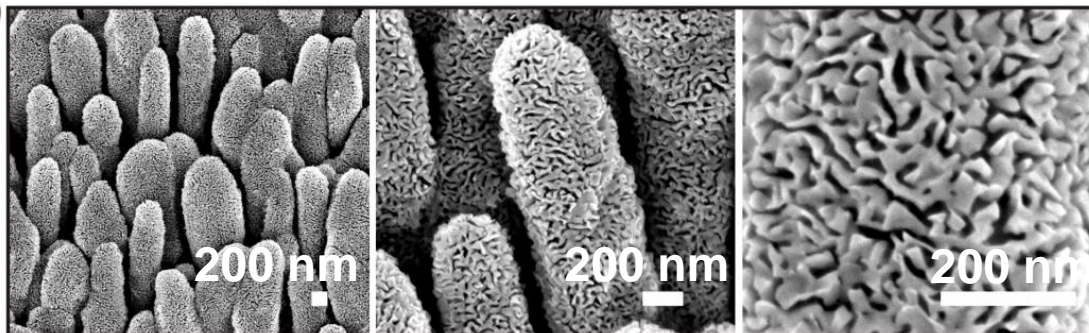
# Résultats : Effet du temps de traitement

- Puissance électrique: 20 W
- Pression: 55 Pa

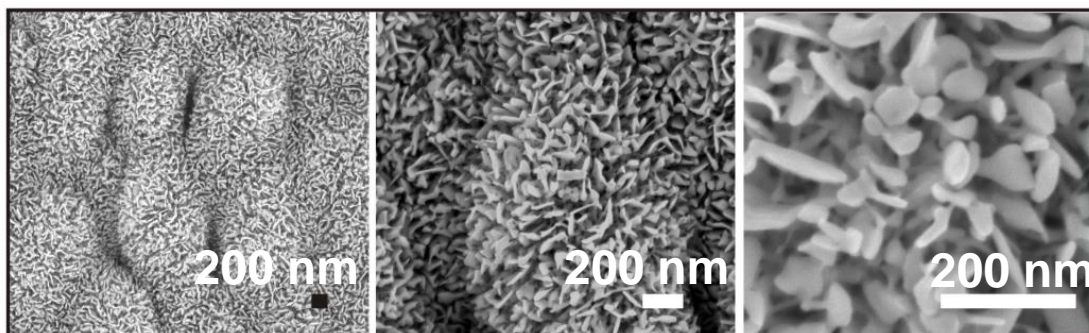
40 s



120 s

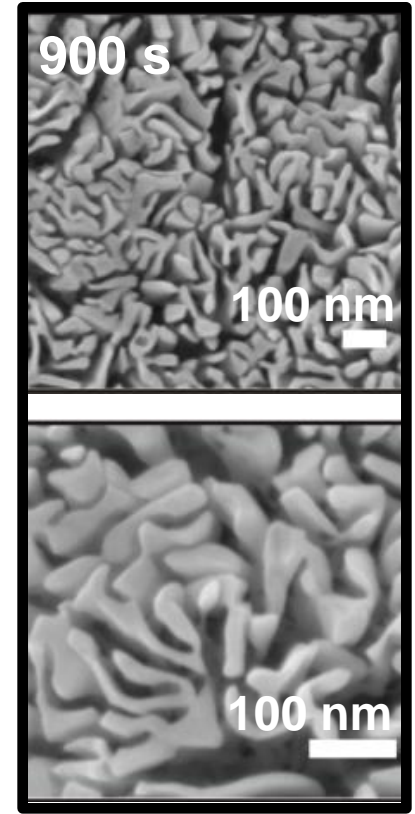
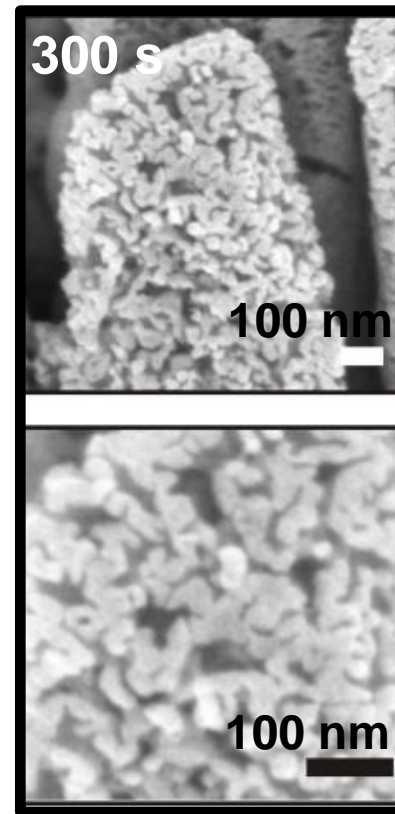
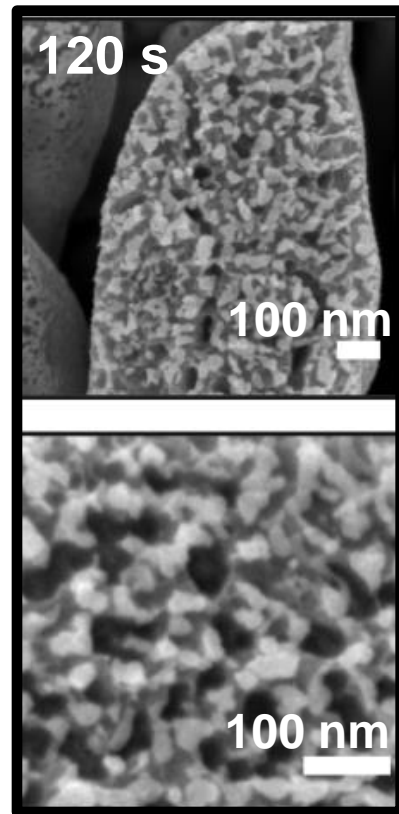
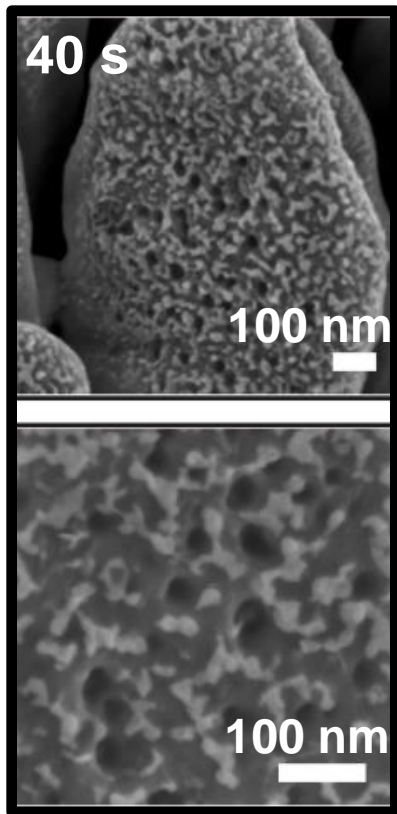


900 s

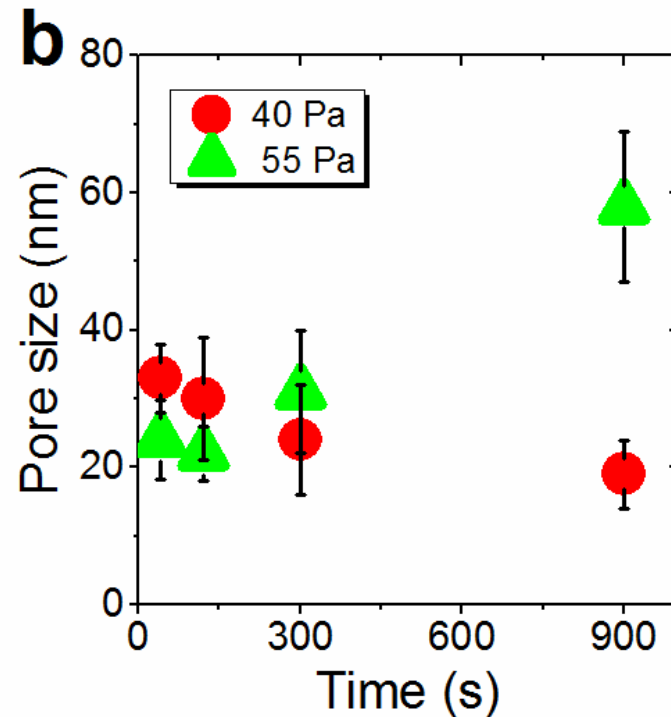
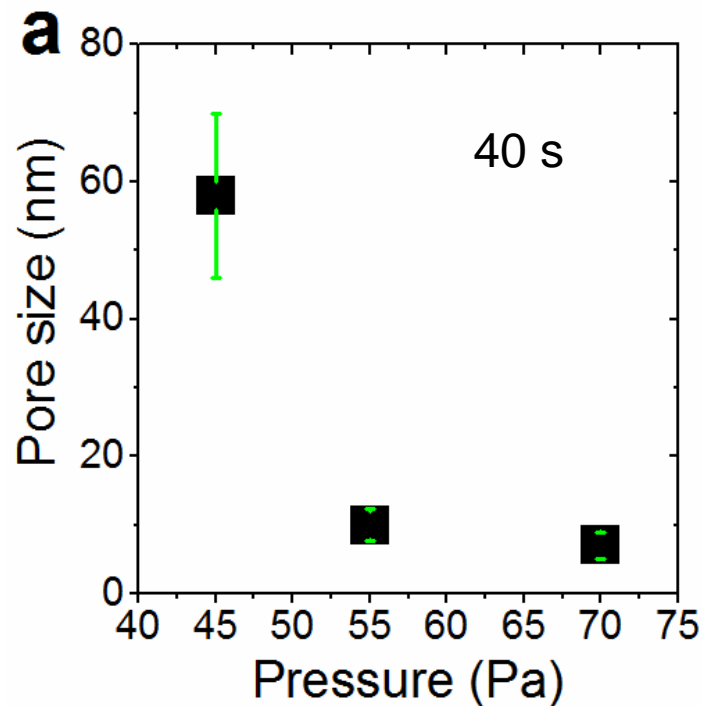


# Résultats : Effet du temps de traitement

- Puissance électrique: 20 W
- Pression: 40 Pa

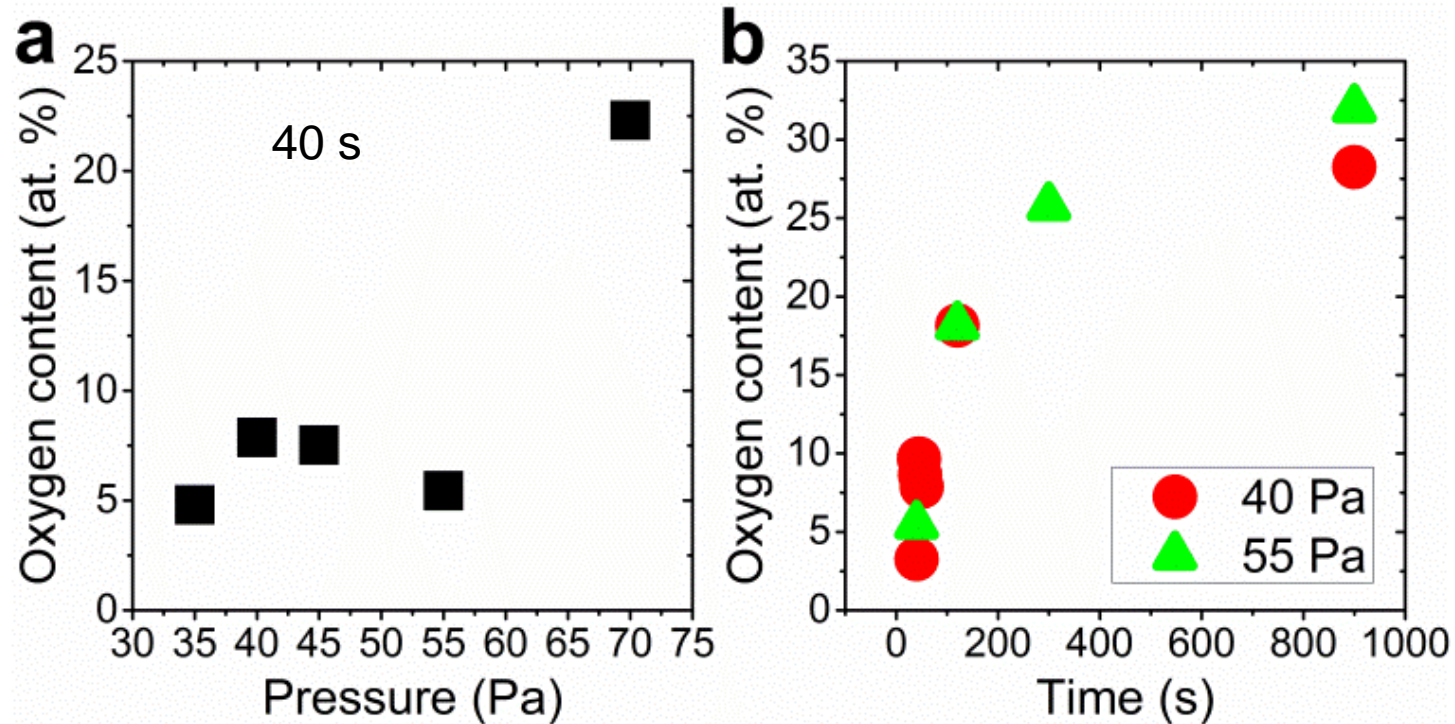


# Résultats : Porosité



Evolution de la taille des pores en fonction de la pression du traitement et/ou en fonction du temps de traitement.

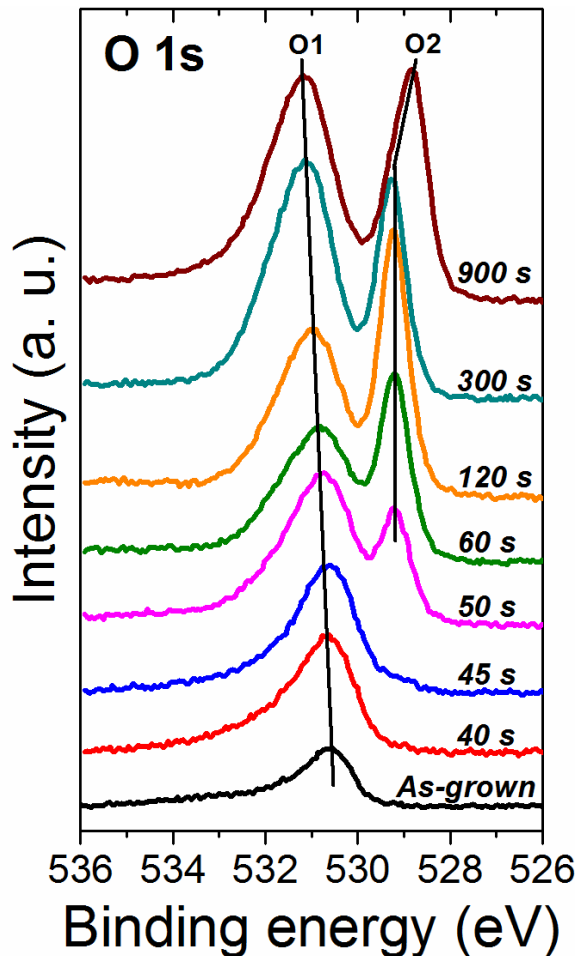
# Résultats : Composition chimique



Augmentation du taux d'oxygène en fonction de la pression du traitement et/ou en fonction du temps de traitement → **Quelle phase d'oxyde d'argent: AgO, Ag<sub>2</sub>O?**

# Résultats: Identification des phases

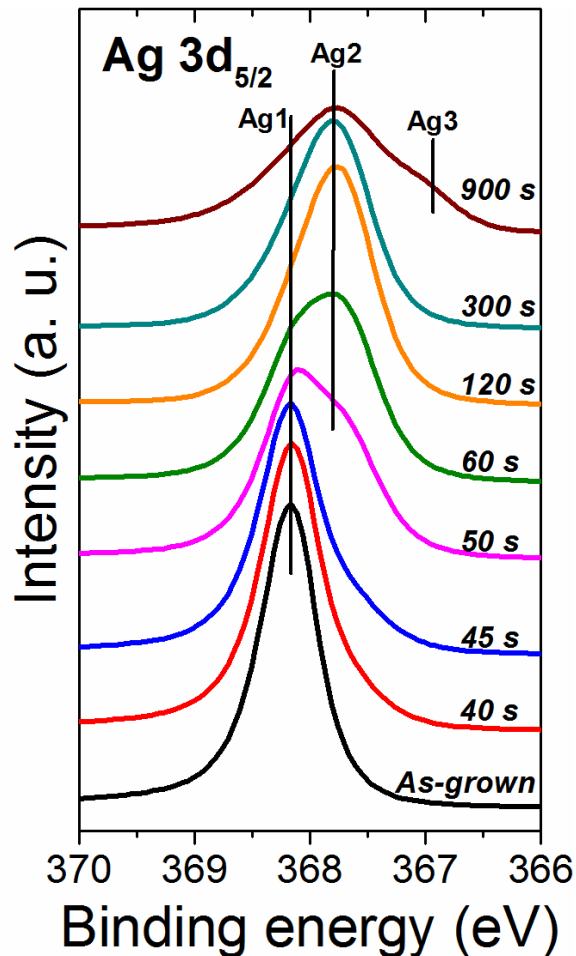
*Analyses XPS réalisés sur des nanocolonnes oxydées à 40 Pa, 20 W pour différents temps d'oxydation.*



- « As-grown » - 45s : Oxygène adsorbé en surface.
- 50-300s : Le shift d'O1 indique la présence d'  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  due à l'adsorption du carbone en surface des nanopores d' $\text{Ag}_2\text{O}$  + détection d'une phase d' $\text{Ag}_2\text{O}$  (composante O2)
- 900s: En plus d'  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ,on détecte une phase d' $\text{AgO}$  (shift de la composante O2 vers les faibles énergies).

# Résultats : Identification des phases

*Analyses XPS réalisés sur des nanocolonnes oxydées à 40 Pa, 20 W pour différents temps d'oxydation.*



**Ag1: Argent métallique**  
**Ag2: Ag<sub>2</sub>O**  
**Ag3: AgO**

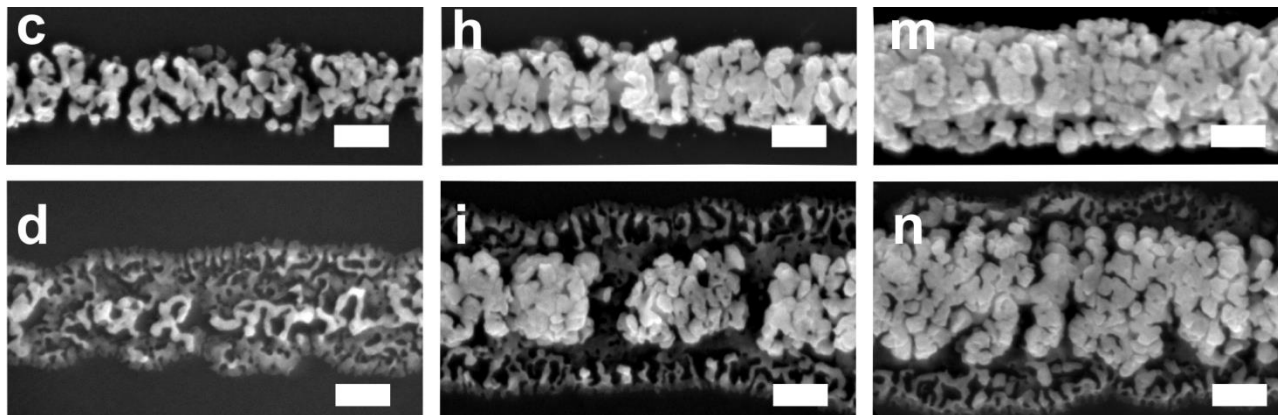
- 40-45s : Argent métallique avec adsorption d'oxygène en surface (observé sur le spectre O 1s).
- 50-60s : Argent métallique + Ag<sub>2</sub>O
- 120-300: Ag<sub>2</sub>O
- 900: Ag<sub>2</sub>O + AgO

# Conclusion et perspectives

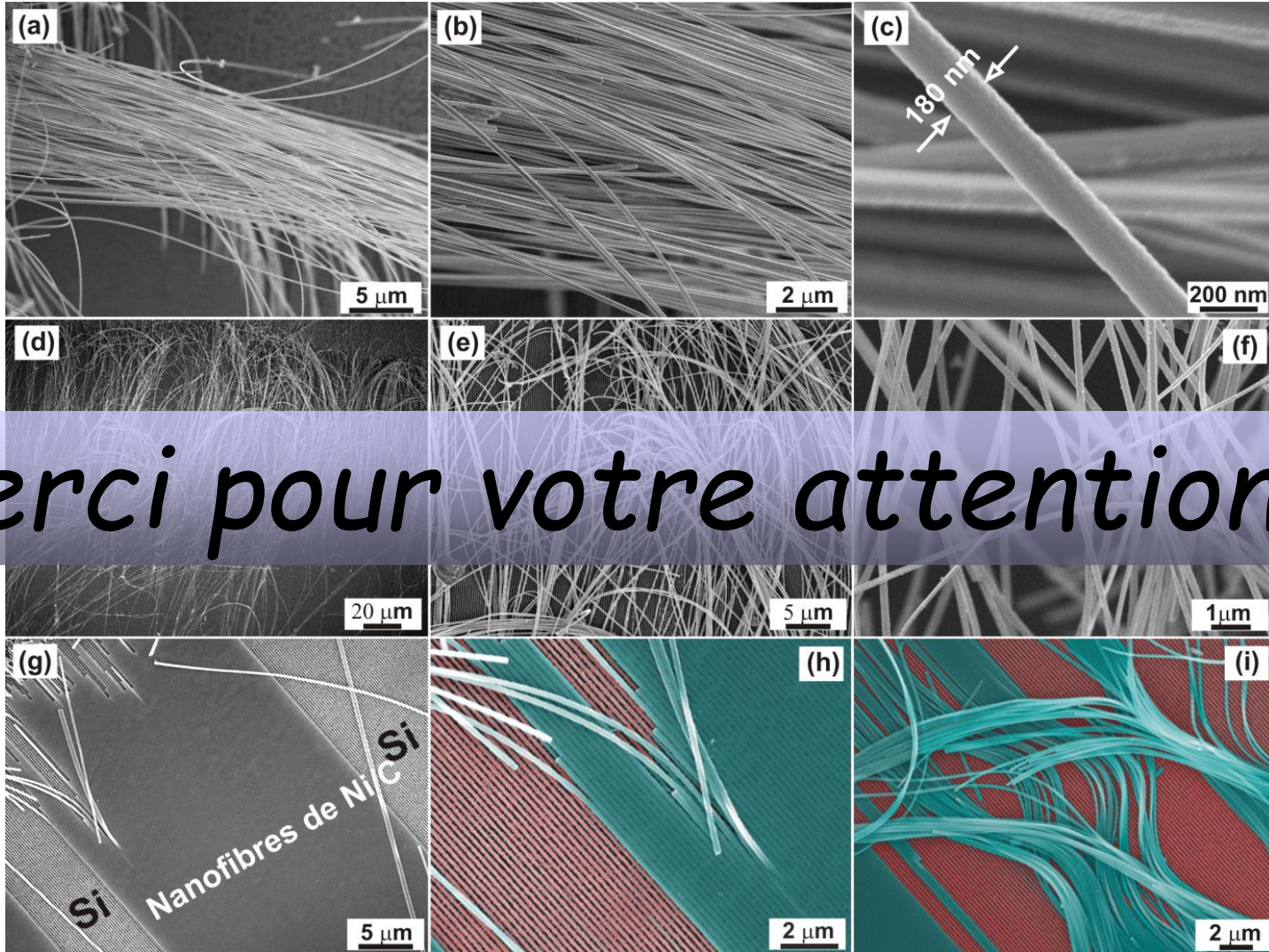
---

- ❖ Synthèse de colonnes nanoporeuses d'oxyde d'argent à température ambiante via oxydation directe par un plasma d'air radiofréquence → **Usage original du plasma cleaner**
- ❖ Possibilité de contrôler la porosité et la composition chimique en ajustant le temps et/ou la pression du traitement.
- ❖ Différentes phases d'oxydes identifiées par XPS :  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{AgO}$ .

## Perspectives : Oxydation de divers nanoobjets (e.g. nanofils)



Barre  
d'échelle  
: 100 nm



*Merci pour votre attention !*