



**HAL**  
open science

# Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique

Ayman Altaweel

► **To cite this version:**

Ayman Altaweel. Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0059 . tel-01750767

**HAL Id: tel-01750767**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750767>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse présentée pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

*Ecole doctorale* : Energie Mécanique Matériaux

*Spécialité* : Sciences pour l'ingénieur

par

**Ayman Altaweel**

---

**Synthèse de nanostructures d'oxyde de  
cuivre par micro-post-décharge micro-  
ondes à pression atmosphérique**

---

Soutenue le 25 Juin 2014 devant un jury composé de :

**Jean-François PIERSON**  
**Christelle DUBLANCHE-TIXIER**  
**Jérôme PULPYTEL**  
**Amélie VEILLERE**  
**Thomas GRIES**  
**Thierry BELMONTE**

Professeur, IJL, Nancy	Président du jury
Professeur, SPCTS, Limoges	Rapporteur
Maître de Conférence, LISE; Paris	Rapporteur
Maître de Conférence, ICMCB; Bordeaux	Examineur
Chargé de Recherche, IJL, Nancy	Co-directeur de Thèse
Directeur de Recherche, IJL, Nancy	Directeur de Thèse



# Dédicace

---

*Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail, je dédie ce mémoire :*

*À ma chère mère **Hanan** qui n'a cessé de me combler par son amour et sa tendresse, Ses prières m'ont accompagné tout le long de mes études.*

*À mon cher père et ami **Mahmoud** pour son soutien moral, et pour tous les sentiments d'affection et d'amour d'amitié qui représentent pour moi le pilier de tous mes efforts.*

*À mon épouse **Ray**, pour avoir accepté tant de sacrifices durant ces dernières années.*

*À mes enfants, **Mahmoud, Hadi** ... ..*

*À mes sœurs et frères, **Eman, Khaled, Zeina, Mohamad**, qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes études.*

*À toutes les personnes qu'ont bien voulu apporter leur aide et leur collaboration pour l'élaboration de ce travail.*

*Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux  
« Lis, au nom de ton Seigneur qui a créé, qui a créé l'homme d'une adhérence »*



# Remerciements

---

Ce travail a été effectué au sein d'Institut Jean Lamour au département, Chimie et Physique des Solides et des Surfaces dans l'équipe 201, Expériences et Simulations des Plasmas Réactifs – Interaction plasma-surface et Traitement des Surfaces.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse, M. Thierry Belmonte, pour son aide, ses encouragements, sa disponibilité. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Je garderai dans mon cœur son générosité, son compréhension et son efficacité.

Je tiens à remercier mon co-directeur de thèse, M. Thomas Gries, à qui j'adresse mes remerciements les plus sincères pour le temps et la patience qu'il m'a accordés tout au long de ces années en me fournissant d'excellentes conditions logistiques.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury pour avoir accepté de participer : Mme Christelle Dublanche-Tixier, M. Jérôme Pulpytel, Mme Amélie Veillere, M. Jean-François Pierson.

J'aimerais remercier M. Pascal Boulet pour la mesure de DRX et la contrainte.

Également Un merci se dirige vers M. André Mézin pour mesurer la contrainte par la méthode de la courbure.

Merci à M. Francis Kosior pour l'estimation des températures de surface et encore pour la résolution de tout problème informatique.

Je remercie tous les membres du centre de compétences en microscopie Mme Sylvie Migot-Choux, M. Jaafar Ghanbaja, Mme Christine Gendarme.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe 201 : M. Gérard Henrion, M. Thierry Czerwiec, M. Cédric Noël, M. Gregory Marcos, M. Julien Martin, et tous les autres membres.

Merci à tous mes collègues les doctorants : Abdallah, Alan, Alexandre, Alexis, Aurore, Duclair, Magamou, Walter.

Je remercie toutes les personnes qui, d'une quelconque manière, m'ont apporté leur amitié, leur attention, leurs encouragements, leur appui et leur assistance pour que je puisse mener à terme ce travail.



# Table des matières

---

<i>Introduction générale</i> .....	11
<i>Chapitre 1 : Introduction à l'oxydation du cuivre par plasma sous forme de nanostructures</i> .....	13
<i>I.1. Introduction</i> .....	13
<i>I.2. Les oxydes de cuivre et leurs propriétés</i> .....	14
<i>I.2.1. Propriétés des oxydes de cuivre massifs</i> .....	14
<i>I.2.1.a. Cas de Cu<sub>2</sub>O</i> .....	15
<i>I.2.1.b. Cas de CuO</i> .....	16
<i>I.2.2. Propriétés des oxydes de cuivre nanométriques</i> .....	18
<i>I.3. L'oxydation du cuivre</i> .....	19
<i>I.3.1. Mécanismes d'oxydation des métaux</i> .....	19
<i>I.3.1.a. Croissance vers l'extérieur</i> .....	20
<i>I.3.1.b. Croissance vers l'intérieur</i> .....	21
<i>I.3.2. L'oxydation du cuivre</i> .....	21
<i>I.3.2.a. Oxydation à haute température</i> .....	21
<i>I.3.2.b. Oxydation à température intermédiaire</i> .....	24
<i>I.3.2.c. Oxydation à basse température</i> .....	28
<i>I.3.3. Conductivité électrique et porteurs de charge</i> .....	30
<i>I.3.3.a. Cas de Cu<sub>2</sub>O</i> .....	30
<i>I.3.3.b. Cas de CuO</i> .....	32
<i>I.4. Les procédés de synthèse des nanostructures d'oxyde de cuivre</i> .....	32
<i>I.4.1. Voie liquide</i> .....	32
<i>I.4.2. Voie sèche</i> .....	36
<i>I.4.2.a. Influence des principaux paramètres</i> .....	36
<i>I.4.2.b. Le modèle de Yuan et al. (2011)</i> .....	38
<i>I.4.3. Voie plasma froid</i> .....	40
<i>Chapitre 2 : Moyens expérimentaux</i> .....	51
<i>II.1. Introduction</i> .....	51
<i>II.2. Dispositif expérimental</i> .....	51

II.2.1. Propriétés de la micro-post-décharge .....	53
II.2.1.a. Evolution de la forme de la micro-post-décharge .....	53
II.2.1.b. Température de la micro-post-décharge .....	54
II.3. Préparation des échantillons .....	58
II.4. Conditions expérimentales .....	59
II.5. Techniques de caractérisation .....	60
II.5.1. Microscopie électronique à balayage ou MEB .....	60
II.5.2. Microscopie électronique en transmission ou MET .....	61
II.5.3. Diffraction des rayons X ou DRX.....	61
II.5.4. Spectrométrie de masse des ions secondaires ou SIMS .....	62
II.5.5. Mesures de la contrainte interne par la méthode de la courbure.....	62
<b>Chapitre 3 : Contrôle de la croissance de nanostructures de CuO par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique.....</b>	<b>67</b>
III.1. Introduction .....	67
III.2. Etude paramétrique .....	68
III.2.1. Evolution radiale de la morphologie .....	68
III.2.2. Effet du temps de traitement.....	71
III.2.3. Influence de la teneur en oxygène .....	73
III.2.4. Influence de l'épaisseur initiale de la couche de cuivre .....	73
III.2.5. Influence de la puissance micro-ondes .....	75
III.2.6. Influence du substrat.....	75
III.3. Composition et évolution structurale.....	77
III.3.1. Diffraction des rayons X.....	77
III.3.2. Analyses SIMS .....	78
III.3.3. Résumé .....	79
III.4. Discussion .....	80
III.4.1. Cinétique et structure .....	80
III.4.2. Le problème de l'étape limitante .....	81
III.4.3. Les mécanismes de croissance .....	83
III.4.4. Eléments complémentaires.....	85
III.5. Conclusion.....	94
<b>Chapitre 4 : Croissance rapide de nanofils d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge.....</b>	<b>97</b>

<i>IV.1. Introduction</i> .....	97
<i>IV.2. Evolution radiale de la morphologie</i> .....	97
<i>IV.3. Evolution de la morphologie des nanofils en fonction du temps de traitement</i> .....	102
<i>IV.3.1. Evolution structurale</i> .....	102
<i>IV.3.2. Evolution morphologique</i> .....	103
<i>IV.4. Structure cristalline des nanofils</i> .....	106
<i>IV.5. Evaluation des contraintes résiduelles</i> .....	111
<i>IV.5.1. Evaluation par la méthode de la courbure</i> .....	112
<i>IV.5.2. Evaluation par la méthode du <math>\sin^2\psi</math> (DRX)</i> .....	113
<i>IV.6. Suivi de la croissance des nanofils</i> .....	116
<i>IV.7. Conclusion</i> .....	120
<b><i>Chapitre 5 : Etude des plasmas micro-ondes créés dans des capillaires. Application à l'élaboration en plasma direct de nanostructures d'oxydes de cuivre</i></b> .....	<b>125</b>
<i>V.1. Introduction</i> .....	125
<i>V.2. Dispositif expérimental</i> .....	126
<i>V.3. Résultat avec un capillaire de type I</i> .....	128
<i>V.3.1. Etude photographique</i> .....	128
<i>V.3.1.a. Effet de la puissance</i> .....	128
<i>V.3.1.b. Effet des impuretés</i> .....	129
<i>V.3.1.c. Effet de la sortie du plasma à l'air</i> .....	131
<i>V.3.2. Etude spectroscopique</i> .....	135
<i>V.4. Résultats avec un capillaire de type II – Cas d'un plasma d'argon pur</i> .....	136
<i>V.4.1. Etude photographique</i> .....	136
<i>V.4.2. Etude spectroscopique</i> .....	137
<i>V.4.3. Effet d'une section convergente-divergente</i> .....	141
<i>V.5. Résultats avec un capillaire de type I – Cas d'un plasma argon-oxygène</i> .....	142
<i>V.6. Résultats d'oxydation en plasma direct</i> .....	144
<i>V.6.1. Dépôt de cuivre sur verre</i> .....	145
<i>V.6.2. Dépôt de cuivre sur silicium</i> .....	146
<i>V.7. Conclusion</i> .....	148
<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	<b>153</b>



# Introduction générale

---

Dans un contexte mondial où la pression énergétique se fait chaque jour plus forte, il est aujourd'hui nécessaire de développer des technologies alternatives au tout pétrole, même si l'on peut regretter que ces développements soient lents, plus de 16 ans après la signature du protocole de Kyoto.

La source d'énergie naturelle la plus abondante est le soleil. L'eau constituant une ressource inépuisable sur terre, sa transformation en hydrogène par photolyse, c'est-à-dire par une réaction chimique dans laquelle une molécule est décomposée par la lumière, permettrait de créer un vecteur propre d'énergie sans coût énergétique. La photolyse est aujourd'hui très étudiée et il existe de nombreux catalyseurs permettant de transformer l'eau en hydrogène sous irradiation. L'énergie nécessaire pour produire  $H_2$  et  $O_2$  à partir de l'eau est de 237.2 kJ/mol (soit 1,23 eV). Il existe très peu de matériaux potentiels pour une dissociation directe à 1 seul photon. En pratique, il s'agit des tantalates ou de multicouches mais les rendements actuels sont très faibles. Pour les matériaux à large gap optique, on n'exploite qu'une petite partie du spectre solaire (4% pour  $TiO_2$ ) par exemple. Il est alors nécessaire de réduire le gap optique pour pouvoir travailler dans le domaine visible. Ceci peut se faire en utilisant les effets de confinement quantique liés à la taille des matériaux lorsqu'elle devient nanométrique.

Dans le cadre d'un vaste projet portant sur la photolyse de l'eau, nous cherchons dans cette première thèse à démontrer la possibilité de former des oxydes de cuivre nanométriques de manière contrôlée sur des surfaces. Le choix de l'oxyde de cuivre provient essentiellement de la capacité offerte par CuO de former assez facilement des nanostructures qui pourront servir ensuite de supports à des cocatalyseurs. Historiquement, il a suffi d'observer les fonds de casseroles oubliées sur le feu pour remarquer la formation spontanée de nanofils. En réalité, cela a été observé sur des échantillons de cuivre, mais le phénomène est identique. Le chauffage à l'air du cuivre métallique en dessous de  $750^\circ C$  et jusqu'à  $350^\circ C$  conduit spontanément à la formation de nanofils.

Le recours à des plasmas plutôt qu'à une assistance thermique simple s'est imposé sitôt que l'on a souhaité accroître les cinétiques de formation des nanostructures. Les travaux du groupe de U. Cvelbar en Slovénie avaient établi peu avant le démarrage de cette thèse qu'il était possible de former à basse pression des nanofils de CuO en moins de quelques minutes (au lieu de plusieurs heures pour les procédés thermiques) dans des plasmas radiofréquence. Toutefois, il était important d'essayer de simplifier l'approche mise en œuvre non seulement pour éviter la mise sous vide, souvent rédhibitoire industriellement, mais aussi pour produire d'autres types de nanostructures, si possible hiérarchiques, dans l'objectif d'accroître encore les surfaces développées. Cette double exigence nous a naturellement orientés vers les plasmas à pression atmosphérique. A la suite de la thèse de Grégory Arnoult, à l'IJL, il apparaissait en effet, qu'il était possible de synthétiser différents types de nanostructures à base de silice au moyen d'une micro-post-décharge micro-ondes. Ce procédé, nous le verrons ultérieurement, permet de former un faisceau d'atomes d'oxygène manipulable comme un crayon et permettant potentiellement « d'écrire » sur les surfaces des motifs d'oxyde. Dans l'optique d'une miniaturisation des sources d'hydrogène (on évoque souvent la possibilité d'utiliser une goutte d'eau pure pour alimenter en énergie son iPhone grâce à un procédé de photolyse), une telle source présentait un atout considérable.

L'objectif de cette thèse a donc consisté à explorer les possibilités offertes par une micro-post-décharge micro-ondes à la pression atmosphérique pour synthétiser des nano-objets de CuO sur des surfaces de cuivre. Le plus simple a d'abord consisté à réaliser des revêtements de cuivre par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats en silicium et en verre puis à étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur la croissance de nanostructures.

Ceci justifie donc le plan de la thèse que nous avons adopté.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les oxydes de cuivre, les mécanismes d'oxydation tels qu'on les connaît à ce jour, et les différents procédés, notamment plasmas, proposés pour réaliser des nanostructures de CuO. Nous verrons que les différents modèles actuellement proposés pour décrire la croissance des nanofils présentent des faiblesses et des incohérences entre eux. Le rôle des contraintes y est particulièrement peu explicite.

Le deuxième chapitre fait état des moyens expérimentaux mis en œuvre pour conduire cette étude. La micro-post-décharge micro-ondes y est décrite. Les gradients thermiques y sont particulièrement importants et ont un rôle significatif sur la formation des nanostructures. Les nano-objets formés ont été caractérisés au moyen de différentes techniques d'analyse qui seront rapidement présentées.

Le troisième chapitre est une étude paramétrique permettant d'établir les domaines d'existence des différentes nanostructures formées : des nanostructures hiérarchiques en 3D, des nanoparois bidimensionnelles, des nanofils et enfin des nanoplots ponctuels. Ces différents objets ont été caractérisés selon leur taille, leur longueur, leur température d'apparition, leur densité surfacique, etc. Cela a permis d'établir des cartes de cinétiques locales. La caractérisation des nano-objets a été effectuée pour pouvoir remonter à des mécanismes de croissance qui seront décrits.

Le quatrième chapitre aborde plus spécifiquement le rôle des contraintes. Certains travaux ont clairement montré que des couches en tension ou en compression permettent de faire croître des nanofils de longueurs et de densités bien différentes. Il était donc essentiel que l'on s'interrogeât sur leur rôle dans la formation des nanostructures. Un effort particulier a été conduit pour mesurer par diffraction des rayons X et par la méthode de la courbure l'évolution des contraintes lors du dépôt. Ceci a permis de montrer que la taille de grains évoluait sensiblement pour justifier en partie les transitions de nanostructures observées.

Enfin, dans un dernier chapitre, il nous a fallu traiter de la question des différences qu'il existe entre un traitement en post-décharge et un traitement par plasma direct. En effet, même si l'on sait que les ions ont un rôle négligeable à la pression atmosphérique en raison de leur énergie ridicule, il était important de vérifier l'équivalence entre traitement par plasma et traitement en post-décharge. La possibilité de travailler sur de fins capillaires a également été abordée, toujours dans un but de réduction des aires traitées. Pour ce faire, nous avons eu recours à des analyses par spectroscopie d'émission optique du plasma micro-ondes lors de sa propagation dans un tube de section variable.

Cette thèse s'achève par une conclusion permettant d'établir l'intérêt des post-décharges micro-ondes à pression atmosphérique pour la synthèse de nanostructures de CuO et d'ouvrir des perspectives quant à leur utilisation dans un programme orienté davantage vers la photolyse de l'eau.

# Chapitre 1 : Introduction à l'oxydation du cuivre par plasma sous forme de nanostructures

---

## I.1. Introduction

Les nanotechnologies sont basées sur l'utilisation d'unités de matière élémentaires de tailles nanométriques dont l'assemblage permet de créer des dispositifs ayant des propriétés quantiques et offrant la capacité d'une forte intégration dans de petits volumes. La synthèse de nanomatériaux de compositions contrôlées avec des structures et des dimensions précises à l'atome près constitue souvent une contrainte particulièrement forte. Néanmoins, les nanotechnologies ont envahi tous les champs d'applications de notre vie quotidienne, qu'il s'agisse de l'électronique, de la catalyse, de la métallurgie, de la photographie, de l'agroalimentaire, de la cosmétique, de l'industrie des céramiques, des peintures, etc. Il s'agit donc d'être en mesure de trouver des solutions les moins onéreuses possibles pour élaborer ces constituants nanoscopiques qu'ils soient métalliques, semi-conducteurs, céramiques, polymères ou composites.

Les nanoparticules d'oxydes métalliques offrent des possibilités d'applications très vastes. Elles disposent en effet de propriétés particulièrement intéressantes, mais elles sont aussi connues pour être carcinogènes. Citons l'exemple du  $\text{TiO}_2$  qui permet à la fois de répondre à des besoins en photocatalyse mais aussi d'assurer le blanchiment des vinaigrettes et de certaines confiseries chocolatées. L'origine de ces propriétés exceptionnelles est à chercher dans la nature quantique du comportement des nanoparticules. Deux effets apparaissent.

Le premier est lié à la forte proportion des atomes de surface relativement à ceux de volume. Les particules nanométriques, en raison du faible nombre d'atomes dont elles sont constituées, présentent un rapport surface sur volume qui peut atteindre 50% pour les particules de 2 nm. Les contraintes énergétiques différentes qui gouvernent le comportement des atomes de surface dont l'environnement n'est que partiellement occupé, conduisent à des changements dans les propriétés structurales et physicochimiques de ces matériaux.

Le second effet est dû au confinement des particules élémentaires (électrons, photons, magnons) sur des distances comparables à leur longueur d'onde, effet quantique qui induit des propriétés nouvelles liées aux changements de la structure électronique du matériau.

Les nanostructures d'oxydes métalliques qui ont été créées sont en nombre pléthorique, mais les plus couramment utilisées, car produites à très grande échelle, sont probablement, les oxydes de titane et les oxydes de fer. Les oxydes de cuivre sont bien placés avec des utilisations en tant que catalyseurs dans les combustibles de fusées (Kishore et Sunitha 1979), comme matériaux constitutifs de supraconducteurs (Goodenough 2003), de thermoélectriques (Snyder et Toberer 2008), de céramiques (Kondo *et al.* 1988), etc. Ils sont aussi présents dans les mémoires magnétiques (Moritomo *et al.* 1996), dans certains capteurs de gaz (Shishiyanu

*et al.* 2006), dans les batteries lithium-ion (Zhang *et al.* 2005) ou dans les cellules solaires. Rappelons que, historiquement, la première cellule solaire à base de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été fabriquée dès 1920 (Kennard et Dieterich 1917).

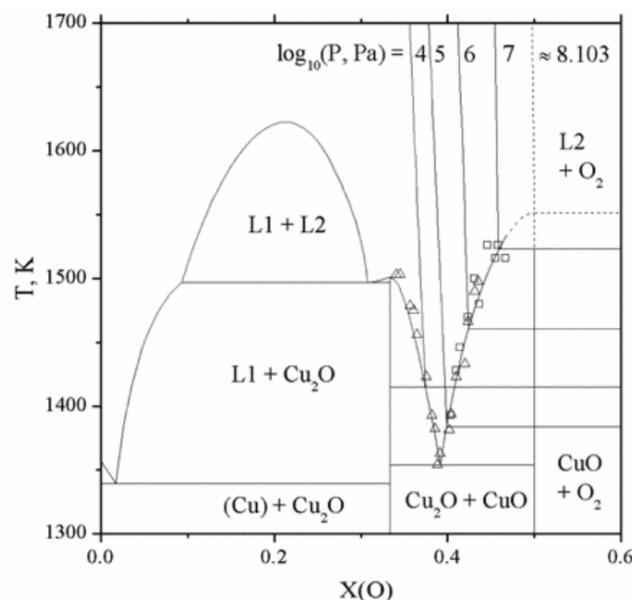
L'oxyde de cuivre a deux phases thermodynamiquement stables. Il s'agit de l'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$  – la cuprite à l'état naturel) et de l'oxyde cuivrique ( $\text{CuO}$  – la ténorite à l'état naturel). Cela a été la première substance connue, avec le sélénium, à se comporter comme un semi-conducteur. Les diodes à redressement basées sur ce matériau ont été utilisées industriellement dès 1924 et la théorie des semi-conducteurs a été largement développée en utilisant les données disponibles sur  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

L'objectif principal de ce chapitre bibliographique est de présenter le matériau que nous avons étudié, de décrire les mécanismes d'oxydation qui conduisent à la formation des différents oxydes de cuivre, notamment sous forme de nanostructures, et de présenter les procédés existants permettant leur synthèse. Nous pourrions ainsi justifier du choix du procédé que nous avons retenu.

## I.2. Les oxydes de cuivre et leurs propriétés

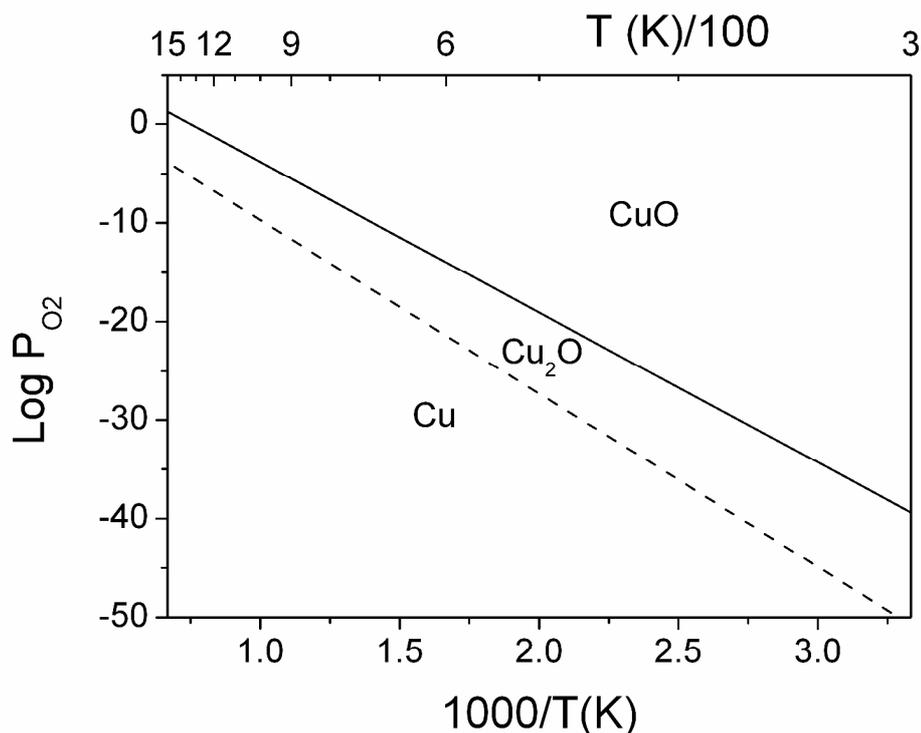
### I.2.1. Propriétés des oxydes de cuivre massifs

Le système Cu-O comporte de nombreuses phases distinctes mais deux seulement sont thermodynamiquement stables. Il s'agit de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de  $\text{CuO}$  qui sont des composés présentant un écart quasi-nul à la stœchiométrie (figure I.1). De plus, la solubilité de l'oxygène dans le cuivre est quasi-nulle.



**Figure I.1.** Diagramme de phase cuivre-oxygène (d'après (Schramm *et al.* 2005)).

On peut également préciser les domaines thermodynamiques d'existence respectives des phases  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  au moyen d'un diagramme d'Ellingham (figure I.2). Pour établir ce diagramme, nous avons utilisé les valeurs fournies Table I.1.



**Figure I.2.** Diagramme d'Ellingham donnant  $\text{Log}(P_{\text{O}_2})$  en fonction de  $1000/T$ .

On remarque que CuO est séparé de Cu par Cu<sub>2</sub>O. Ainsi, lorsque le cuivre est oxydé, il n'est jamais en contact avec l'oxyde le plus riche en oxygène. Il s'agit de ce que l'on nomme alors un « oxyde en échelle ».

	$\Delta G_f^0$ (@ 298.15 K)	$\Delta H_f^0$	$\Delta S_f^0$
$\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CuO}$	-129,7 kJ/mol	-157,3 kJ/mol	-92,57 J/mol/K
$2\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$	-146,0 kJ/mol	-168,6 kJ/mol	-75,80 J/mol/K
$\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2\text{CuO}$	-113,4 kJ/mol	-146,0 kJ/mol	-109,3 J/mol/K

**Table I.1.** Données thermodynamiques nécessaires à l'établissement du diagramme d'Ellingham.

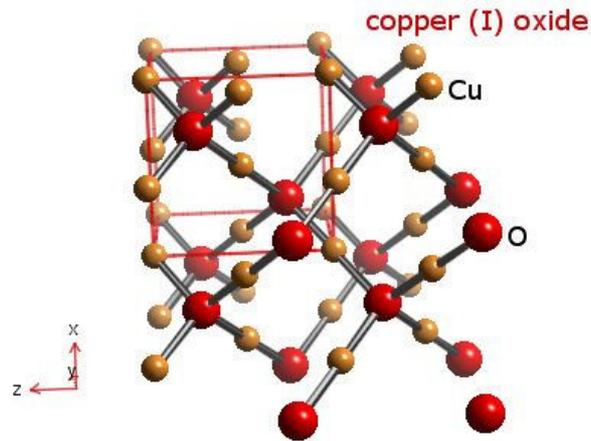
Il existe d'autres phases métastables de l'oxyde cuivre. On trouve ainsi (Moiseev et Ivanovskii 2006) Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub> et la paramélaconite Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Les points de fusion de ces oxydes de cuivre cristallisés diffèrent de façon importante :

$$\text{Cu}_2\text{O}_3 : 1288 \text{ K} < \text{Cu}_2\text{O} : 1517 \text{ K} < \text{Cu}_3\text{O}_2 \text{ et } \text{Cu}_4\text{O}_3 : 1500 \text{ K} < \text{CuO} : 1700 \text{ K}.$$

Nous allons nous focaliser sur Cu<sub>2</sub>O et sur CuO qui sont les seuls oxydes que nous avons formés au cours de cette étude.

### I.2.1.a. Cas de Cu<sub>2</sub>O

La structure cristallographique de Cu<sub>2</sub>O possède six atomes par cellule unitaire, les atomes d'oxygène forment un réseau cubique centré, tandis que les atomes de cuivre sont sur les sommets d'un tétraèdre autour de chaque atome d'oxygène (figure I.3). Elle appartient au groupe d'espace Pn3m.



**Figure I.3.** Représentation schématique de la maille élémentaire de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Quelques propriétés physiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont réunies Table I.2.

Masse volumique	$6,10 \text{ g cm}^{-3}$
Masse moléculaire	$143.092 \text{ g mol}^{-1}$
Paramètre de maille à la température ambiante	Cubique $a = 4,27 \text{ \AA}$
Point de fusion	1508 K
Constante diélectrique relative	7,5
Masse d'un électron de la bande de conduction	$0,98 m_e$
Masse d'un trou de la bande de valence	$0,58 m_e$
Longueur de la liaison Cu-O	$1,84 \text{ \AA}$
Longueur de la liaison O-O	$3,68 \text{ \AA}$
Longueur de la liaison Cu-Cu	$3,02 \text{ \AA}$
Capacité de chaleur spécifique ( $C_p$ )	$70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Conductivité thermique ( $k$ )	$4,5 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Coefficient thermique d'expansion	$2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Diffusivité thermique ( $\alpha$ )	$0,015 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Table I.2.** Propriétés physiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (d'après (Ghijsen et al. 1988), (Restori et Schwarzenbach 1986), (Borgohain et al. 2002)).

$\text{Cu}_2\text{O}$  est un semi-conducteur à gap direct, naturellement de type p avec une largeur de bande interdite de 2,17 eV.

Ses propriétés de conversion photoélectrique sont suffisamment élevées pour permettre son utilisation dans la fabrication de cellules solaires avec une efficacité maximale théorique possible de 13% (Suzuki et al. 2011)

L'oxyde cuivreux est couramment utilisé comme pigment rouge dans les émaux et les verres, comme fongicide, comme ingrédient de certains lubrifiants et comme agent antisalissure pour les peintures marines.

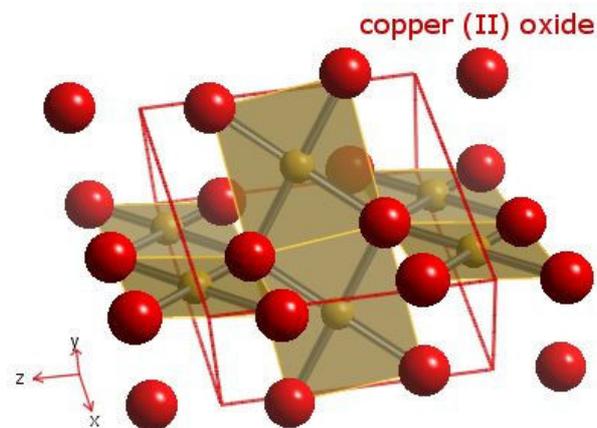
### I.2.1.b. Cas de CuO

CuO présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$ . Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène

(respectivement de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (figure I.4).

CuO est un semi-conducteur naturellement de type p avec une bande interdite de 1,4 eV et un gap indirect. Il est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de 0,60  $\mu\text{B}$ . CuO a des propriétés similaires à celles des cuprates supraconducteurs à haute température, mais n'est composé que de liaisons Cu-O.

CuO est utilisé dans les capteurs de gaz, dans les piles solaires, comme catalyseur (Chen *et al.* 2008). À cause de sa faible symétrie, CuO présente des propriétés ferroélectriques (Kimura *et al.* 2008). CuO est encore utilisé comme agent de polissage des verres optiques ou comme pigment par exemple.



**Figure I.4.** Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO.

Quelques propriétés physiques de CuO sont réunies Table I.3.

Masse volumique	6,32 g cm <sup>-3</sup>
Masse moléculaire	79,55 g mol <sup>-1</sup>
Paramètre maille à la température ambiante	Monoclinique $a = 4,68 \text{ \AA}$ , $b = 3,42 \text{ \AA}$ , $c = 5,12 \text{ \AA}$ , $\beta = 99,54^\circ$
Point de fusion	1599 K
Constante diélectrique relative	12,0
Masse d'un électron de la bande de conduction	0,16-0,46 $m_e$
Masse d'un trou de la bande de valence	0,54-3,7 $m_e$
Longueur de la liaison Cu-O	1,95 $\text{Å}$
Longueur de la liaison O-O	2,62 $\text{Å}$
Longueur de la liaison Cu-Cu	2,90 $\text{Å}$
Capacité de chaleur spécifique (Cp)	460 $\pm$ 10 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Coefficient thermique d'expansion	12,5 $\times 10^{-6}$ K <sup>-1</sup>
Conductivité thermique (k)	17 W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>

**Table I.3.** Propriétés physiques de CuO (d'après (Chen *et al.* 2008) et (Asbrink et Norrby 1970)).

## I.2.2. Propriétés des oxydes de cuivre nanométriques

Les oxydes de cuivre acquièrent des propriétés spécifiques lorsque leur taille devient inférieure à la dizaine de nanomètres typiquement. Dans cette partie, nous présentons quelques exemples de changements de propriétés qui ont pu être observés.

$\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  sont des semiconducteurs naturellement de type p. Balamurugan *et al.* (2004) ont rapporté que la semi-conductivité de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est modifiée du type p au type n lorsque leur taille devient inférieure à 10 nm. En outre, les nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont fait l'objet d'une attention considérable en raison de leur utilisation potentielle dans les dispositifs optoélectroniques opérant dans la région jaune-vert du spectre visible (Jung *et al.* 2007).

Le comportement quantique des nanoparticules d'oxyde de cuivre peut être exploité pour réaliser la photolyse de l'eau. La décomposition photocatalytique de l'eau en  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  sous irradiation visible est possible sitôt que la taille de la nanoparticule est suffisamment petite pour permettre une diminution de son gap optique par confinement quantique (Hara *et al.* 1998).

L'apparition des supraconducteurs à haute température critique à base d'oxyde de cuivre (les fameux  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ) depuis 1986 a permis de développer intensément les recherches autour de ces composés. Ils dérivent tous de matériaux parents isolants antiferrromagnétiques. La relation étroite entre magnétisme et supraconductivité est une question de fond qui reste encore soumise à débat. La supraconductivité de ces composés est notamment contrôlée par la structure, la composition, la densité et la nature de porteurs (Dai *et al.* 2000).

$\text{Cu}_2\text{O}$  a une énergie de liaison excitonique élevée (140 meV) qui permet l'observation à basse température de séries bien définies de caractéristiques excitoniques dans le spectre d'absorption et de luminescence du  $\text{Cu}_2\text{O}$  massif. Le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence ont la même parité, de sorte que la transition dipolaire électrique de l'un à l'autre est interdite. La synthèse de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  présentant un comportement quantique est difficile en raison du faible rayon de Bohr de l'exciton, lequel n'est que 0,7 nm (Borgohain *et al.* 2002).

Les études en spectroscopie UV-Visible de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dispersées dans des films minces de Nylon 11 ont révélé que l'absorption de  $\text{Cu}_2\text{O}$  augmentait dès 600 nm (région où se produit l'absorption du matériau massif à température ambiante) avec l'augmentation de la taille et de la concentration des particules dispersées (Deki *et al.* 1998). Ces auteurs ont aussi montré que le spectre d'absorption du composite avec des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de 6,7 nm de taille moyenne, c'est-à-dire les plus grosses qu'ils aient utilisées, présentait un large épaulement vers 350 nm, décalage vers les énergies plus faibles qu'ils associent à un effet de diffusion de la lumière à cause de l'agglomération des particules de grosses tailles.

Fan *et al.* (2004) ont élaboré des nanocristaux de  $\text{CuO}$  par une méthode de précipitation-pyrolyse avec des distributions monodisperses entre 7 et 30 nm. La bande d'absorption UV-Visible correspondante montre un décalage vers le bleu qui est caractéristique d'une bande de transition indirecte et d'un système fortement corrélé. Ce phénomène optique indique que les

nanocristaux ont une taille suffisamment petite pour permettre un effet de taille quantique similaire à celui observé pour des oxydes de métaux de transition fortement corrélés.

Zheng *et al.* (2008) ont observé une expansion thermique négative géante, environ 4 fois plus importante que celle de  $ZrW_2O_8$  notamment. Le comportement d'expansion thermique négative peut être interprété dans les cas où cet effet est limité par les phonons de faible énergie, tandis que pour des expansions géantes, aussi bien positivement que négativement, il faut avoir recours à la flexibilité géométrique du matériau. Ces auteurs suggèrent donc que cet effet est une propriété générale des nanoparticules dans lesquelles un fort couplage se produit entre magnétisme et réseau cristallin.

### 1.3. L'oxydation du cuivre

#### 1.3.1. Mécanismes d'oxydation des métaux

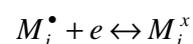
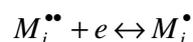
L'oxydation des métaux peut être décrite par 4 situations. La croissance de l'oxyde peut avoir lieu vers l'extérieur ou vers l'intérieur de la couche en formation. Pour décrire les mécanismes, on choisit d'adopter les notations de Kröger-Vink (voir encadré ci-dessous). L'unité diffusante au travers de la couche est fournie entre parenthèses.

$M_{metal}^x$	site métallique normalement occupé par un atome de métal M
$M_i^{\bullet\bullet}$	atome de métal M chargé deux fois positivement en position interstitielle
$M_M^x$	site cationique de l'oxyde normalement occupé par un atome de métal M
$O_O^x$	site anionique de l'oxyde normalement occupé par un atome d'oxygène O
$V_M$	lacune neutre d'un atome de métal M dans l'oxyde
$V_{metal}$	lacune neutre d'un atome de métal M dans le métal
e	électron
$h^\bullet$	trou

La notation  $(M_i^{\bullet\bullet} + 2e)$  ne présume pas de la nature du défaut diffusant. Ce peut être :

- un atome de métal interstitiel chargé deux fois positivement et deux électrons  $M_i^{\bullet\bullet} + 2e$ ,
- un atome de métal interstitiel chargé une fois positivement et un électron  $M_i^\bullet + e$ ,
- un atome de métal interstitiel neutre  $M_i$ .

On considère généralement que les porteurs de charges sont en équilibre entre eux selon les réactions du type :



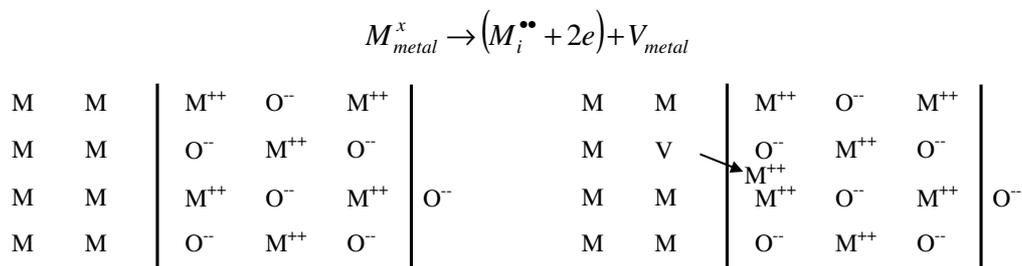
Ainsi, si le défaut majoritaire est neutre, on a  $x = M_i^x$ ,  $x$  désignant l'écart à la stœchiométrie. En revanche, si le défaut majoritaire est  $M_i^\bullet$  ou  $M_i^{\bullet\bullet}$ , on a respectivement  $x = M_i^x + M_i^\bullet$  et  $x = M_i^x + M_i^\bullet + M_i^{\bullet\bullet}$ , en raison des équilibres précédents.

### I.3.1.a. Croissance vers l'extérieur

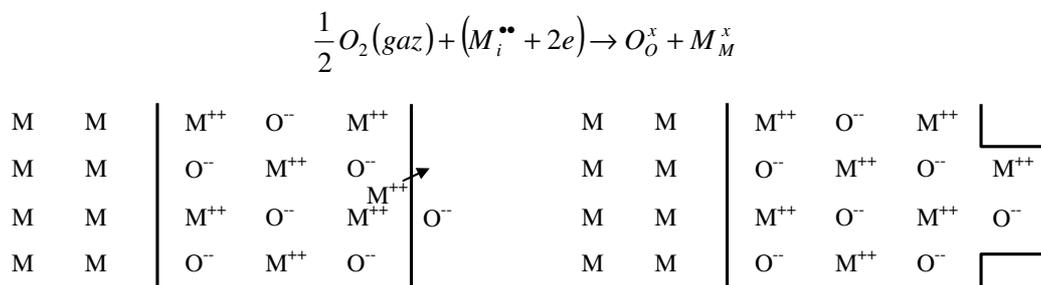
La croissance de l'oxyde se produit vers l'extérieur dans les deux cas suivants.

#### Oxyde de type $M_{1+x}O$ – semi-conduction n

Considérons que l'oxyde est un semi-conducteur de type n sur-stœchiométrique en atomes métalliques. L'injection de défauts (ions métalliques interstitiels) se fait alors à la  $\frac{1}{2}$  interface interne selon le mécanisme :



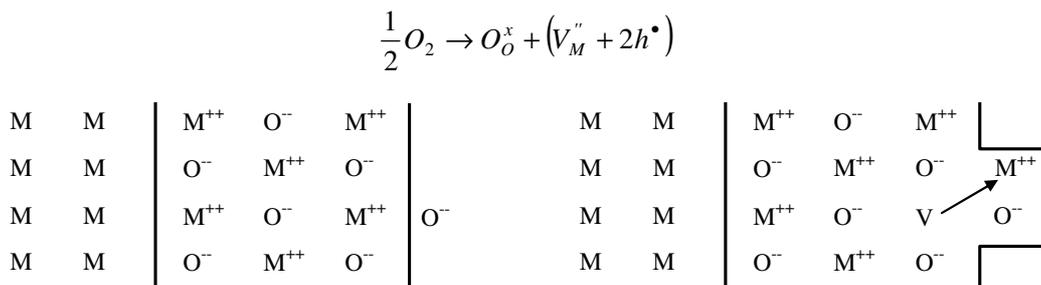
La  $\frac{1}{2}$  réaction externe correspondante est alors :



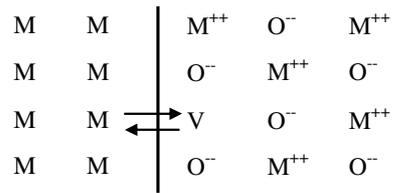
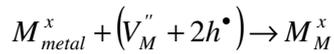
L'édification de l'oxyde se fait à l'interface externe. Il y a accumulation de lacunes à la  $\frac{1}{2}$  interface interne.

#### Oxyde de type $M_{1-x}O$ – semi-conduction p

Considérons à présent que l'oxyde est un semi-conducteur de type p sous-stœchiométrique en atomes métalliques. L'injection de défauts (lacune de métal) à la  $\frac{1}{2}$  interface externe a lieu de la manière suivante :



La  $\frac{1}{2}$  réaction interne correspondante est alors :



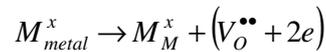
Les lacunes viennent s'accumuler à l'interface interne.

### I.3.1.b. Croissance vers l'intérieur

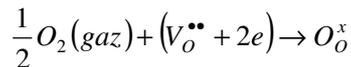
La croissance de l'oxyde se produit vers l'intérieur dans les deux cas suivants.

#### Oxyde de type MO<sub>1-x</sub> – semi-conduction n

Supposons que l'oxyde est un semi-conducteur de type n sous-stœchiométrique en atomes d'oxygène. L'injection de défauts (lacune d'oxygène) à la ½ interface interne a lieu selon :

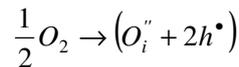


La ½ réaction externe correspondante est alors :

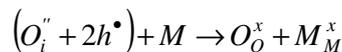


#### Oxyde de type MO<sub>1+x</sub> – semi-conduction p

Pour un oxyde un semi-conducteur de type p sur-stœchiométrique en atomes d'oxygène, l'injection de défauts (ions d'oxygène interstitiels) aura à la ½ interface externe selon le mécanisme :



La ½ réaction interne correspondante est :



## I.3.2. L'oxydation du cuivre

### I.3.2.a. Oxydation à haute température

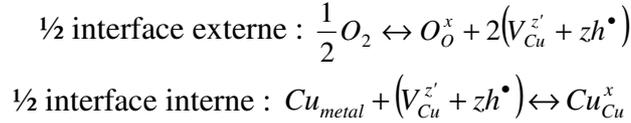
#### i. Cas de Cu<sub>2</sub>O au-delà de 600°C

Sous oxygène pur, on distingue 2 cas selon que la température est au-dessus ou en dessous de 1000°C. Dans le premier cas, on est proche de Log(P<sub>O<sub>2</sub>)=0 et seul Cu<sub>2</sub>O est stable (cf figure I.2). Dans le second, une bicouche Cu<sub>2</sub>O/CuO se forme. Il faut donc travailler sous pression partielle d'oxygène réduite pour étudier la formation de Cu<sub>2</sub>O seul.</sub>

*NB : A partir de 1000°C, la croissance de l'oxyde de cuivre s'opère avec une variation de la proportion des phases CuO et Cu<sub>2</sub>O au cours du temps. A des temps courts, Cu<sub>2</sub>O se forme*

majoritairement tandis que CuO apparaît progressivement dû à une conversion de Cu<sub>2</sub>O et devient majoritaire après quelques dizaines d'heures. Ce processus ralentit fortement la cinétique d'oxydation qui selon Park et Natesan (1993) reste parabolique.

Dans le cas de Cu<sub>2-x</sub>O, on peut partir d'un modèle simple basé sur un défaut de Schottky de charge z. En notation de Kröger-Vink, on a donc :



où z est le degré d'ionisation de la lacune. Pour Cu<sub>2</sub>O, les deux défauts possibles sont V<sub>Cu</sub><sup>x</sup> et V<sub>Cu</sub><sup>'</sup> d'après Jeong et Choi (1996). Ces demi-réactions sont en réalité des équilibres d'interface et elles peuvent donc être définies par des constantes d'équilibre. On établit facilement pour chaque demi-réaction :

$$K_1 = \frac{[V_{Cu}^{z'}]^2 [h^\bullet]^{2z}}{\sqrt{P_{O_2}}} \text{ et } K_2 = \frac{1}{[V_{Cu}^{z'}] [h^\bullet]^z}$$

K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> étant les constantes d'équilibre des 2 demi-réactions. La première loi de Fick donne :

$$\frac{1}{\bar{V}_{Cu_2O}} \frac{dx}{dt} = J_{V_{Cu}^{z'}}$$

où  $\bar{V}_{Cu_2O}$  désigne le volume massique de Cu<sub>2</sub>O. L'expression du flux fait intervenir le gradient de concentration et la loi de Nernst :

$$J_{V_{Cu}^{z'}} = -D_{V_{Cu}^{z'}} \left( \frac{\partial [V_{Cu}^{z'}]}{\partial x} \pm \frac{zq}{RT} [V_{Cu}^{z'}] \frac{\partial V}{\partial x} \right)$$

Le signe dépend du type de semi-conduction (>0 en semi-conduction n). D'après la théorie de Wagner, ce flux peut être exprimé sous la forme d'un simple gradient de concentration en introduisant un coefficient de diffusion moyen :

$$J_{V_{Cu}^{z'}} = -\tilde{D}_{V_{Cu}^{z'}} \frac{\partial [V_{Cu}^{z'}]}{\partial x}$$

En écrivant que le profil de diffusion est linéaire dans l'oxyde, ce qui est généralement le cas, on a :

$$\frac{dx}{dt} = \bar{V}_{Cu_2O} \tilde{D}_{V_{Cu}^{z'}} \left( \frac{[V_{Cu}^{z'}]_{\text{ext}} - [V_{Cu}^{z'}]_{\text{int}}}{x} \right)$$

En supposant que  $[V_{Cu}^{z'}]_{\text{ext}} \gg [V_{Cu}^{z'}]_{\text{int}}$  (sinon, il faut introduire K<sub>2</sub>), comme  $[V_{Cu}^{z'}] = [h^\bullet]$ , il vient :

$$x^2 = 2\bar{V}_{Cu_2O} \tilde{D}_{V_{Cu}^{z'}} (K_1 \sqrt{P_{O_2}})^{\frac{1}{2(z+1)}} t.$$

Le constant parabolique vaut donc  $k_p = 2\bar{V}_{Cu_2O} \tilde{D}_{V_{Cu}^{z'}} (K_1 \sqrt{P_{O_2}})^{\frac{1}{2(z+1)}}$ . On observe que  $k_p = f\left(P_{O_2}^{\frac{1}{4(z+1)}}\right)$

On peut donc théoriquement déterminer à partir de cette loi la charge du défaut responsable de la prise de masse en fonction de P<sub>O<sub>2</sub></sub>. Park et Natesan (1993) obtiennent une dépendance parabolique de l'épaisseur. Ils indiquent comme Tretiakov *et al.* (1972) que pour Cu<sub>2</sub>O, la

constante parabolique évolue en  $k_p = f\left(P_{O_2}^{\frac{1}{4}}\right)$ , ce qui indique donc clairement que  $z = 0$  et que

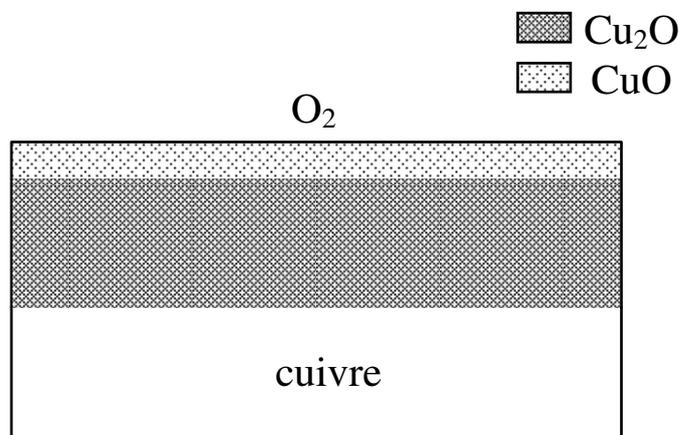
le défaut impliqué dans le transport de masse est  $V_{Cu}^x$ . Ce défaut ne peut donc assurer le transport de charge dans le matériau. Ces conclusions seraient toutefois à nuancer. Les travaux de Porat et Riess (1994) ont montré que, dans la gamme de température [600-972°C], pour des pressions d'oxygène variant de  $10^{-13}$  à 0,1 atm, il fallait distinguer 3 situations :

- Pour des  $P_{O_2}$  assez élevées, le défaut principal est  $V_{Cu}^x$
- Pour des  $P_{O_2}$  assez faibles et à basse température, le défaut principal est  $Cu_i^x$
- Pour des  $P_{O_2}$  assez faibles et au-delà de 972 °C, le défaut principal est  $V_O^x$

D'après les résultats de calculs *ab initio* de Raebiger *et al.* (2007),  $Cu_2O$  serait intrinsèquement semi-conducteur p avec des lacunes de cuivre comme défaut dominant et ce, quelle que soit la pression d'oxygène. La concentration en oxygène interstitiel resterait au mieux d'un ordre de grandeur inférieure à la densité des lacunes de cuivre. Les interstitiels de cuivre seraient encore plus négligeables.

### ii. Cas de CuO au-delà de 750°C

Pour CuO, on forme généralement un oxyde en échelle lors de l'oxydation du cuivre pur. Cet oxyde est constitué de  $Cu_2O$  et de CuO. Thermodynamiquement, CuO ne peut pas être en contact avec Cu, comme nous l'avons vu, mais il est séparé de celui-ci par  $Cu_2O$ . On peut représenter simplement la variation de la proportion de chacune des phases selon l'épaisseur de l'oxyde de la manière suivante (figure I.5) :

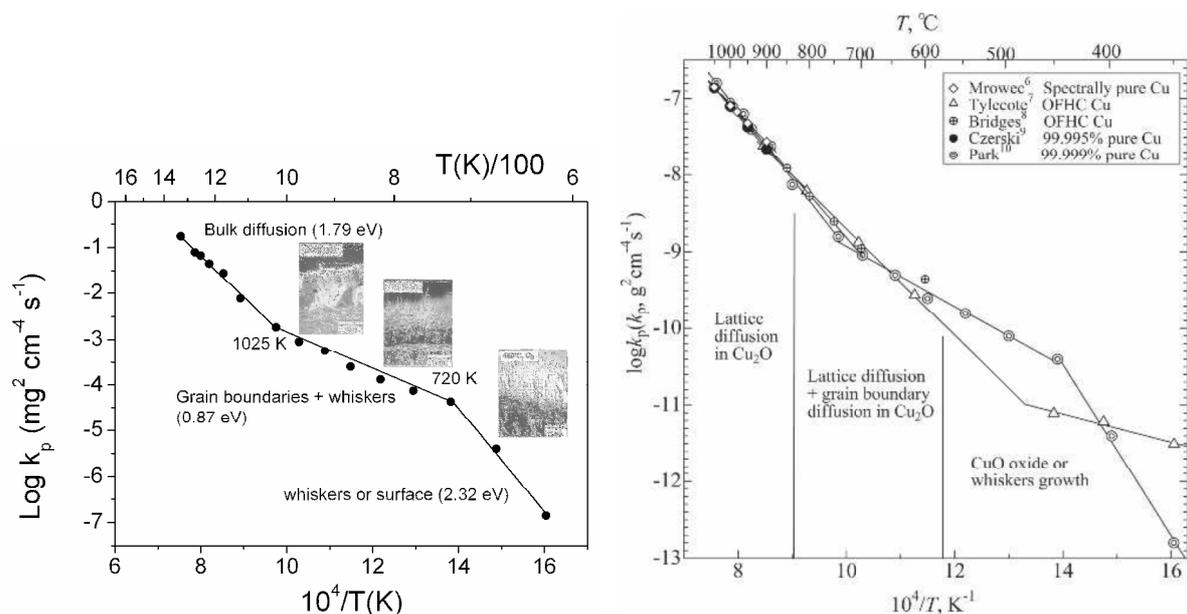


**Figure I.5.** Description simplifiée d'un oxyde en échelle.

La morphologie de l'oxyde évolue fortement avec la température en raison de la prépondérance des mécanismes de diffusion qui modifient singulièrement la manière dont l'oxyde de cuivre croît (figure I.6).

En effet, comme cela est indiqué figure I.6, la diffusion volumique sera concurrencée en dessous de 750°C par la diffusion aux joints de grain, zones concentrées en défauts qui favorisent le transport d'espèces. En dessous de 450°C, ce sont les processus surfaciques qui seraient limitants. Toutefois, le changement de pente présenté figure I.6a. n'est probablement

pas accentué, mais ralenti, comme on peut le voir sur les données obtenues par Zhu et al. (2006) rapportées figure 6.b.



**Figure I.6.** a) A gauche : Evolution de la morphologie des oxydes de cuivre en fonction de la température et constante cinétique associée. Oxydation sous oxygène pur à pression atmosphérique. D'après Park et al. (1993). b) A droite : Evolution de la constante cinétique en fonction de la température selon Zhu et al. (2006).

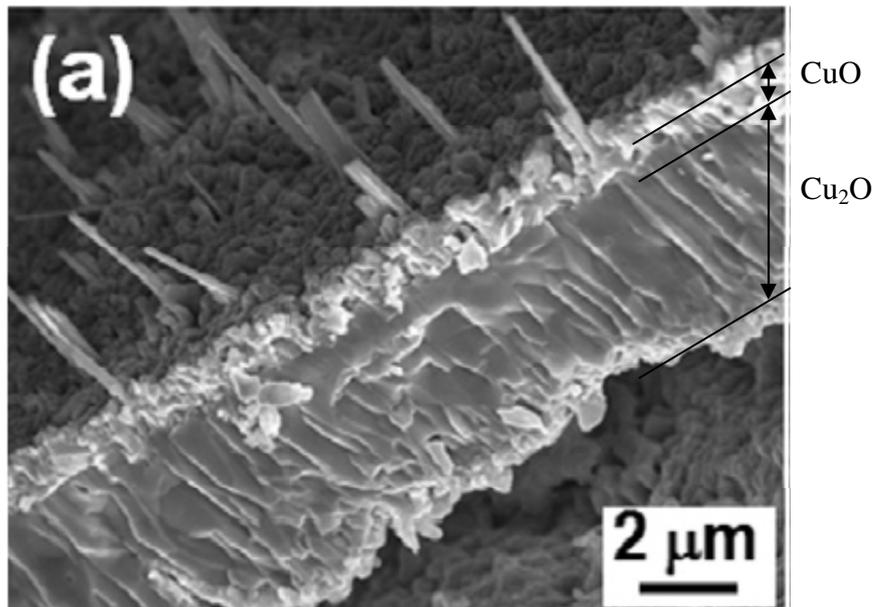
Cette discussion sera reprise en détail au chapitre 3. Tâchons de comprendre maintenant ce qui se produit en dessous de 750°C.

### I.3.2.b. Oxydation à température intermédiaire

#### i. Croissance des nanofils

Yuan et Zhou (2012) ont oxydé du cuivre pur à 450°C pendant des temps allant de 30 min à 4h. Ils observent que des nanofils de CuO croissent sur une couche de CuO reposant sur une couche plus épaisse de Cu<sub>2</sub>O. Les nanofils poussent sur les grains et non aux joints de grains. Les plus petits présentent des variations discrètes de diamètre selon la hauteur, ce qui ne s'observe pas sur les nanofils les plus longs (voir figure I.7).

Les 2 couches croissent de façon parabolique. Cette croissance est due, à ces faibles températures, essentiellement à la diffusion aux joints de grain. Les nanofils ont une structure mono ou bicristalline. Les bicristaux sont dus à la présence de macles comme principal défaut de CuO. L'observation *in situ* de la croissance des nanofils de CuO a notamment été réalisée par Komatsu et Mori (2005) au moyen d'un MEB environnemental. Ils ont pu établir que la croissance des nanofils se produisait par le haut du fil et non par la base. Les anciennes théories de Kofstad notamment sur la présence de dislocations dans les nanofils qui pourraient servir de canal préférentiel de diffusion sont aujourd'hui contredites par les analyses TEM qui démontrent qu'aucune dislocation n'est présente.

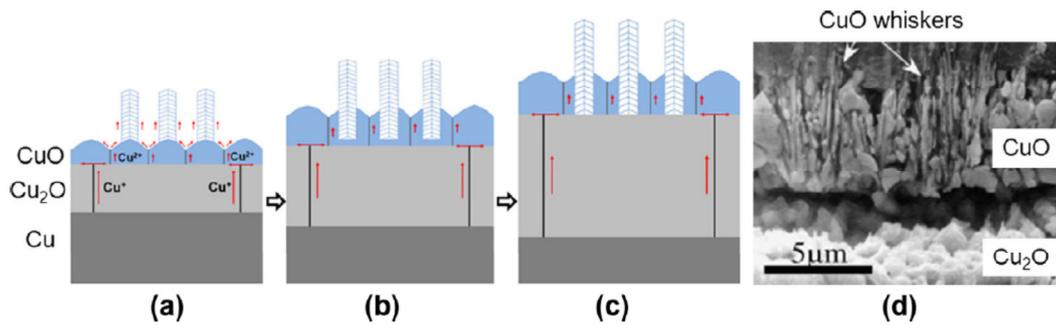


**Figure I.7.** Image MEB d'un échantillon de cuivre oxydé à 450°C pendant 30 min. On remarque la présence de 2 couches en dessous des nanofils : une interne de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , une externe de  $\text{CuO}$  supportant les nanofils. D'après Yuan *et al.* (2011).

Yuan *et al.* (2011) proposent d'expliquer le rôle des contraintes dans la croissance des nanofils en établissant que celles-ci se développent à l'interface  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ , ce qui induirait des contraintes de compression dans  $\text{CuO}$ . La variation de masse volumique des 2 oxydes serait à l'origine des contraintes de compression dans  $\text{CuO}$ . Il faudrait donc pour cela une épaisseur limite de  $\text{CuO}$  que Yuan *et al.* situent à environ 1  $\mu\text{m}$ .

Ces contraintes accélèreraient la diffusion des ions de cuivre aux joints de grain de  $\text{CuO}$  et permettraient l'apport de matière en surface, la croissance des nanofils ayant lieu sur les grains. Celle-ci procède par diffusion surfacique des cations métalliques de cuivre vers le sommet du nanofil, cations qui réagissent avec l'oxygène environnant. Il faut donc que le nanofil présente des bords de marche au sommet qui offrent des sites « kink » (*i.e.* un atome de surface en bord de marche avec 3 proches voisins) ou « step » (*i.e.* un atome de surface en bord de marche avec 2 proches voisins) permettant l'incorporation des atomes provenant des faces latérales du nanofil. Les analyses à haute résolution par TEM montrent en effet la présence de bords de marche à la surface de l'extrémité du nanofil.

Par ailleurs, la croissance de la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se poursuivant, la base des nanofils peut être progressivement enterrée dans le  $\text{CuO}$  (voir figure I.8). Cela a été remarquablement illustré par Yuan *et al.* (2011). Toutefois, d'autres situations ont été rencontrées où l'enfouissement des nanofils n'est pas observé. Les conditions conduisant à enterrer les nanofils ne sont pas connues précisément.



**Figure I.8.** a) premiers stades de croissance des nanofils de CuO sur la surface externe des grains de CuO. b) croissance de la couche de CuO qui enterre progressivement la base des nanofils. c) transformation continue de la couche de CuO en Cu<sub>2</sub>O à l'interface Cu<sub>2</sub>O/CuO conduisant à un contact direct entre la base du nanofil et la couche de Cu<sub>2</sub>O. d) image MEB en coupe d'un échantillon de cuivre oxydé pendant 4h à 600°C. D'après Yuan et al. (2011).

Les travaux de Chen *et al.* (2008) tendent à confirmer un tel mécanisme. Ces auteurs ont étudié l'oxydation à l'air entre 300 et 500°C de feuilles de cuivre de 200 μm et de dépôts PVD de cuivre sur silicium. Les temps de traitement varient entre 30 min et 24h. Ces auteurs montrent :

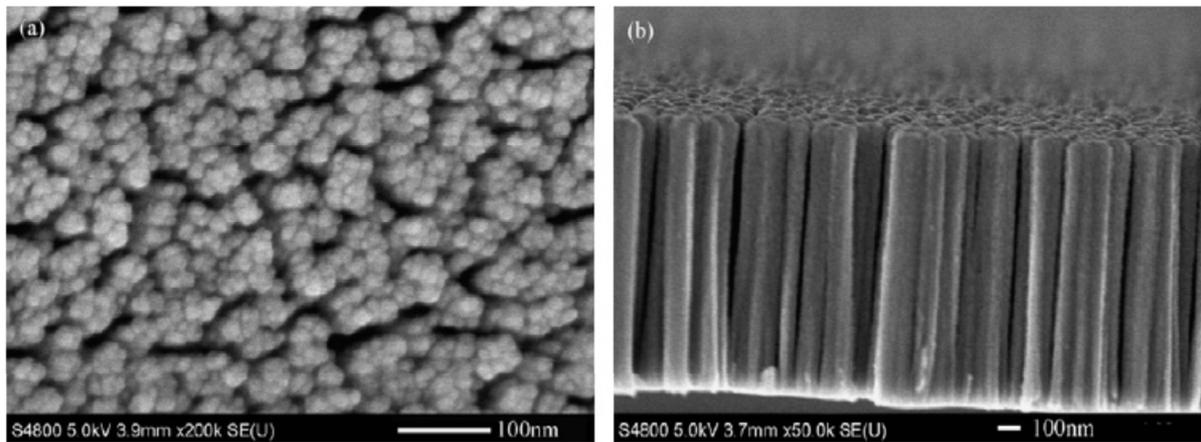
- que la densité de nanofils augmente de 30 min à 4h-8h puis décroît au-delà jusqu'à disparition totale des nanofils après 24h de traitement,
- à 300°C, 8h, ils obtiennent majoritairement du Cu<sub>2</sub>O et très peu de nanofils,
- à 500°C, 8h, le film plisse et des nanofils de CuO apparaissent distribués plus densément sauf sur le sommet des plis, les nanofils n'étant pas de diamètre constant selon leur hauteur.

Ils observent que les films PVD de cuivre de 1 μm sont colonnaires (voir figure I.9). Cela est peut-être lié à la pression de travail mais cette grandeur n'est pas fournie dans l'article. En les oxydant de 300°C à 500°C, ces auteurs notent que Cu<sub>2</sub>O se forme à 300°C tandis que CuO devient majoritaire après 8h à 500°C. La porosité se ferme avec l'oxydation. La texture des films évolue. Très peu de nanofils sont alors obtenus.

Toujours selon ces auteurs, la formation de Cu<sub>2</sub>O à basse température donne des structures poreuses qui relaxent les contraintes et empêchent donc la formation des nanofils. L'élévation de température favorise la diffusion de surface, ce qui tend à lisser les rugosités. Les nanofils disparaissent ainsi à des temps suffisamment longs.

Chen *et al.* (2008) concluent en disant que la croissance des nanofils requiert :

- 1°) l'accumulation et la relaxation de contraintes,
- 2°) la formation de rugosité (surface supplémentaire)
- 3°) la diffusion le long des nanofils pilotée par les contraintes internes
- 4°) une source d'atomes de cuivre en continu assurée par un substrat assez épais.



**Figure I.9.** Images MEB des films de cuivre PVD. a) vue de dessus. b) vue en coupe. D'après Chen *et al.* (2008).

Dans l'article de Chen *et al.* (2008), il apparaît en filigrane l'idée que  $\text{Cu}_2\text{O}$  crée des porosités tandis que  $\text{CuO}$  non. La question de la nature des espèces diffusantes dans  $\text{CuO}$  reste ouverte. Cela se retrouve dans l'analyse faite par Carel *et al.* (1999) qui montre la complexité des phénomènes diffusionnels dans  $\text{CuO}$ .

## ii. Croissance des nanoparois

Il ne semble pas que la croissance de nanoparois (aussi appelées platelets) soit possible par simple traitement d'oxydation thermique du cuivre. Différents mécanismes de formation de nanoparois ont été proposés sur d'autres oxydes métalliques. Dufour et Morin (1993) mettent tout d'abord en exergue le fait que l'état initial du métal ainsi que la présence d'impuretés sont des paramètres fondamentaux influençant la croissance de telles nanostructures. Dans le cas de  $\text{NiO}$  qu'ils étudient entre 600 et 800°C et pour de fortes pressions partielles d'oxygène, les faibles étant rédhitoires à la croissance de nanoparois, un pré-traitement d'oxydation-réduction de Ni modifie fortement le résultat de l'oxydation. Dufour et Morin observent que les nanoparois de  $\text{NiO}$  sont des bicristaux. Ils croissent sur une couche d'oxyde native soumise à de fortes contraintes épitactiques. Le transport requis pour expliquer la croissance des nanoparois par le haut et non par la base peut être :

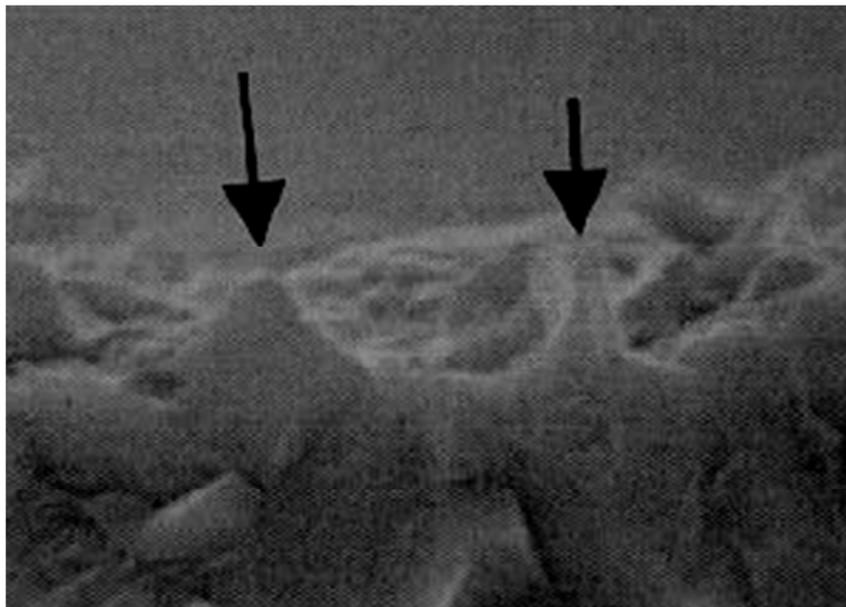
- la diffusion de surface
- la diffusion interne accélérée par des tubulures ('pipes') – pour les oxydes de fer, *e.g.*
- l'ascension via les dislocations ('dislocation climb')

Dans le cas du nickel, Dufour et Morin proposent que la croissance ait lieu par diffusion interne ou via les dislocations en raison notamment de l'absence de variation de taille du platelet le long de sa hauteur et de coalescence entre les platelets.

Dans le cas de l'oxydation du fer, Bertrand *et al.* (2010), expliquent que les morphologies obtenues dépendent de la présence de vapeur d'eau dans l'air (pression atmosphérique) à basse température, de 300 à 500°C. Sans vapeur, pas de nanostructure. L'eau se dissocierait plus facilement que  $\text{O}_2$  et permettrait d'obtenir un effet similaire à celui d'une post-décharge, même si le rôle de l'hydrogène n'est pas clarifié. Cela est aussi affirmé par Raynaud et Rapp (1984) qui imaginent que l'étape de dissociation serait limitante, la diffusion dans les tubulures étant très rapide. A haute température, cet effet spécifique à l'eau serait alors

négligeable. Bertrand *et al.* (2010) remarquent également le passage des nanostructures par un maximum pour l'hématite et l'enfouissement des nanostructures, le temps nécessaire à cette évolution dépendant de la température. A 300°C, les nanofils sont plus fins et plus nombreux qu'à 400°C où la diffusion latérale s'accélère le long des macles (twin boundaries) qui se forment alors. D'après Voss *et al.* (1982), ce phénomène aurait lieu dans tous les cas au-delà de 700°C où les macles seraient toujours présentes dans les nanostructures d'hématite. Ces auteurs ont étudié la formation des nanostructures d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) entre 600 et 800°C sous pression partielle d'oxygène faible. Ils établissent la présence de canaux de diffusion privilégiés ('pipes') dans les nanofils et les nanoparois ('blades' dans leur cas). Ils proposent enfin qu'« il est probable que la formation de macles durant la croissance conduise à un changement de morphologie des parois de fil à plaque ».

La formation de nanoparois a été étudiée de manière approfondie pour NiO par Peraldi *et al.* (2002) à 700°C. La densité et la taille des nanoparois est fonction de l'épaisseur de NiO. Elles n'apparaissent pas avant 1  $\mu\text{m}$  typiquement. Selon ces auteurs, la germination des platelets ne serait due à aucun défaut, mais à la croissance de la couche d'oxyde elle-même ! Cela s'illustrerait notamment par la géométrie de ces objets (figure I.10).



**Figure I.10.** Images MEB d'un film de NiO. Les flèches indiquent les nanoparois vues en coupe. D'après Peraldi *et al.* (2002).

### I.3.2.c. Oxydation à basse température

#### i. Cas de $\text{Cu}_2\text{O}$ en dessous de 300°C

En général, le paramètre de maille d'un oxyde est plus grand que celui du métal dont il est issu. Cet écart rend peu probable la formation d'une interface cohérente. Le modèle CSL « coincidence site lattice » permet de décrire l'établissement de relations d'hétéro-épitaxie dans des systèmes à fort écart de paramètres de maille avec d'assez petites déformations de réseau.

Cette théorie prédit que l'empilement présente un minimum local d'énergie si l'atome  $m$  de l'oxyde coïncide avec l'atome  $n$  du métal grâce à un écart minimal de paramètre de maille égal à  $f = -(ma_{oxy} - na_{met})/ma_{oxy}$  où  $a_{oxy}$  et  $a_{met}$  sont les paramètres de maille des mailles non contraintes.  $m$  et  $n$  sont deux entiers tels que  $n = m \pm 1$  et  $a_{oxy}/a_{met} = m/n$ .

Pour  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}$ , les paramètres de maille sont respectivement de 4,269 Å et 3,61 Å, ce qui donne  $\delta = (a_{oxy} - a_{met})/a_{oxy} = 15,4\%$  et une interface structurée en  $m \times n = 6 \times 7$  qui donne  $f = 1,22\%$ .

Pour  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Zhou (2009) montre que le modèle CSL ne fonctionne pas. Les relations d'hétéro-épitaxie entre  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}$  sont  $[111]_{\text{Cu}_2\text{O}} \parallel [111]_{\text{Cu}}$  et  $(20\bar{2})_{\text{Cu}_2\text{O}} \parallel (20\bar{2})_{\text{Cu}}$ .

Rhodin (1950) avait montré que l'oxydation du cuivre sous oxygène pur jusqu'à la température ambiante suit la théorie de Mott-Cabrera, la cinétique d'oxydation adoptant la loi suivante :

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(\frac{naV}{xkT} - \frac{W_0}{kT}\right)$$

$V$  est la chute de potentiel au travers de la couche et  $W_0$  une énergie liée aux énergies de mise en solution des cations dans la couche et de diffusion au travers de la couche.  $W_0 = U_{\text{sol}} + U_{\text{diff}}$ .  $n$  est la charge de l'ion sautant une distance  $a$  élémentaire dans le réseau.

A plus haute température, de 100 à 250°C, la cinétique évolue vers une loi cubique :

$$x^3 = A(T) \exp\left(-\frac{W_1}{kT}\right)$$

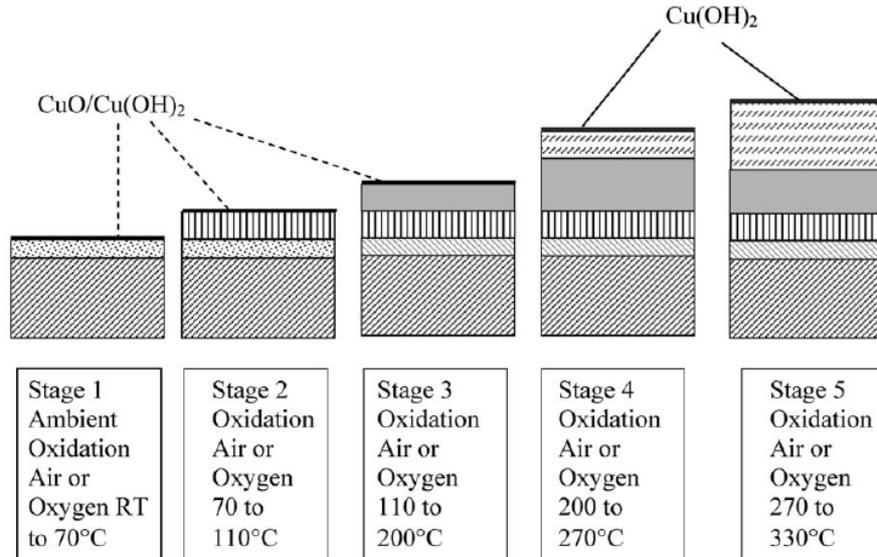
Ce sont les ions cuivre qui diffusent vers l'extérieur. En contrepartie, il y a injection de lacunes cationiques à l'interface externe.

## ii. Cas de $\text{CuO}$ en dessous de $0.3 \times T_m$

Si l'on en croit Lenglet *et al.* (1995), le cuivre s'oxyderait entre 200°C et 300°C rapidement en  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  puis un processus lent conduirait à la formation de  $\text{CuO}$ .  $\text{CuO}$  germerait lors de « l'agrégation de lacunes internes aux oxydes cupreux » (voir aussi Lefez *et al.* (1994).) Ce mécanisme précède la formation d'une structure d'échelle de type  $\text{CuO}/\text{Cu}_3\text{O}_2/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  obtenue à températures intermédiaires ( $\sim 0.3 T_m$ ).

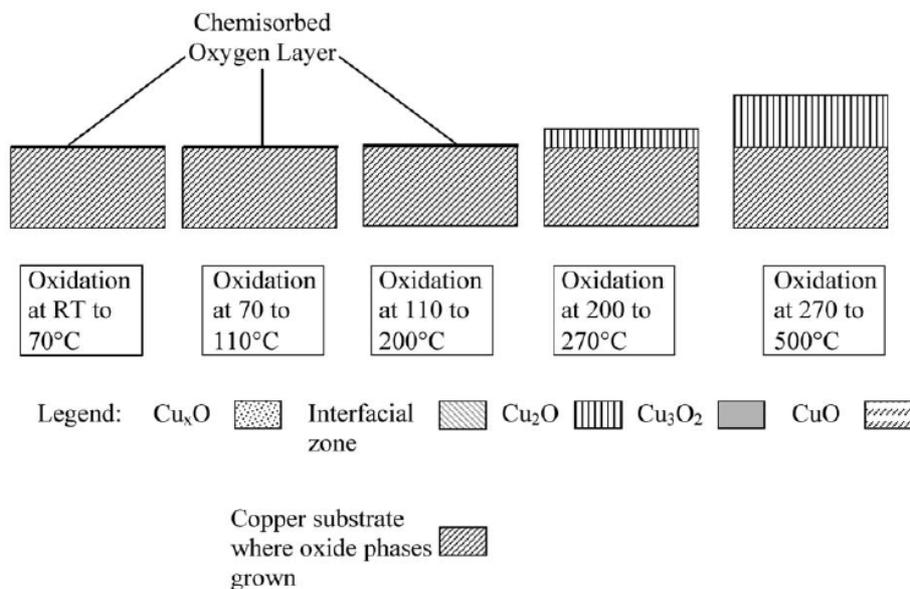
Le point particulièrement important ici est que, dans les premiers instants, la couche est homogène en composition et en épaisseur.  $\text{CuO}$  apparaît plus tard, principalement à l'extrême surface. Par la suite, la quantité de  $\text{CuO}$  formée semble diminuer lorsqu'elle est analysée par XPS. En fait, la différence de cinétique entre la formation de  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  à partir de  $\text{Cu}$  et de  $\text{CuO}$  à partir de  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  conduit à une couche hétérogène (mélange de phases) contenant des agrégats de  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Schennach et Gupper (2003) ont montré notamment par Raman que  $\text{Cu}_2\text{O}$  se forme entre 70 et 130 °C,  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  entre 150 and 250°C et  $\text{CuO}$  au-delà de 250°C.

La nature de l'oxyde d'échelle formé a été étudiée également par Cocke *et al.* (2005) qui présentent un schéma simplifié de l'oxydation (figures I.11 et I.12).



**Figure I.11.** Croissance de l'oxyde de cuivre à l'air (voir figure suivante pour l'indexation des phases). D'après Cocke et al. (2005).

Ces mêmes auteurs précisent que la croissance sous pression réduite d'oxygène ne fournit pas  $\text{Cu}_3\text{O}_2$ .



**Figure I.12.** Croissance de l'oxyde de cuivre à  $2 \times 10^{-2}$  torr. D'après Cocke et al. (2005).

### I.3.3. Conductivité électrique et porteurs de charge

#### I.3.3.a. Cas de $\text{Cu}_2\text{O}$

Le transport de charge n'est pas nécessairement assuré par les mêmes défauts que ceux qui permettent l'édification de la couche d'oxyde. On peut accéder à la nature du défaut qui transporte les charges électriques en mesurant la conductivité électrique. Les porteurs de

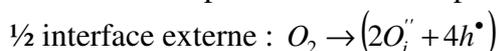
charges étant les trous en semi-conduction p, en utilisant la constante d'équilibre d'interface externe, on établit facilement que :

$$[h^\bullet] \propto P_{O_2}^{\frac{1}{4(z+1)}}$$

On trouve alors que pour  $z = 0$  (i.e. le défaut majoritaire dans  $Cu_2O$  est  $V_{Cu}^x$ ), la conductivité électrique ne dépend pas de  $P_{O_2}^1$  puisque  $[h^\bullet] = 0$ . Pour  $z = 1$ , on a  $[h^\bullet] \propto P_{O_2}^{1/8}$ . Pour  $z = 2$ ,  $[h^\bullet] \propto P_{O_2}^{1/12}$  et non  $P_{O_2}^{1/6}$  comme on le trouve dans le tableau 1 de Park et Natesan (1993) page 412 car l'oxyde formé n'est plus  $Cu_2O$  mais  $CuO$ . Roy *et al.* (1998) confirment cette erreur dans l'article de Park et Natesan. Toutefois, l'état d'oxydation de Cu dans  $Cu_2O$  est +I et non +II. Le fait de choisir  $z = 2$  supposerait donc que les sites du cuivre pourraient être plus oxydés que nécessaire, mais cela permettrait d'interpréter les résultats de Maluendra *et al.* (1981) qui ont établi que la conductivité de  $Cu_2O$  évoluait en  $[h^\bullet] \propto P_{O_2}^n$  avec  $n < 1/8$ . Maluendra *et al.*, évoquent la possibilité d'un transport par des paires de défauts ( $V_{Cu}'V_{Cu}^x$ ). Cette hypothèse est écartée par Park et Natesan.

Toutefois l'idée de considérer l'existence de multiples défauts ioniques dans  $Cu_2O$  s'est imposée progressivement. Cette hypothèse avait été avancée par Mrowec *et al.* (1974) qui proposaient plus logiquement l'existence de lacunes neutres et ionisées 2 fois. Ils proposent que  $V_{Cu}'' / (V_{Cu}^x + V_{Cu}'') \approx 2 - 3\%$ . Peterson et Wiley (1984) proposent des lacunes neutres et ionisées une fois.

Le mécanisme précédent ne serait pas valable selon Park et Natesan qui proposent plutôt :



Ils suggèrent que les trous seraient portés par les ions cuivres du réseau et écrivent la  $\frac{1}{2}$  réaction externe :  $O_2 + Cu_{Cu}^x \rightarrow 2O_i'' + 4Cu_{Cu}^\bullet$ . En utilisant l'équilibre externe, ils obtiennent :

$$\frac{[h^\bullet]^4 [O_i'']^2}{P_{O_2}} = K$$

Comme  $[h^\bullet] = 2[O_i'']$ , il vient :

$$[h^\bullet] \propto P_{O_2}^{1/6}$$

Ce mécanisme résulte de ce que, dans  $Cu_2O$ , la conductivité électrique dépendrait de  $P_{O_2}^{1/6}$  et de la température en raison du mécanisme de conduction par les trous dont l'énergie d'activation est de l'ordre de  $0,63 \pm 0,1$  eV selon la valeur de  $P_{O_2}$ . Il semble aujourd'hui établi que cette approche n'est pas pertinente.

On trouve une variante intéressante dans le modèle de Xue *et al.* (1990). Ces auteurs considèrent 4 types de défauts, à la fois de type Schottky et Frenkel (2 lacunes et 2

<sup>1</sup> En réalité, il est possible qu'elle en dépende car le matériau contient une quantité non négligeable de défauts ioniques.

interstitiels). Cela rend le modèle suffisamment flexible pour obtenir un bon accord avec toutes les données expérimentales.

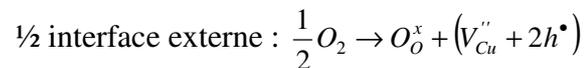
Enfin, les travaux de Porat et Ries (1994) ont montré que, dans la gamme de température [627-1027°C], pour des pressions d'oxygène variant de  $10^{-12}$  à 0,15 atm, il fallait distinguer 2 situations :

pour des températures supérieures à 877°C, le défaut principal est  $O_i''$ ,

pour des températures inférieures à 677°C, le défaut principal est  $V_{Cu}'$ .

### I.3.3.b. Cas de CuO

La conductivité électrique dans CuO ne dépend pas de  $P_{O_2}$  sur une large gamme de température (à partir de 300°C et au-delà). Dans le cas de  $Cu_{1-x}O$ , Jeong et Choi (1996) indiquent :



Pour CuO, les défauts principaux seraient  $V_{Cu}''$ . La réaction à la  $\frac{1}{2}$  interface interne ne peut pas être explicitement fournie car elle ne s'applique pas à du cuivre pur mais à un autre oxyde de cuivre.

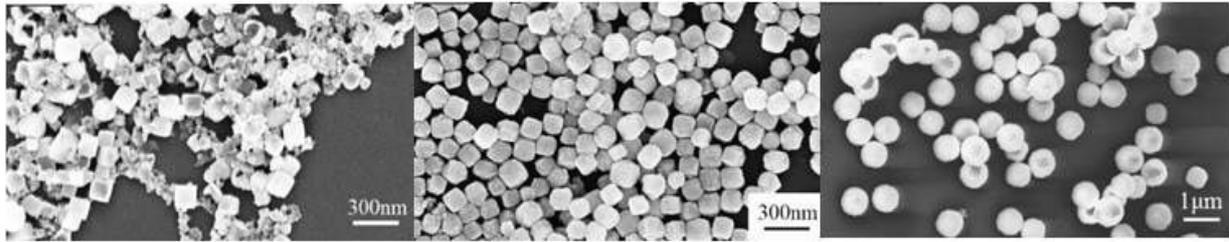
## I.4. Les procédés de synthèse des nanostructures d'oxyde de cuivre

### I.4.1. Voie liquide

Les procédés de synthèse de nanoparticules en phase liquide sont particulièrement intéressants pour produire de larges quantités de matière. Ils ne permettent pas, le plus souvent, de localiser les objets formés à des endroits précis sur un substrat. Ce sont pour la plupart des procédés hydrothermaux ou électrochimiques.

Gou et Murphy (2003) ont réalisé la synthèse de nanocubes de  $Cu_2O$  par chauffage à 55°C d'une solution de  $CuSO_4$  dans du cetyltriméthylammonium (un surfactant), dilué dans un deuxième temps dans de l'ascorbate de sodium. Les nanocubes de quelques centaines de nanomètres de côté sont des assemblages de nanoparticules et semblent présenter une structure poreuse. De manière similaire, Teo *et al.* (2006) ont produit des nanocubes creux de  $Cu_2O$ , assemblage de nanoparticules plus petites, par voie hydrothermale. Ils ont notamment mis en exergue l'importance du phénomène de coalescence de type Ostwald qui permet la formation d'intérieurs creux.

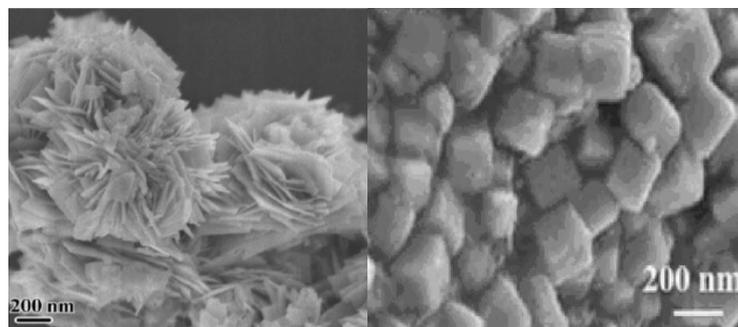
Huang *et al.* (2008) ont réussi à modifier la forme cubique des assemblages de nanoparticules. S'ils sont parvenus à préparer aussi des nanoboîtes et des nanocubes, ils ont en plus obtenu des nanosphères d'oxyde cuivreux par réduction de  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  dilué dans de l'éthylène glycol à différentes concentrations de poly(vinyl-pyrrolidone) ou PVP. Ils sont parvenus à contrôler la forme des nanostructures en changeant la concentration de PVP. La phase  $Cu_2O$  est obtenue à des températures de réaction de 180-185 °C et pour des temps de traitement de 30-45 min (figure I.13)



**Figure I.13.** Images MEB de nanostructures de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues avec différentes concentrations de PVP. D'après Huang *et al.* (2008).

D'autres géométries sont également possibles par voie hydrothermale. Des nanofils de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont ainsi été synthétisés par Liu *et al.* (2009) par réduction de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  dans l'éthylène glycol à  $160^\circ\text{C}$  et pendant 18 heures. Les nanofils ont typiquement 30 nm de diamètre et 300 nm de longueur. Ils sont tout de même assemblés en « biscuits » selon la terminologie des auteurs, c'est-à-dire en parallélépipèdes droits. La morphologie et la composition de la phase obtenue dépend de la température et des solvants.

Ma *et al.* (2010) ont synthétisé des nanofleurs de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (figure I.14) à partir de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et d'acétamide dissous dans du diéthylène glycol à  $180^\circ\text{C}$ . Ils ont trouvé que les nanofleurs sont composées de feuillets très fins de 15 nm d'épaisseur. En remplaçant l'acétamide par de l'eau distillée, ils ont obtenu des cubes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  d'environ 200 nm de côté. Les largeurs de la bande interdite pour les fleurs et les cubes sont respectivement de 2,25 eV et 2,16 eV, ce qui montre que la taille et la morphologie de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont les deux facteurs principaux affectant la largeur de bande interdite.

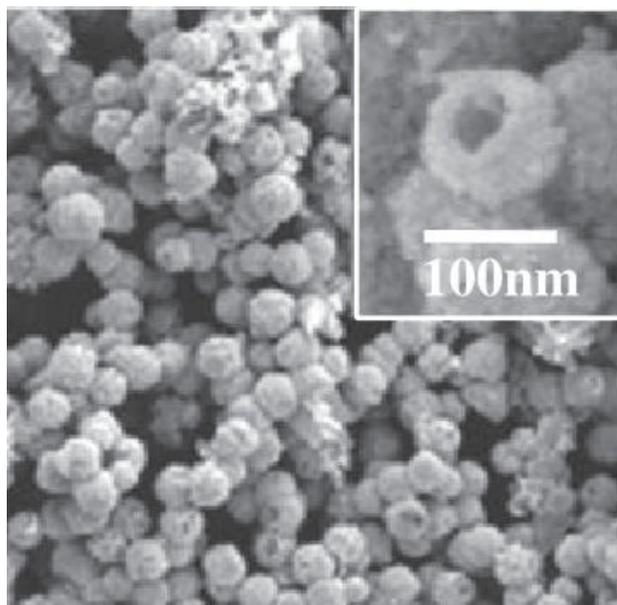


**Figure I.14.** Images MEB de nanofleurs et de nanocubes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . D'après Ma *et al.* (2010).

Hsieh *et al.* (2003) ont synthétisé des réseaux de nanofibres de  $\text{CuO}$  par croissance autocatalytique en utilisant des sites de germination de cuivre orienté (111). Ces sites ont été obtenus en réalisant des motifs de cuivre déposés au travers d'un gabarit posé sur un substrat de cuivre. Le dépôt a été réalisé par application d'un champ électrique de  $15 \text{ V cm}^{-1}$  dans une solution de sulfate de cuivre. Le gabarit était une membrane en polycarbonate. Par traitement d'oxydation thermique à l'air, les motifs de cuivre électrodéposés ont été transformés en réseaux de nanofibres de  $\text{CuO}$ .

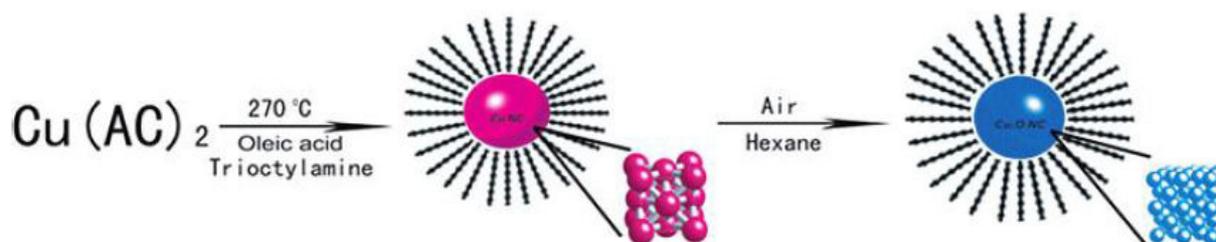
Yang *et al.* (2009) ont synthétisé des nanosphères uniformes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  par dissolution de sucre dans une solution de  $\text{CuSO}_4$ . Cette solution est mélangée à une solution stœchiométrique de  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaOH}$  avant ajout d'acide ascorbique à la température

ambiante. Le diamètre des nanosphères (figure I.15) de  $\text{Cu}_2\text{O}$  peut être contrôlé entre 90 et 280 nm, par ajout de différentes quantités de sucre dans la solution.



**Figure I.15.** Image MEB de nanosphères de  $\text{Cu}_2\text{O}$  élaborées à partir de sucre. D'après Yang *et al.* (2009).

Yin *et al.* (2005a) ont utilisé une solution contenant de l'acétate de cuivre, de l'acide oléique et de la trioctylamine qu'ils ont chauffé rapidement à 180 °C. Sous azote, la couleur change graduellement, produisant finalement un colloïde gris. La solution a été maintenue à cette température pendant 1 h, puis chauffée rapidement à 270 °C pendant une heure avant d'être refroidie à température ambiante. Les nanoparticules sont alors formées par mélange de la solution obtenue avec de l'éthanol et sont ensuite dispersées dans l'hexane. Le diamètre moyen des nanocristaux de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est compris entre 3,6 à 10,7 nm, selon la valeur du rapport molaire entre l'acide oléique et le précurseur de cuivre (figure I.16).

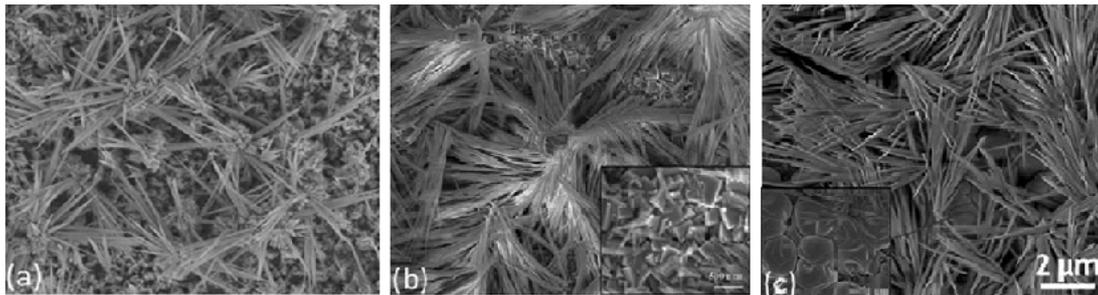


**Figure I.16.** Procédure de synthèse des nanocristaux de  $\text{Cu}_2\text{O}$  utilisée par Yin *et al.* (2005a)

Assez similairement à ce qui vient d'être décrit, les nanocristaux de  $\text{Cu}_2\text{O}$  préparés par Singhal *et al.* (2013) ont aussi été élaborés par décomposition thermique de précurseurs organiques de cuivre : l'acétate de cuivre (II)  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2]$  et le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  acétylacétonate  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  dans des solvants organiques à longue chaîne (acide oléique et trioctylamine, respectivement) à des températures inférieures à 170 °C.

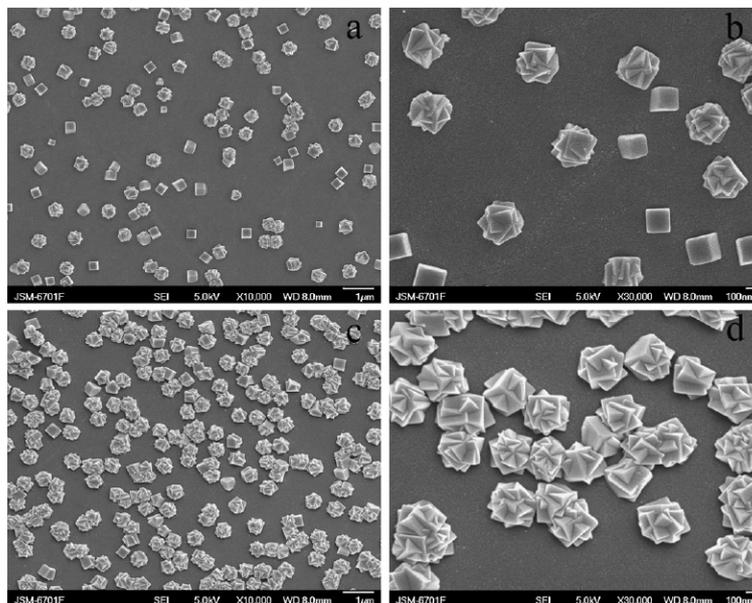
D'autres voies, non hydrothermales, sont également possibles, comme par exemple les voies électrochimiques ou l'ablation de cibles en phase liquide.

Ainsi, Chen *et al.* (2010) ont préparé des nanofils d'oxyde de cuivre par une méthode électrochimique. Dans un premier temps, des films d'oxyde de Cu-W amorphes ont été déposés par co-pulvérisation de cibles de cuivre et de tungstène en atmosphère Ar-O<sub>2</sub> sur des substrats de FTO (oxyde d'étain dopé au fluor). Ces substrats ont été placés dans un système électrochimique à 3 électrodes, l'une d'entre elles étant le substrat, les deux autres une électrode de platine et une électrode de référence (Ag / AgCl saturé par KCl). L'état d'oxydation et la morphologie des nanofils (figure I.17) ont pu être contrôlés par le choix des potentiels appliqués dans un bain électrolytique contenant de l'acide lactique 3M (CH<sub>3</sub>CHOHCOOH) et 0,4 M de CuSO<sub>4</sub> qui fournit une source de cuivre supplémentaire.



**Figure I.17.** Images MEB d'échantillons déposés à des potentiels de (a)  $-0,3$  V, (b)  $-0,4$  V et (c)  $-0,5$  V. (D'après Chen *et al.* 2010)

Gu *et al.* (2010) ont synthétisé des nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O assemblées en « fleurs » (figure I.18) par électrodéposition par impulsion à partir d'une solution alcaline de citrate de cuivre. Sous éclairage, les nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O présentent une bonne réponse photoélectrique. Les auteurs précisent que Cu<sub>2</sub>O pourrait servir de matériau photoelectrocatalytique de référence à l'avenir compte tenu de ses propriétés.



**Figure I.18.** Images MEB de nanoparticules Cu<sub>2</sub>O obtenues par électrodéposition par impulsion à partir d'un bain de citrate de cuivre. Temps de dépôt: (a,b) 0,5 h et (c,d) 1 h. D'après Gu *et al.* (2010).

Enfin, et toujours parmi les procédés en phase liquide, on trouve également l'ablation laser. Liu *et al.* (2011) ont élaboré des nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O à température ambiante par ablation

laser pulsée d'une cible de cuivre dans une solution aqueuse de PVP. Le diamètre moyen des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est d'environ 29 nm. De l'analyse structurale, les auteurs concluent que les nanoparticules sont polycristallines.

## I.4.2. Voie sèche

L'oxydation par voie sèche à basse température conduit à la formation de nano-objets en raison principalement de la présence de courts-circuits de diffusion qui permettent un apport de matière localisé sur la taille du défaut. L'agent oxydant peut être de l'oxygène moléculaire, de l'eau ou toute autre espèce contenant de l'oxygène et susceptible de le céder.

L'oxydation est activée thermiquement en général et est réalisée en portant un échantillon de cuivre à une température donnée dans un environnement riche en oxygène. Normalement, le substrat de Cu est nettoyé avant le traitement afin de retirer oxydes natifs et impuretés. L'échelle de temps du procédé d'oxydation thermique peut varier de quelques secondes à plusieurs jours dans des cas extrêmes. L'atmosphère oxydante peut être statique ou dynamique. En outre, la pression peut être atmosphérique ou réduite.

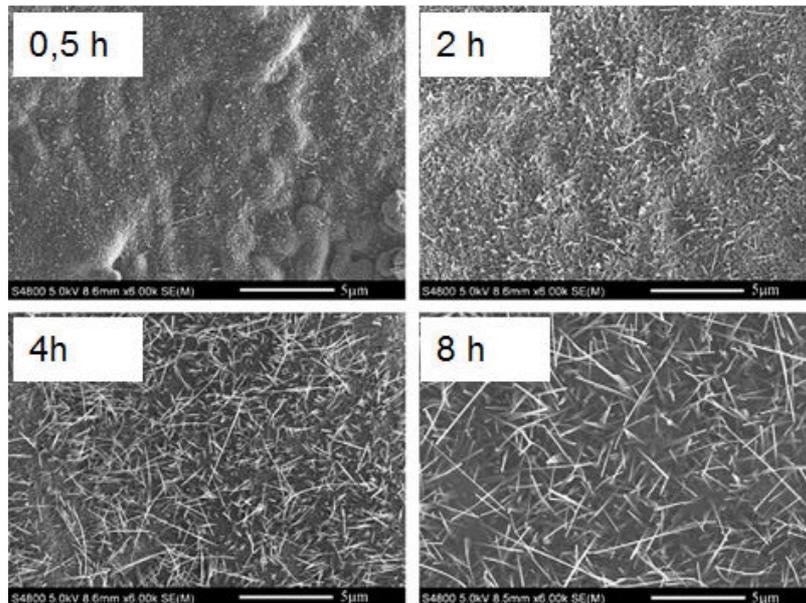
Enormément d'articles ont été proposés qui abordent l'oxydation thermique du cuivre. Nous n'allons ici retenir que quelques publications majeures qui synthétisent les principaux résultats sur le sujet. Il s'agit de comprendre ici l'influence des principaux paramètres expérimentaux, à savoir le temps de traitement, la température, la composition de la phase gazeuse et enfin, la géométrie du substrat. Sur cet aspect, il est possible de se référer plus en détail à l'excellente revue de Filipič et Cvelbar (2012). Enfin, nous reviendrons sur les mécanismes de croissance les plus récemment proposés.

### I.4.2.a. Influence des principaux paramètres

Des substrats de cuivre ont été oxydés à l'air à la pression atmosphérique par Huang *et al.* (2004). Ils ont travaillé plus spécifiquement sur la dépendance du diamètre des nanofils formés avec la température et le temps de traitement. Ils ont procédé à des oxydations pendant 2 h à 400, 500, 600, 750 et 800°C, ce qui a conduit à faire croître des nanofils de 100, 80, 70, et 120 nm et 150 nm de diamètre, respectivement, mais aussi à diminuer leur densité surfacique pour n'avoir plus aucun nanofils à 900°C. Les échantillons présentant les plus fortes densités de nanofils ont été préparés à 500 et 600°C. Des échantillons ont été également chauffés à 600°C pendant 0,5, 2, 10 et 20 h. Ceci a conduit à former des nanofils de 5, 10, 20, et 35  $\mu\text{m}$  de longueurs, respectivement. Tous les nanofils étaient bi-cristallins et exclusivement constitués de  $\text{CuO}$ .

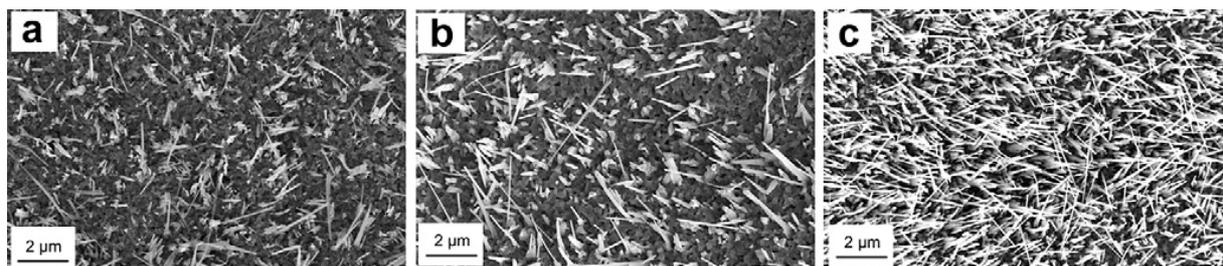
Chen *et al.* (2008) ont élaboré des nanofils de  $\text{CuO}$  à partir de substrats en cuivre par oxydation thermique à l'air. Ils observent que la température de recuit et le temps de traitement ont une influence évidente sur la morphologie des nanofils. À 400°C, la densité et la longueur des nanofils augmentent quand le temps de traitement est prolongé (figure I.19). Lorsque la température atteint 500°C, et pour des temps de traitement de 8 h, la densité de nanofils s'avère maximale. Elle va ensuite décroître pour tendre vers zéro après 24h de traitement. Cette densité maximale est due selon les auteurs au développement des contraintes

internes qui deviennent si importantes que des « cordons de téléphone » d'oxyde de cuivre apparaissent à la surface. Ce phénomène qui conduit à plisser la surface apparaît notamment lorsque l'on relâche un polymère revêtu par un film mince en extension. A plus basse température, aux environs de 300°C, les auteurs observent la formation de Cu<sub>2</sub>O poreux.



**Figure I.19.** Evolution de la morphologie d'un substrat d'oxyde de cuivre recuit thermiquement à 400°C dans l'air. D'après Chen *et al.* (2008).

Des contraintes extérieures appliquées au substrat modifient la cinétique de croissance des nanofils. Une étude conduite par Mema *et al.* (2011) permet de s'en assurer. Des contraintes externes sont générées en courbant l'échantillon. Dans leur cas, les faces supérieures et inférieures de l'échantillon se trouvent respectivement raccourcies et allongées par la courbure, générant respectivement des contraintes de compression et de tension. Figure I.20, on observe clairement l'effet de la courbure d'un échantillon sur la densité de nanofils produits. Le développement des contraintes est un élément essentiel dans le contrôle de leur croissance.

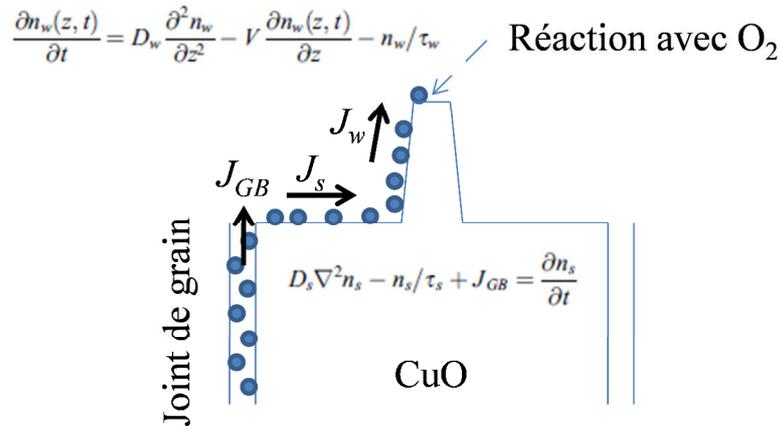


**Figure I.20.** Evolution de la morphologie d'un substrat d'oxyde de cuivre recuit thermiquement à 400°C dans l'air : (a) substrat non courbé, (b) surface supérieure après flexion et (c) surface inférieure après flexion. D'après Mema *et al.* (2011).

Ces quelques éléments sélectionnés dans la littérature scientifique permettent à présent de développer le modèle du Yuan *et al.* (2011) qui résume l'essentiel des effets observés à ce jour lors de la croissance des nanofils.

### I.4.2.b. Le modèle de Yuan *et al.* (2011)

Le modèle le plus abouti actuellement est celui de Yuan *et al.* (2011). Il est basé sur l'idée d'une alimentation de la surface par les joints de grain en ions cuivre (sans que la charge soit précisée, c'est le terme  $J_{GB}$  de la figure I.21) puis d'une diffusion surfacique (terme  $J_s$ ) le long de la surface du grain puis le long de la paroi du nanofil (terme  $J_w$ ).



**Figure I.21.** Le modèle de Yuan *et al.* (2011) et les flux de diffusion pris en compte.

Yuan *et al.* écrivent les expressions des deux flux de surface et utilisent le flux du joint de grain comme donnée d'entrée de leur modèle qui comporte plusieurs paramètres inconnus, comme notamment le coefficient de diffusion (ou ce qui revient sensiblement au même la longueur de diffusion) de l'ion Cu sur CuO qu'ils choisissent différent selon que l'ion se trouve sur la surface du grain et sur la surface du nanofil. Ce choix est évidemment surprenant. Ils arrivent d'ailleurs à la conclusion que  $\lambda_w \sim 600$  nm, ce qui permet de calculer  $\lambda_s$ , que Yuan *et al.* ne fournissent pas. On obtient que  $\lambda_s$  varie de 145 à 196 nm pour un rayon de nanofil  $R$  variant de 20 à 50 nm. Ainsi la diffusion sur la surface du grain serait 3 à 4 fois plus lente que le long du nanofil. A l'inverse de cette conclusion, Park et Natesan (1993) suggéraient que la croissance du nanofil était l'étape limitante de la croissance.

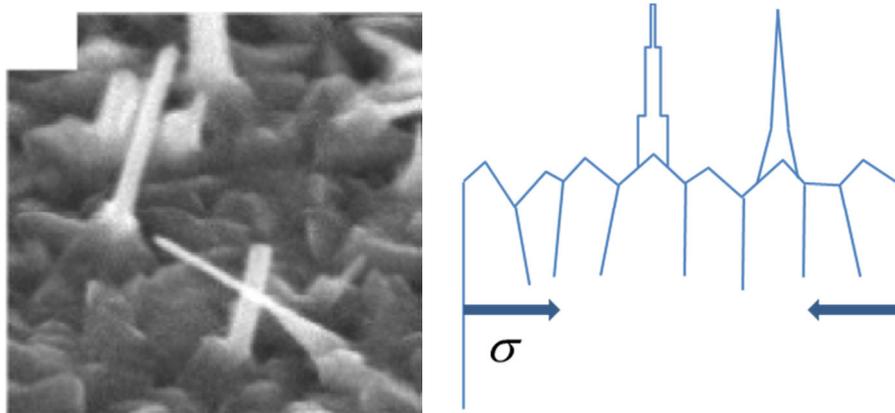
Dans un second temps, ce que Yuan *et al.* semblent ignorer, c'est que dans toutes les conditions,  $J_{GB} = J_s = J_w$ . Il s'agit bien sûr de processus en série, ce qui impose nécessairement une telle égalité. Or c'est le flux le plus lent qui impose la vitesse de croissance du nanofil. Il s'agit très probablement de  $J_w$  car la contrainte est supposée être suffisante pour que l'alimentation en cuivre via les joints de grain ait lieu. Sans contrainte, pas de nanofils.

Un problème plus important encore apparaît quand Yuan *et al.* essaient de raccrocher leur modèle à l'expérience car ils disposent de l'évolution de la longueur des nanofils en fonction de leur diamètre et non du temps. Il faut donc que le modèle décrive aussi l'élargissement des nanofils. Dans le principe, Yuan *et al.* n'utilisent qu'une diffusion de surface, et une construction du nano-objet par le haut, ce qui en aucun cas n'introduit  $R$  dans les équations. Du coup, ils forcent l'apparition de  $R$  dans leur modèle (l'équation 6 de leur article) en introduisant la hauteur  $h$  via l'expression d'un volume. En réalité, leur modèle serait tout aussi correct avec un fil d'épaisseur nulle ou infinie. Il suffirait juste de fournir  $h$  et non de l'introduire comme un rapport volumique. En fait, les auteurs adaptent les coefficients de leur modèle pour calculer  $R$  et en déduire  $h$ . Cette approche souffre donc de faiblesses évidentes.

Enfin, les joints de grain jouent le rôle de canal d'alimentation en ions cuivre. Or un grain de cuivre dans un alliage recuit, comme c'est le cas lors d'un traitement à 723 K, doit être de

l'ordre de quelques micromètres. En fait, il faudrait qu'un ion cuivre diffuse sur près de 10  $\mu\text{m}$  (5 en surface du grain et 5 le long du nanofil par exemple) dans une vapeur oxydante sans réagir pour ne former  $\text{CuO}$  qu'au sommet du nanofil.

On peut déduire à ce stade que l'alimentation du nanofil pourrait ne pas avoir lieu par les joints de grain. Si l'on regarde la figure I.22, on observe qu'un nanofil pousse sur un objet qui fait 100 à 150 nm de taille. Les contraintes dans  $\text{CuO}$  conduisent à une fragmentation du grain en sous-grains 10 à 100 fois plus petits et qui forment des arêtes vives.



**Figure I.22.** A gauche : Image MEB de nanofils poussant sur des sous-grains (d'après Kumar *et al.* (2004)). On notera en bas à droite un nanofil dont la section varie progressivement, les deux autres nanofils ayant des sections constantes. A droite : Schéma montrant les sous-grains et deux représentations d'un nanofil de  $\text{CuO}$  faisant ou non intervenir des marches.

Ceci ne nous renseigne pas, hélas, sur la manière dont le cuivre se déplace. Il est intéressant de noter qu'il n'y a pas de marche (sauf à l'échelle atomique) sur des distances relativement importantes le long des faces latérales du nanofil dont le diamètre évolue de manière progressive. Une alimentation en volume devrait conduire à un diamètre constant, ce que l'on observe très souvent. Le fait qu'il puisse changer après une certaine hauteur est lié soit au fait que la réduction de la diffusion axiale au-delà d'une certaine hauteur induit une diminution de la section, soit au fait que le mécanisme est bien une diffusion en surface.

Le fait d'appliquer un champ électrique modifie la vitesse de croissance des nanofils (ce sont donc bien des ions cuivre qui diffusent et non des atomes neutres). Cela a été testé par Li *et al.* (2010) (figure I.23). Selon la tension appliquée, les fils sont jusqu'à 5 fois plus longs et 2 fois moins épais. Autrement dit, le facteur d'aspect du nanofil dépend du rapport des coefficients de diffusion latéral et axial (ce dernier étant fortement affecté par l'effet de pointe) et non d'un accroissement global de la cinétique de transformation. Un phénomène de surface ne devrait pas agir sur le diamètre. Mais cela n'explique pas comment la géométrie spécifique d'un nanofil peut agir sur la diffusion. Il faudrait pour cela calculer en effet le champ ambipolaire dans la pointe, aspect que nous évoquerons plus loin dans ce travail.

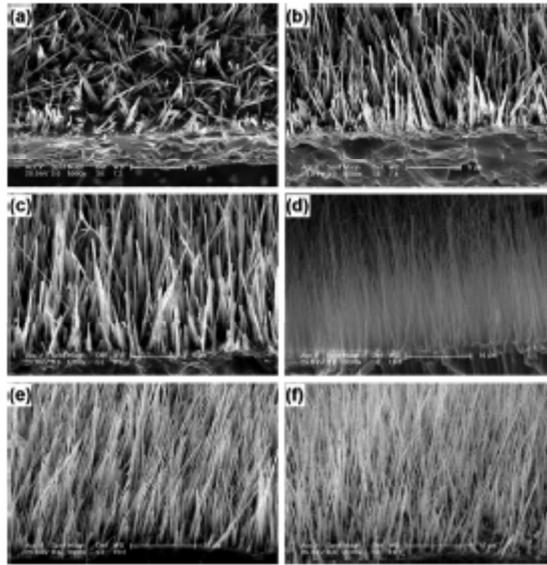


FIG. 3. SEM morphologies of CuO nanoneedles in different electric field strength at 730 °C: (a) 0, (b) 1000, (c) 2000, (d) 3000, (e) 4000, and (f) 5000 V/m.

**Figure I.23.** Influence de la tension appliquée sur la croissance de nanofils. D'après Li et al. (2010)

Enfin, signalons que la croissance peut aussi être modifiée par un champ magnétique extérieur s'il est suffisamment intense (Daltin et al. 2011).

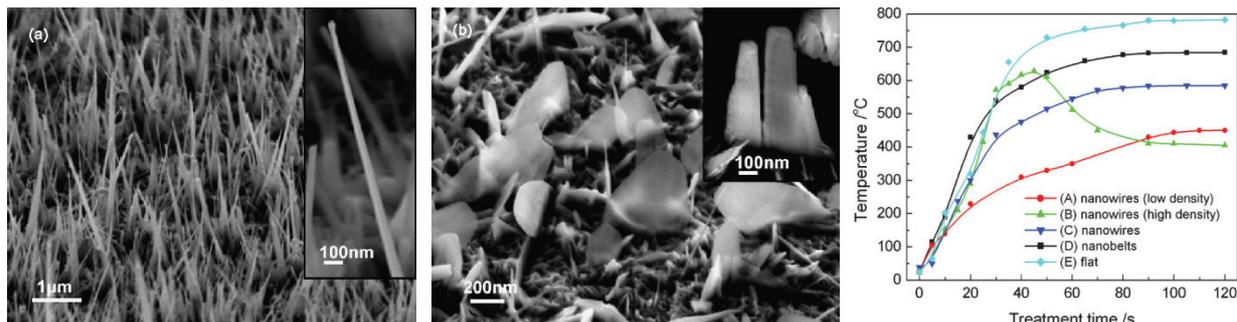
### I.4.3. Voie plasma froid

La croissance de nano-objets par plasma couvre aujourd'hui toute une discipline connue sous le terme de « plasma nanoscience ». Développé par K. Ostrikov du CSIRO au milieu des années 2000, ce domaine connaît aujourd'hui un essor important. Dans cette courte partie, nous nous concentrerons exclusivement sur les nanofils et les nanoparois d'oxydes métalliques pour dresser un état des lieux utile à nos travaux.

Aussi surprenant que cela puisse paraître, et comme nous allons le voir, les derniers modèles de croissance des nanofils d'oxydes métalliques en plasma direct, remettent en question les idées émises voilà quelques années sur le rôle essentiel des ions à basse pression.

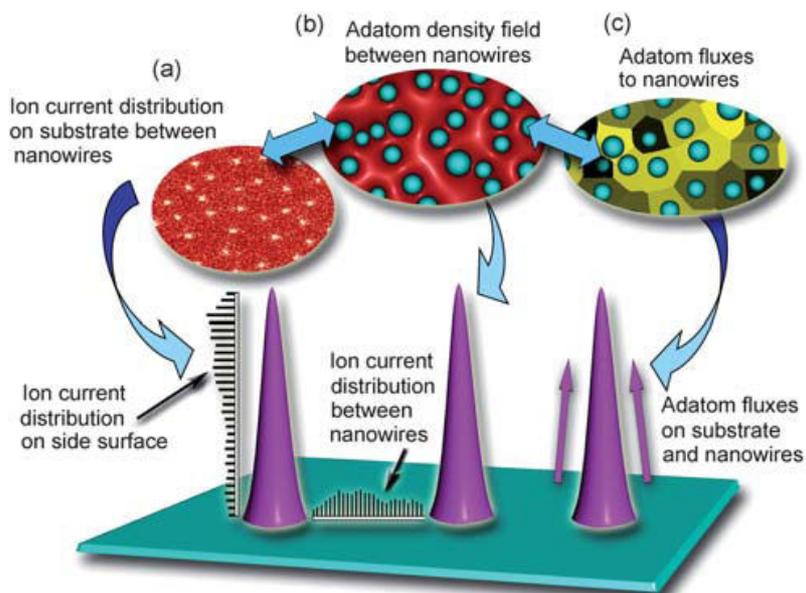
Historiquement, Cvelbar et al. (2007) avaient été les premiers à développer un procédé plasma permettant la formation de nanofils et de nanoparois d'oxydes métalliques (fer (Cvelbar et al. 2008a), cadmium (Cvelbar et al. 2008b), niobium (Cvelbar et Mozetič 2007), etc.) par plasma radiofréquence basse pression avec des temps de traitement n'excédant pas la minute.

Grâce à ce procédé, il est possible en contrôlant la durée de traitement, la température de la surface et le potentiel plasma (via la nature des gaz utilisés) de faire croître en des temps très courts des nanofils ou des nanoparois (figure I.24).



**Figure I.24.** De gauche à droite : Nanofils d'oxyde de fer, nanoparois d'oxyde de fer, évolution de la température de synthèse donnant lieu à des nanofils ou des nanoparois en fonction du temps. D'après Cvelbar et al. (2008a).

Les premiers travaux théoriques sur le sujet (Ostrikov *et al.* 2010) proposaient d'attribuer aux ions l'effet de l'anisotropie de croissance des nanofils et des nanoparois (figure I.25).



**Figure I.25.** Topographies 3D des flux microscopiques d'ions, champ de densité des adatomes et flux d'adatomes dans les zones de nanofils en cours de croissance. D'après Ostrikov et al. (2010)

Filipič et Cvelbar (2012) ont décrit la vision actuelle du rôle des plasmas sous basse pression dans la synthèse de nanomatériaux. Il existe deux mécanismes connus pour décrire la croissance d'un nanofil dans un plasma. Le premier est le modèle solide-liquide-solide (SLS). Les métaux à faible point de fusion fondent et forment une goutte de liquide. L'oxygène du plasma diffuse dans le métal fondu et l'oxyde. L'oxyde métallique se solidifie parce que son point de fusion est supérieur à celui du métal. L'oxyde ainsi précipité est déposé sur la surface du métal en raison de l'effet de tension de surface et forme un site de germination pour les nanofils. Ceux-ci peuvent croître alors soit par un processus top-down soit par un processus bottom-up. Dans le premier cas, la gouttelette est soulevée par le nanofil en cours de croissance et s'élève ainsi tant que de la matière est disponible dans la gouttelette liquide. L'inverse a lieu pour le processus bottom-up où un nanofil est érigé à partir de la gouttelette liquéfiée.

Le second modèle est le modèle solide-solide (SS) et s'applique lorsque la température de l'échantillon traité n'atteint pas la température de fusion du métal. Ce modèle prédit que les atomes d'oxygène diffusent directement dans le métal solide. Lorsque la concentration en oxygène dépasse la limite de solubilité dans le métal, l'oxyde précipite. Ainsi, il est possible que même en plasma direct, la diffusion d'oxygène au travers de l'oxyde formé puisse être le mécanisme déterminant de la croissance du nanofil.

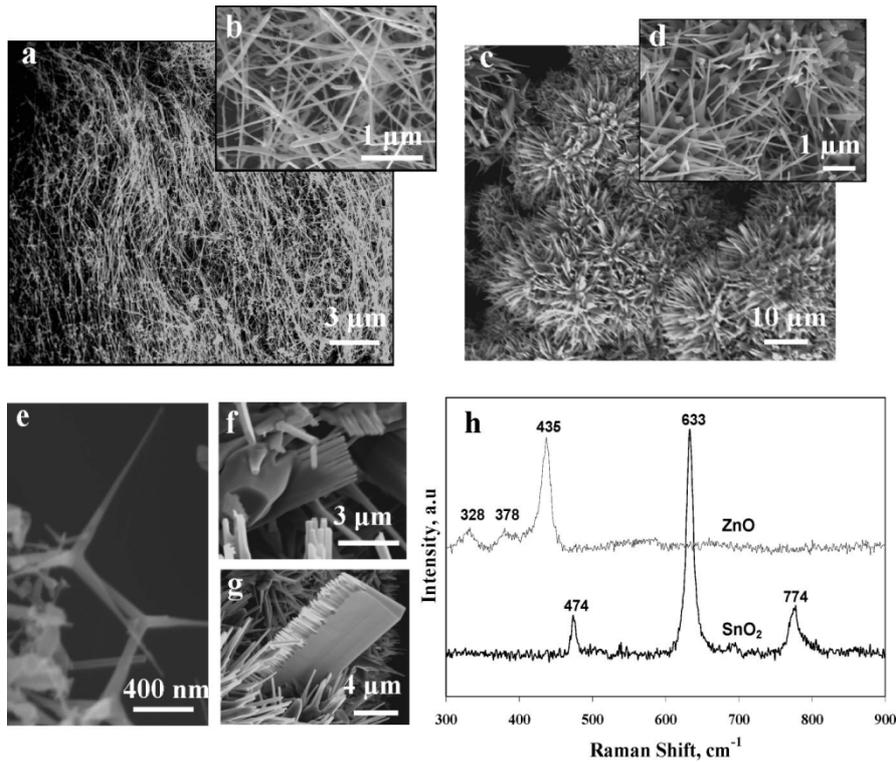
Il semble donc que les mécanismes de croissance des nanofils sous plasmas direct basse pression ne soient pas encore totalement élucidés.

A haute pression, les choses sont plus claires car les ions n'ont plus d'énergie. L'oxydation est purement thermique mais l'on bénéficie dans ce cas de l'énergie de dissociation de l'oxygène moléculaire, ce qui permet de travailler avec des atomes d'oxygène et non plus avec O<sub>2</sub> directement (Arnoult *et al.* 2011). La température d'oxydation peut alors être abaissée, ce qui favorise les processus de diffusion anisotrope et la formation de nanostructures.

Les premiers travaux sur la synthèse de nanoperois d'oxydes métalliques à pression atmosphérique sont dus à D. Mariotti *et al.* (2008) qui ont utilisé un procédé mis au point par Shimitzu *et al.* (2003) quelques années plus tôt.

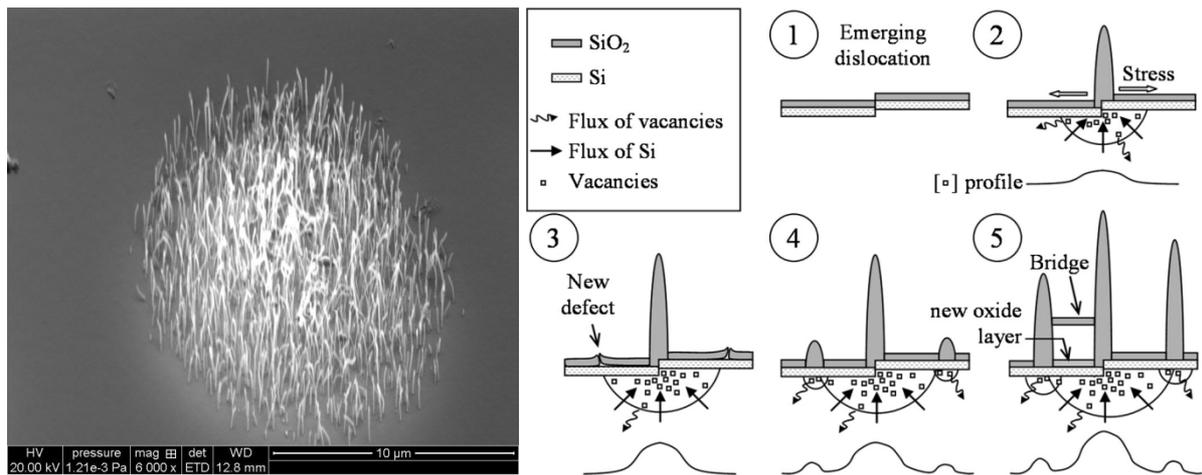
Dès 2008, l'équipe de Mahendra Sunkara (Kumar *et al.* 2008) réussit à préparer des nanofils en phase gazeuse de différents oxydes métalliques et notamment de cuivre par plasma atmosphérique (figure I.26). Ils obtiennent ce résultat à partir de poudres de métaux qu'ils font passer dans une torche micro-ondes.

Plus tard, le même groupe (Kumar *et al.* 2011) va proposer de mélanger les poudres métalliques avec des sels alcalins pour localiser la croissance sur des surfaces et former ainsi des nanofils à partir de l'eutectique entre les deux composants. Un post-traitement sous hydrogène est alors nécessaire pour retirer l'alcalin présent dans les nanofils.



**Figure I.26.** Images MEB en basse et haute résolution de nanofils de  $\text{SnO}_2$  (a, b) et  $\text{ZnO}$  (c, d). Nanostructures de  $\text{ZnO}$  de type tripode (e), nanobrosse (f), et nanopeigne (g). Spectres Raman des nanofils de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{ZnO}$  (h).

Les premiers nanofils produits par oxydation directe sont dus à Arnoult *et al.* (2012) qui ont montré comment poussent des nanofils de silice au travers des défauts existant dans la couche native d'un wafer de silicium (figure I.27) et de composés fer-silicium. Ces auteurs ont utilisé une micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique qui permet un traitement localisé sur quelques centaines de micromètres carrés. Ils observent une croissance radiale des nanofils qui forment des cercles dont le diamètre augmente au cours du temps de traitement. Ce phénomène est expliqué par la formation de défauts dans la couche passive par le développement des contraintes résultant de la croissance du nanofil (figure I.27).



**Figure I.27.** A gauche : Image MEB de nanofils de  $\text{SiO}_2$  sur substrat de silicium obtenus par oxydation à l'air au moyen d'une micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique. A droite : Rôle des contraintes sur la propagation radiale de la croissance des nanofils. D'après Arnoult et al. (2012).

C'est donc ce dernier procédé que nous retiendrons pour notre étude qui vise notamment à élaborer des nanofils d'oxyde de cuivre à pression atmosphérique de manière localisée sur des surfaces.

## BIBLIOGRAPHIE

- (Arnoult *et al.* 2011) G. Arnoult, T. Belmonte, F. Kosior, M. Dossot and G. Henrion, « On the origin of self-organization of SiO<sub>2</sub> nanodots deposited by CVD enhanced by atmospheric pressure remote microplasma », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 174022
- (Arnoult *et al.* 2012) G. Arnoult, T. Gries, G. Henrion, S. Migot, V. Fournée and T. Belmonte, « Localized Growth of Silicon Oxide Nanowires by Micro-Afterglow Oxidation », *Plasma Process. Polym.* (2012) 9:1125-1131
- (Asbrink et Norrby 1970) S. Åsbrink and L.-J. Norrby, « A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional esd's », *Acta Cryst.* (1970) B26:8-15
- (Balamurugan *et al.* 2004) B. Balamurugan, I. Aruna and B. R. Mehta, « Size-dependent conductivity-type inversion in Cu<sub>2</sub>O nanoparticles », *Phys. Rev. B* (2004) 69:165419
- (Bertrand *et al.* 2010) N. Bertrand, C. Desgranges, D. Poquillon, M.C. Lafont et D. Monceau, « Iron Oxidation at Low Temperature (260–500 °C) in Air and the Effect of Water Vapor », *Oxid Met* (2010) 73:139–162
- (Borgohain *et al.* 2002) K. Borgohain, N. Murase and S. Mahamuni, « Synthesis and properties of Cu<sub>2</sub>O quantum particles », *J. Appl. Phys.* (2002) 92:1292-1297
- (Carel *et al.* 1999) C. Carel, M. Mouallem-Bahout and J. Gaude, « Re-examination of the non-stoichiometry and defect structure of copper(II) oxide or tenorite, Cu<sub>1±z</sub>O or CuO<sub>1±ε</sub>. A short review », *Solid State Ionics* (1999) 117:47-55
- (Chen *et al.* 2008) J.T. Chen, F. Zhang, J. Wang, G.A. Zhang, B.B. Miao, X.Y. Fan, D. Yan and P.X. Yan « CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route », *J. Alloys Comp.* (2008) 454:268-273
- (Chen *et al.* 2010) L. Chen, S. Shet, H. Tang, H. Wang, T. Deutsch, Y. Yan, J. Turner and M. Al-Jassim, « Electrochemical deposition of copper oxide nanowires for photoelectrochemical applications », *J. Mater. Chem.* (2010) 20:6962-6967
- (Chen *et al.* 2012) M.-J. Chen, C.-Y. Wu, Y.-M. Kuo, H.-Y. Chen and C.-H. Tsai « Preparation of Cu<sub>2</sub>O nanowires by thermal oxidation-plasma reduction method », *Appl. Phys. A* (2012) 108:133-141
- (Cocke *et al.* 2005) D.L. Cocke, R. Schennach, M.A. Hossain, D.E. Mencer, H. McWhinney, J.R. Parga, M. Kesmez, J.A.G. Gomes and M.Y.A. Mollah, « The low-temperature thermal oxidation of copper, Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, and its influence on past and future studies », *Vacuum* (2005) 79:71-83
- (Cvelbar *et al.* 2008a) U. Cvelbar, Z. Chen, M. K. Sunkara and M. Mozetič, « Spontaneous Growth of Superstructure α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire and Nanobelt Arrays in Reactive Oxygen Plasma », *Small* (2008) 4:1610-1614
- (Cvelbar *et al.* 2008b) U. Cvelbar, K. Ostrikov and M. Mozetic, « Reactive oxygen plasma-enabled synthesis of nanostructured CdO: tailoring nanostructures through plasma–surface interactions », *Nanotechnol.* (2008) 19:405605

- (Cvelbar et Mozetič 2007) U Cvelbar and M Mozetič, « Behaviour of oxygen atoms near the surface of nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> », *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2007) 40:2300-2303
- (Dai *et al.* 2000) P. Dai, H.A. Mook, G. Aeppli, S.M. Hayden and F. Dogan, « Resonance as a measure of pairing correlations in the high-Tc superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.6</sub> », *Nature* (2000) 406:
- (Daltin *et al.* 2011) A.-L. Daltin, A. Addad, P. Baudart and J.-P. Chopart, « Morphology of magneto-electrodeposited Cu<sub>2</sub>O microcrystals », *Cryst. Eng. Comm.* (2011) 13:3373-3377
- (Deki *et al.* 1998) S. Deki, K. Akamatsu, T. Yano, M. Mizuhata and A. Kajinami, « Preparation and characterization of copper (I) oxide nanoparticles dispersed in a polymer matrix », *J. Mater. Chem.* (1998) 8:1865-1868
- (Dufour et Morin 1993) L.C. Dufour and F. Morin, « The Growth of Oxide Platelets on Nickel in Pure Oxygen. II. Surface Analyses and Growth Mechanism », *Oxidation of Metals* (1993) 39:137-154
- (Fan *et al.* 2004) H. Fan, L. Yang, W. Hua, X. Wu, Z. Wu, S. Xie and B. Zou, « Controlled synthesis of monodispersed CuO nanocrystals », *Nanotechnol.* (2004) 15:37-42
- (Filipič et Cvelbar 2012) G. Filipič and U. Cvelbar, « Copper oxide nanowires: a review of growth », *Nanotechnology* (2012) 23:194001
- (Ghijsen *et al.* 1988) J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink and G. A. Sawatzky, « Electronic structure of Cu<sub>2</sub>O and CuO », *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 11322-11330
- (Goodenough 2003) J.B. Goodenough, « Bond-length fluctuations in the copper oxide superconductors », *J. Phys.: Condens. Matter* (2003) 15:R257-R326
- (Gou et Murphy 2003) L. Gou and C.J. Murphy « Solution-Phase Synthesis of Cu<sub>2</sub>O Nanocubes », *Nano Lett.*, (2003) 3:231-234
- (Gu *et al.* 2010) Y.-e Gu, X. Su, Y. Du and C. Wang « Preparation of flower-like Cu<sub>2</sub>O nanoparticles by pulse electrodeposition and their electrocatalytic application », *Appl. Surf. Sci.* (2010) 256:5862-5866
- (Hara *et al.* 1998) M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J.N. Kondo and K. Domen, « Cu<sub>2</sub>O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light Irradiation », *Chem. Commun.* (1998) 3: 357-358
- (Hsieh *et al.* 2003) C.-T. Hsieh, J.-M. Chen, H.-H. Lin and H.-C. Shih « Synthesis of well-ordered CuO nanofibers by a self-catalytic growth mechanism », *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3316
- (Huang *et al.* 2004) L.S. Huang, S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, Y.N. Lu, S.Z. Shi « Preparation of large-scale cupric oxide nanowires by thermal evaporation method », *J. Cryst. Growth* (2004) 260:130-135
- (Huang *et al.* 2008) L. Huang, F. Peng, H. Yu and H. Wang « Synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanoboxes, nanocubes and nanospheres by polyol process and their adsorption characteristic », *Mater. Res. Bull.* (2008) 43:3047-3053

- (Jeong et Choi 1996) Y.K. Jeong and G.M. Choi, « Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO », *J. Phys. Chem. Solids* (1996) 57:81-84
- (Jung *et al.* 2007) J.H. Jung, T.W. Kim, M.S. Song, Y.-H. Kim and K.H. Yoo, « Optical properties of self-assembled Cu<sub>2</sub>O nanocrystals embedded in a polyimide layer », *J. Appl. Phys.* (2007) 101:093708
- (Kennard et Dieterich 1917) E. H. Kennard and E. O. Dieterich. « An Effect of Light upon the Contact Potential of Selenium and Cuprous Oxide» *Phys. Rev.* 9, 58–63 (1917)
- (Kimura *et al.* 2008) T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist et A.P. Ramirez « Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-T<sub>C</sub> », *Nature Mater.* (2008) 7:291-294
- (Kishore et Sunitha 1979) K. Kishore and M.R. Sunitha, « Effect of transition metal oxides on decomposition and deflagration of composite solid propellant systems: A survey », *AIAA Journal* (1979) 17:1118-1125
- (Komatsu et Mori 2005) M. Komatsu, H. Mori, « In situ HVEM study on copper oxidation using an improved environmental cell », *Journal of Electron Microscopy* (2005) 45:99-107
- (Kondo *et al.* 1988) J.Kondo, Y. Asai and S. Nagai, « The Madelung energy in copper-oxide-based ceramics », *J. Phys. Soc. Japan*, (1988) 57:4334-4342
- (Kumar *et al.* 2004) A. Kumar, A.K. Srivastava, P. Tiwari and R.V. Nandedkar, « The effect of growth parameters on the aspect ratio and number density of CuO nanorods », *J. Phys.: Condens. Matter* (2004) 16:8531-8543
- (Kumar *et al.* 2008) V. Kumar, J.H. Kim, C. Pendyala, B. Chernomordik and M.K. Sunkara, « Gas-Phase, Bulk Production of Metal Oxide Nanowires and Nanoparticles Using a Microwave Plasma Jet Reactor », *J. Phys. Chem. C* (2008) 112:17750-17754
- (Kumar *et al.* 2008) V. Kumar, J.H. Kim, J.B. Jasinski, E.L. Clark and M.K. Sunkara, « Alkali-Assisted Atmospheric Plasma Production of Titania Nanowire Powders and Arrays », *Cryst. Growth Des.* (2011) 11:2913-2919
- (Lefez *et al.* 1994) B. Lefez, K. Kartouni, M. Lenglet, D. Rönnow and C.G. Ribbing, « Application of reflectance spectrophotometry to the study of copper (I) oxides (Cu<sub>2</sub>O and Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) on metallic substrate », *Surface and interface analysis*, (1994) 22:451-455
- (Lenglet *et al.* 1995) M. Lenglet, K.Kartouni, J.Machefert, J. M.Claude, P. Steinmetz, Beauprez E. and N. Celati, « Low temperature oxidation of copper: The formation of CuO. Mater. », *Res. Bull.* (1995)30:393-403
- (Li *et al.* 2010) X. Li, J. Zhang, Y. Yuan, L. Liao and C. Pan, « Effect of electric field on CuO nanoneedle growth during thermal oxidation and its growth mechanism », *J. Appl. Phys.* (2010) 108:024308
- (Liu *et al.* 2009) X. Liu, R. Hu, S. Xionga, Y. Liu, L. Chai, K. Bao and Y. Qian « Well-aligned Cu<sub>2</sub>O nanowire arrays prepared by an ethylene glycol-reduced process », *Mater. Chem. Phys.* (2009) 114:213-216

- (Liu *et al.* 2011) P. Liu, Z. Li, W. Cai, M. Fang and X. Luo « Fabrication of cuprous oxide nanoparticles by laser ablation in PVP aqueous Solution », RSC Advances (2011) 1:847-851
- (Ma *et al.* 2010) L.-L. Ma, J.-L. Li, H.-Z. Sun, M.-Q. Qiu, J.-B. Wang, J.-Y. Chen, Y. Yu « Self-assembled Cu<sub>2</sub>O flowerlike architecture: Polyol synthesis, photocatalytic activity and stability under simulated solar light », Mater. Res. Bull. (2010) 45:961-968
- (Maluendra *et al.* 1981) J. Maluenda, R. Farhi and G. Petot-Ervas, « Electrical conductivity at high temperature and thermodynamic study of point defects in single crystalline cuprous oxide », J. Phys. Chem. Solids (1981) 42:911-921
- (Mariotti *et al.* 2008) D. Mariotti, H. Lindström, A. Chandra Bose and K. Ostrikov, « Monoclinic  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> nanosheets produced by atmospheric microplasma: application to lithium-ion batteries », Nanotechnology (2008) 19:495302
- (Mema *et al.* 2011) R. Mema, L. Yuan, Q. Du, Y. Wang and G. Zhou, « Effect of surface stresses on CuO nanowire growth in the thermal oxidation of copper », Chem. Phys. Lett. (2011) 512:87-91
- (Moiseev et Ivanovskii 2006) G. K. Moiseev and A. L. Ivanovskii « Products of CuO Heating in Argon », Inorg. Mater. (2006) 42:632-634
- (Moritomo *et al.* 1996) Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura, « Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure », Nature (1996) 380:141-144
- (Mrowec *et al.* 1974) S. Mrowec, A. Stoklosa and K. Godlewski, « Thermodynamics and kinetics of point-defects in cuprous-oxide », Cryst. Latt. Defects (1974) 5:239-255
- (Ostrikov *et al.* 2010) K. Ostrikov, I. Levchenko, U. Cvelbar, M. Sunkara and M. Mozetič, « From nucleation to nanowires: a single-step process in reactive plasmas », Nanoscale (2010) 2:2012-2027
- (Park et Natesan 1993) J.-H. Park and K. Natesan, « Oxidation of copper and electronic transport in copper oxides », Oxid. Met. (1993) 39:411
- (Peraldi *et al.* 2002) R. Peraldi, D. Monceau and B. Pieraggi, « Correlations between Growth Kinetics and Microstructure for Scales Formed by High-Temperature Oxidation of Pure Nickel. I. Morphologies and Microstructures », Oxid. Met. (2002) 58:249-273
- (Peterson et Wiley 1984) N.L. Peterson and C.L. Wiley, « Diffusion and point defects in Cu<sub>2</sub>O », Journal of Physics and Chemistry of Solids, (1984) 45:281-294
- (Porat et Riess 1994) O. Porat and I. Riess, « Defect chemistry of Cu<sub>2-y</sub>O at elevated temperatures. Part I: Non-stoichiometry, phase width and dominant point defects », Solid State Ionics (1994) 74:229-238
- (Raebiger *et al.* 2007) H. Raebiger, S. Lany and A. Zunger, « Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu<sub>2</sub>O and related materials », Phys. Rev. B (2007) 76:045209
- (Raynaud et Rapp 1984) G.M. Raynaud and R.A. Rapp, « In situ observation of whiskers, pyramids and pits during the high-temperature oxidation of metals », Oxid. Met. (1984) 21:89-102

- (Restori et Schwarzenbach 1986) R. Restori and D. Schwarzenbach, « Charge density in cuprite,  $\text{Cu}_2\text{O}$  », *Acta Cryst.* (1986) B42:201-208
- (Rhodin 1950) T.N. Rhodin Jr., « Low Temperature Oxidation of Copper. I. Physical Mechanism », *J. Am. Chem. Soc.* (1950) 72:5102-5106
- (Roy *et al.* 1998) S.K. Roy, S.K. Mitra and S.K. Bose, « Influence of an Externally-Applied Static Charge on the Oxidation Kinetics of Copper », *Oxid. Met.*, (1998) 49:261-295
- (Schennach et Gupper 2003) R. Schennach and A. Gupper, « Copper oxidation studied by in situ Raman spectroscopy », (2003) *Materials Research Society Symposium Proceedings* 766:427-432
- (Schramm *et al.* 2005) L. Schramm, G. Behr, W. Löser and K. Wetzig, « Thermodynamic Reassessment of the Cu-O Phase Diagram », *J. Phase Equilibria Diff.* (2005) 26:605-612
- (Shimitzu *et al.* 2003) Y. Shimizu, T. Sasaki, T. Ito, K. Terashima and N. Koshizaki, « Fabrication of spherical carbon via UHF inductively coupled microplasma CVD », *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2003) 36:2940-2944
- (Shishiyanu *et al.* 2006) S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu and O.I. Lupan, « Novel  $\text{NO}_2$  gas sensor based on cuprous oxide thin films », *Sensors Actuators B*, (2006) 113:468–476
- (Singhal *et al.* 2013) A. Singhal, M.R. Pai, R.Rao, K.T. Pillai, I. Lieberwirth and A.K. Tyagi « Copper(I) Oxide Nanocrystals – One Step Synthesis, Characterization, Formation Mechanism, and Photocatalytic Properties », *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 14:2640-2651
- (Snyder et Toberer 2008) G.J. Snyder and E.S. Toberer, « Complex thermoelectric materials », *Nature materials*, (2008) 7:105-114
- (Suzuki *et al.* 2011) K. Suzuki, N. Tanaka, A. Ando and H. Takagi, « Optical Properties and Fabrication of Cuprous Oxide Nanoparticles by Microemulsion Method », *J. Am. Ceram. Soc.* (2011) 94:2379–2385
- (Teo *et al.* 2006) J.J. Teo, Y. Chang and H.C. Zeng, « Fabrications of Hollow Nanocubes of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and Cu via Reductive Self-Assembly of CuO Nanocrystals », *Langmuir* 2006 22:7369-7377
- (Tretyakov *et al.* 1972) Yu.D. Tretyakov, V.F. Komarov, N.A. Prosvirina and I.B. Kutsenok, « Nonstoichiometry and defect structures in copper oxides and ferrites », *J. Solid. State Chem.* (1972) 5:157-167
- (Voss *et al.* 1982) D.A. Voss, E.P. Butler and T.E. Mitchell, « The Growth of Hematite Blades during the High Temperature Oxidation of Iron », *Met. Trans. A* (1982) 13A:929
- (Yang *et al.* 2009) Z.-H. Yang, D.-P. Zhang, W.-X. Zhang and M. Chen « Controlled synthesis of cuprous oxide nanospheres and copper sulfide hollow nanospheres », *J. Phys. Chem. Solids* (2009) 70:840-846
- (Yin *et al.* 2005a) M. Yin, C.-K. Wu, Y. Lou, C. Burda, J.T. Koberstein, Y. Zhu and S. O'Brien, « Copper Oxide Nanocrystals », *J. Am. Chem. Soc.* (2005) 127:9507

- (Yin *et al.* 2005b) Z.G. Yin, H.T. Zhang, D.M. Goodner, M.J. Bedzyk, R.P.H. Chang, Y. Sun, and J.B. Ketterson, « Two-dimensional growth of continuous Cu<sub>2</sub>O thin films by magnetron sputtering », *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 061901
- (Yuan *et al.* 2011) L. Yuan, Y. Wang, R. Mema and G. Zhou, « Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals », *Acta Mater.* (2011) 59:2491-25
- (Yuan et Zhou 2012) L. Yuan and G. Zhou, « Enhanced CuO Nanowire Formation by Thermal Oxidation of Roughened Copper », *J. Electrochem. Soc.* (2012) 159:C205-C209
- (Zhang *et al.* 2005) D.-W. Zhang, T.-H. Yi and C.-H. Chen, « Cu nanoparticles derived from CuO electrodes in lithium cells », *Nanotechnol.* (2005) 16:2338-2341
- (Zheng *et al.* 2008) X.G. Zheng, H. Kubozono, H. Yamada, K. Kato, Y. Ishiwata and C.N. Xu, « Giant negative thermal expansion in magnetic nanocrystals », *Nature Nanotechnol.* (2008) 3:724-726
- (Zhou 2009) G. Zhou, « Metal-oxide interfaces at the nanoscale », *Appl. Phys. Lett.* (2009) 94: 233115
- (Zhu *et al.* 2006) Y. Zhu, K. Mimura, J.W. Lim, M. Isshiki and Q. Jiang, « Brief review of oxidation kinetics of copper at 350 °C to 1050 °C », *Met. Mater. Trans.* (2006) 37A:1231-1237

# Chapitre 2 : Moyens expérimentaux

---

## II.1. Introduction

Notre travail a consisté à synthétiser des nano-objets d'oxyde de cuivre et à contrôler leur croissance en utilisant une micro-post-décharge micro-ondes à la pression atmosphérique. Ces oxydes de cuivre peuvent être utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Le choix de recourir à des post-décharges vise à qualifier l'influence des atomes d'oxygène sur la croissance des oxydes de cuivre afin de démontrer leur intérêt éventuel soit pour la synthèse à très basse température de nanostructures, soit pour le contrôle de la morphologie de ces nanostructures. Nous allons présenter ici les outils expérimentaux auxquels nous avons eu recours. Nous avons fait le choix de ne pas présenter dans cette partie certains moyens plus spécifiques, utilisés pour caractériser des plasmas micro-ondes créés dans des capillaires et que nous introduirons chapitre V.

Le plasma micro-ondes est créé à l'intérieur d'une cavité résonnante au moyen d'un champ électromagnétique amené par un câble coaxial dans l'atmosphère choisie. Un trou de petite dimension, submillimétrique, percé sur un côté de la cavité, permet de faire sortir le gaz excité, ce qui forme une post-décharge micro-ondes de taille millimétrique présentant à la fois les caractéristiques dimensionnelles et de températures désirées. Le contrôle de l'écoulement de la post-décharge est assuré par le débit total du mélange gazeux choisi pour créer le plasma. L'objectif est ici de préciser les caractéristiques de ce milieu particulier en fonction des paramètres expérimentaux principaux, à savoir le diamètre de l'orifice, la puissance micro-ondes, le débit total du mélange de gaz, sa composition et le confinement de la post-décharge permettant d'assurer une atmosphère contrôlée. Ce dispositif expérimental a été largement étudié dans le cadre de la thèse de Grégory Arnoult (Arnoult *et al.* 2008, Arnoult 2011). Nous présenterons dans le prochain paragraphe les principales caractéristiques de cette micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique.

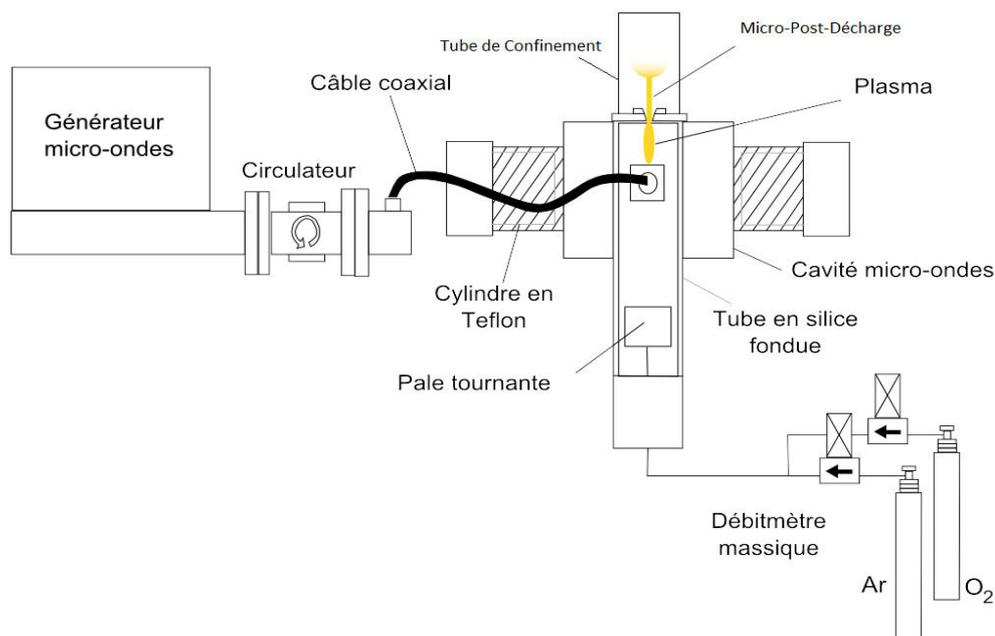
## II.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est présenté figure 1. Le générateur micro-ondes apporte l'énergie nécessaire à l'entretien du plasma qui se crée au centre de la cavité. Ce dernier passe par un orifice de sortie d'un diamètre de 500  $\mu\text{m}$ . Un jet de post-décharge en résulte dont la forme dépend du débit total. La température de la post-décharge est largement conditionnée par la puissance injectée et par le débit d'oxygène, et ce de manière couplée. Par conséquent, l'étude de la post-décharge permet de déterminer le lien entre composition du gaz, débit et distance de traitement.

Un réacteur plasma en cavité résonnante fonctionne de la façon suivante : une onde stationnaire micro-ondes est créée au sein de la cavité dont les dimensions ont été définies de

manière à ce que la résonance soit atteinte, et que l'on obtienne ainsi une amplification du champ électrique. Grâce à un système d'accord, le champ électrique est maximal au centre de la cavité. Nous plaçons en ce point un tube à décharge dans lequel s'écoulent les gaz. Le champ électrique va accroître l'énergie cinétique des électrons libres du gaz. Quand cette dernière sera suffisamment élevée, les électrons pourront exciter et ioniser le gaz et former ainsi un plasma. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une cavité résonnante parallélépipédique, de dimensions 85x70x43 mm<sup>3</sup>. L'alimentation micro-ondes se fait via un câble coaxial sur l'une des faces de la cavité. Pour assurer l'adaptation d'impédance et minimiser la puissance réfléchie, deux cylindres en Teflon® sont montés perpendiculairement à l'arrivée des micro-ondes. Pour éviter une trop haute élévation de température de la cavité, qui engendrerait des variations de ses dimensions et donc une variation de l'accord, la cavité est refroidie par une circulation d'eau dans des tubes en cuivre soudés sur les parois extérieures. Le générateur de type GMP 03 KE fourni par SAIREM, délivre dans les conditions d'utilisation courantes de l'étude, une puissance de 70 à 120 W et ceci à une fréquence de 2,45 GHz.

Le tube à décharge en silice fondue, d'un diamètre extérieur de 30 mm et intérieur de 27 mm, traverse, de part en part, la cavité en son centre. L'extraction d'une post-décharge est rendue possible en perçant un orifice sur une plaque de cuivre, collée sur un des côtés du tube à décharge (figure II.1). La taille du trou, percé mécaniquement, est de 400, 500 ou 600 µm. Le flux gazeux sort par ce trou et forme une post-décharge à l'extérieur. Cette post-décharge ne contient que des espèces neutres. L'absence d'espèces ionisées a été vérifiée en polarisant un substrat métallique dont le déplacement n'affecte pas la position de la post-décharge. Les débits gazeux d'argon et d'oxygène sont contrôlés par deux débitmètres massiques et le débit gazeux total pour cette étude varie entre 0,2 et 5 Nlm (normaux litres par minute ou encore litres par minute en conditions normales de température et de pression : 273 K et 1 atm). Le plasma est amorcé en utilisant une bobine de Ruhmkorff.



**Figure II.1.** Schéma du dispositif expérimental.

Dans ce dispositif expérimental, le centrage du plasma est très important, car s'il se rapproche des parois, il peut entraîner un échauffement localisé du tube de silice fondue. Cette zone devient alors un point chaud sur lequel le plasma va venir s'attacher, entraînant la dégradation du tube généralement caractérisée par une forte émission de sodium et une éventuelle fusion. Pour éviter ce scénario, nous plaçons une pale mise en rotation à l'aide d'un moteur à courant continu 1,5V-4,5V, pouvant atteindre  $7200 \text{ tours min}^{-1}$ . La vitesse de rotation de la pale est contrôlée par la tension appliquée au moteur. Cette pale permet d'ajouter au flux gazeux une composante azimutale qui conduit à forcer la position du plasma sur l'axe du tube à décharge.

Il s'avère toutefois que si le plasma est accroché au trou, il n'est pas nécessaire d'utiliser la pale, la décharge restant alors centrée dans le tube. Il est donc possible de s'affranchir de la pale sous réserve de respecter cette condition. Nous verrons ultérieurement que le moteur servant à entraîner la pale enrichit très faiblement le mélange plasmagène (qui traverse le moteur) en lubrifiant. Il s'avère que la présence de ce lubrifiant conduit à la formation de feuillets de graphène. Supprimer la pale et le moteur qui l'entraîne suffit à supprimer la source de contamination.

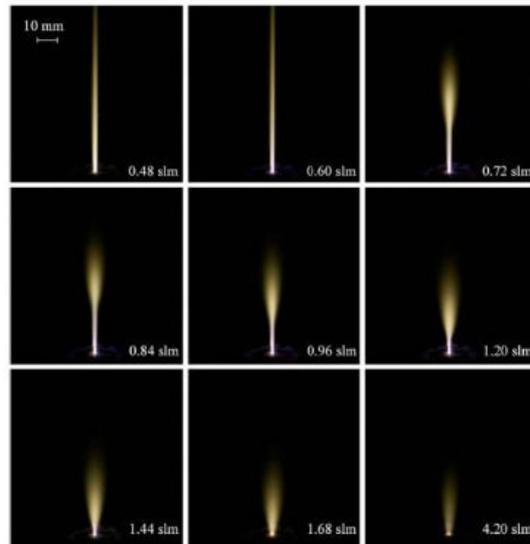
## II.2.1. Propriétés de la micro-post-décharge

### II.2.1.a. Evolution de la forme de la micro-post-décharge

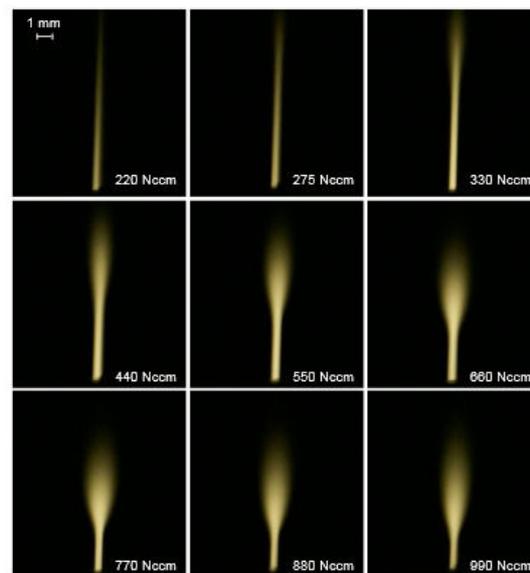
La forme de la micro-post-décharge évolue avec le débit gazeux total. A faible débit, elle ressemble à une fine aiguille lumineuse longue de 10 cm environ. Son diamètre, de  $1,8 \pm 0,1 \text{ mm}$ , a été mesuré par inversion d'Abel d'un profil d'émission de OH à 306 nm. Ce profil a été acquis grâce à une caméra CCD montée sur un spectromètre d'émission optique.

Lorsque le débit augmente et devient supérieur à 0,60 Nlm, pour un orifice de sortie de 600  $\mu\text{m}$ , le jet diverge à son extrémité, l'écoulement gazeux prend alors la forme d'un panache. En augmentant encore le débit gazeux total, la partie fine de l'aiguille en amont du panache diminue, pour au final ne laisser que la partie divergente à partir de 1,68 Nlm. La figure II.2 décrit ce phénomène en fonction du débit total. Nous avons le même phénomène pour un

orifice de 400  $\mu\text{m}$ , mais les débits sont plus faibles. Ainsi le jet diverge à partir de 0,3 Nlm (figure II.3). Ce phénomène est directement en lien avec l'écoulement, respectivement laminaire pour des débits faibles et turbulent pour des débits plus importants.



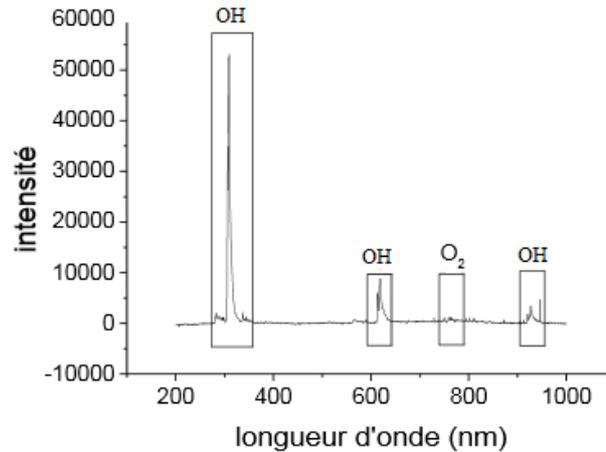
**Figure II.2.** *Forme de la micro-post-décharge en fonction du débit total des gaz (Ar : variable - 20 vol.% O<sub>2</sub> – puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz 600  $\mu\text{m}$ ) (Arnoult 2011).*



**Figure II.3.** *Forme de la micro-post-décharge en fonction du débit total des gaz (Ar : variable – 10 vol.% O<sub>2</sub> – puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz 400  $\mu\text{m}$ ) (Arnoult 2011).*

### II.2.1.b. Température de la micro-post-décharge

Afin de déterminer la température, il est tout d'abord nécessaire de connaître les espèces présentes dans la micro-post-décharge. On a donc eu recours à des mesures de spectroscopie d'émission optique du proche UV jusqu'au proche IR (de 200 à 1000 nm) effectuées au moyen d'une fibre optique située à proximité du trou de sortie des gaz (figure II.4).



**Figure II.4.** Analyse par spectroscopie d'émission optique d'une post-décharge obtenue avec un diamètre de sortie de 600  $\mu\text{m}$ , Ar : 0,5 Nlm – O<sub>2</sub> : 0,1 Nlm – puissance : 70 W (Arnoult 2011).

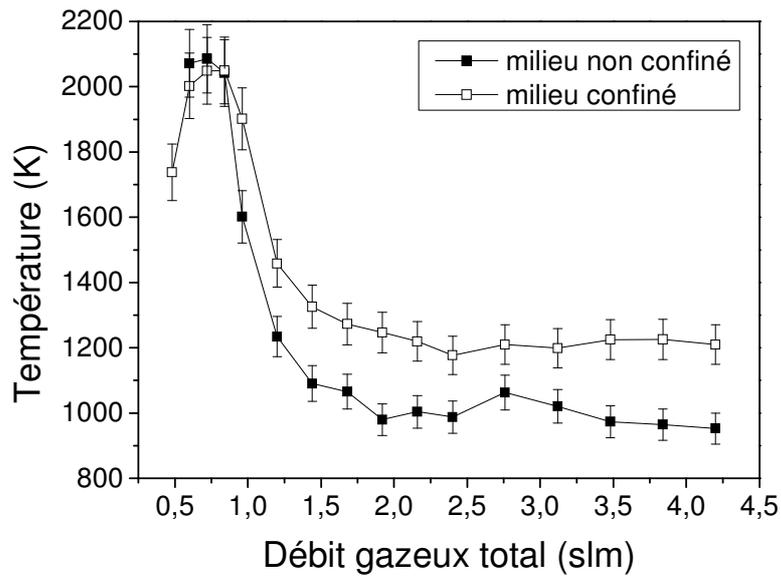
Ces mesures de spectroscopie d'émission optique (figure II.4) ont mis en évidence la présence des bandes d'émissions du système atmosphérique O<sub>2</sub> ( $b^1\Sigma_g^+, v = 0$ )  $\rightarrow$  O<sub>2</sub> ( $X^3\Sigma_g^-, v = 0$ ) à 760 nm, et O<sub>2</sub> ( $b^1\Sigma_g^+, v = 0$ )  $\rightarrow$  O<sub>2</sub> ( $X^3\Sigma_g^-, v = 1$ ) à 770 nm dans la micro-post-décharge.

Il y a aussi la bande d'émission OH ( $A^2\Sigma^+, v = 0$ )  $\rightarrow$  OH ( $X^2\Pi, v = 0$ ) à 306 nm, très intéressante pour la détermination de la température de cette post-décharge. L'eau, à l'origine des radicaux OH, est une contamination due à l'atmosphère ambiante et aux impuretés présentes dans les gaz utilisés.

La température rotationnelle d'une molécule est couramment utilisée pour mesurer la température d'un gaz. A la pression atmosphérique, le nombre de collisions entre les molécules est suffisamment important pour que la température du gaz et la température rotationnelle soient en équilibre (Moon et Choe 2003), (Pellerin *et al.* 1996), (Ricard *et al.* 1995). La température de la micro-post-décharge est déterminée à partir de la température rotationnelle de OH déduite du spectre d'émission du radical.

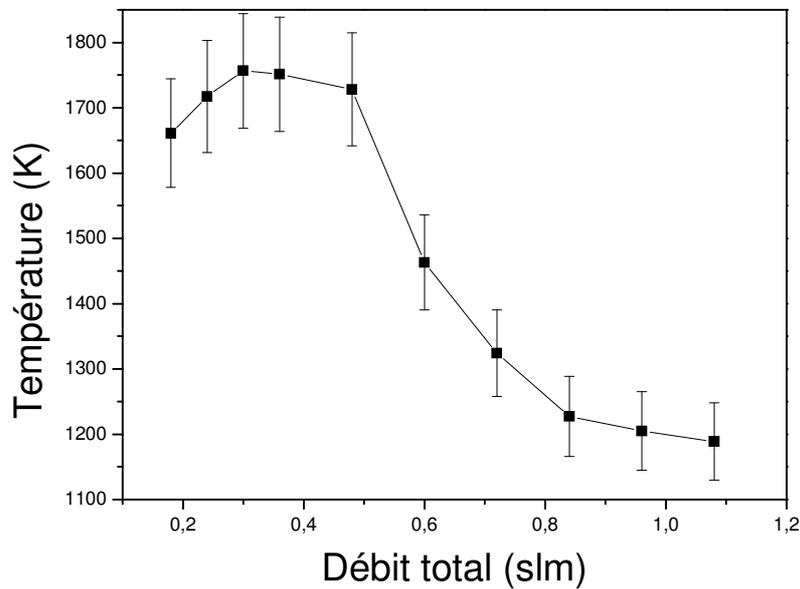
Pour une taille de trou de 600  $\mu\text{m}$ , avec une concentration en oxygène constante, la température est élevée pour un faible débit (aux alentours de 2000 K). Pour un débit d'environ 1 Nlm, on constate une brusque diminution de la température jusqu'à 1200 K dans un milieu confiné, et 1000 K dans un milieu non confiné.

Le confinement est obtenu en plaçant au niveau de la sortie des gaz un tube de silice fondue d'un diamètre de 20 mm partiellement bouché, permettant ainsi de maintenir la micro-post-décharge dans une atmosphère contrôlée correspondant au mélange gazeux de l'expérience.



**Figure II.5.** Évolution de la température de la micro-post-décharge en fonction du débit gazeux total (mélange Ar – 20 vol.%O<sub>2</sub> – Puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 600 μm) (Arnoult 2011).

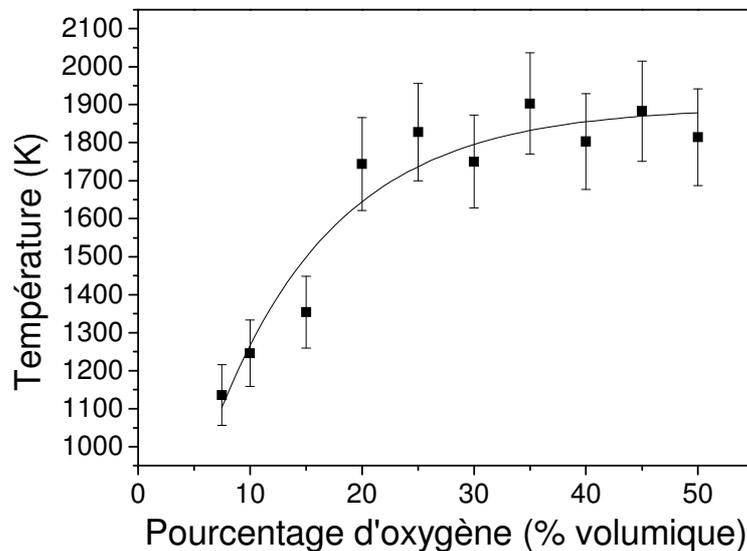
On constate figure II.5 que, dans des conditions de mélange de gaz et de puissance identiques, les températures diminuent d'environ 200 K uniquement en changeant le diamètre du trou de sortie des gaz (de 600 à 400 μm). Figure II.6, on observe que la décroissance en température a lieu sur environ 0,3 slm.



**Figure II.6.** Évolution de la température de la micro-post-décharge en fonction du débit gazeux total en milieu non confiné (mélange Ar – 20 vol.%O<sub>2</sub> – Puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz: 400μm) (Arnoult 2011).

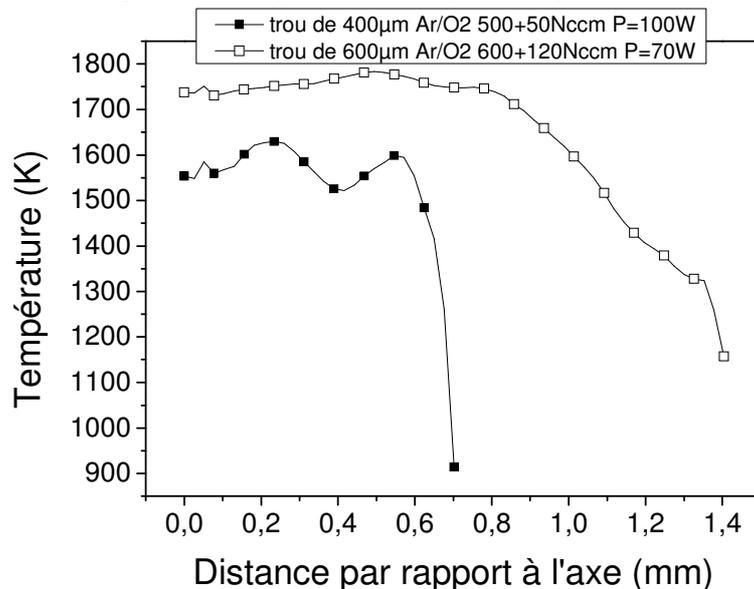
Cette diminution de température apparaît en mode turbulent due à un brassage entre la micro-post-décharge et l'atmosphère environnante. En effet, les turbulences vont permettre aux gaz chauds de la post-décharge et aux gaz froids de l'atmosphère de se mélanger, faisant chuter rapidement la température.

En augmentant le pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux, la température croît exponentiellement, passant de 1100 K pour une teneur en O<sub>2</sub> de 8% à 1900 K pour une teneur de 50% (figure II.7). Nous avons ainsi la possibilité de faire varier la température de la micro-post-décharge sur une gamme importante.



**Figure II.7.** Évolution de la température de la micro-post-décharge en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (mélange Ar-O<sub>2</sub> – débit total : 0.4 Nlm – Puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 400 μm) (Arnoult 2011).

L'évolution radiale de la température au sein de la micro-post-décharge est fournie figure II.8. Elle a été obtenue à l'aide de spectres d'émission acquis en imagerie CCD. Une température constante de 1750 K à l'intérieur du jet, c'est-à-dire de 0 à 1 mm, puis une chute rapide dans la zone en bordure de jet jusqu'à 1300 K sur 200 μm sont observées. Au-delà de ce diamètre, l'intensité lumineuse de la post-décharge devient trop faible pour déterminer la température.



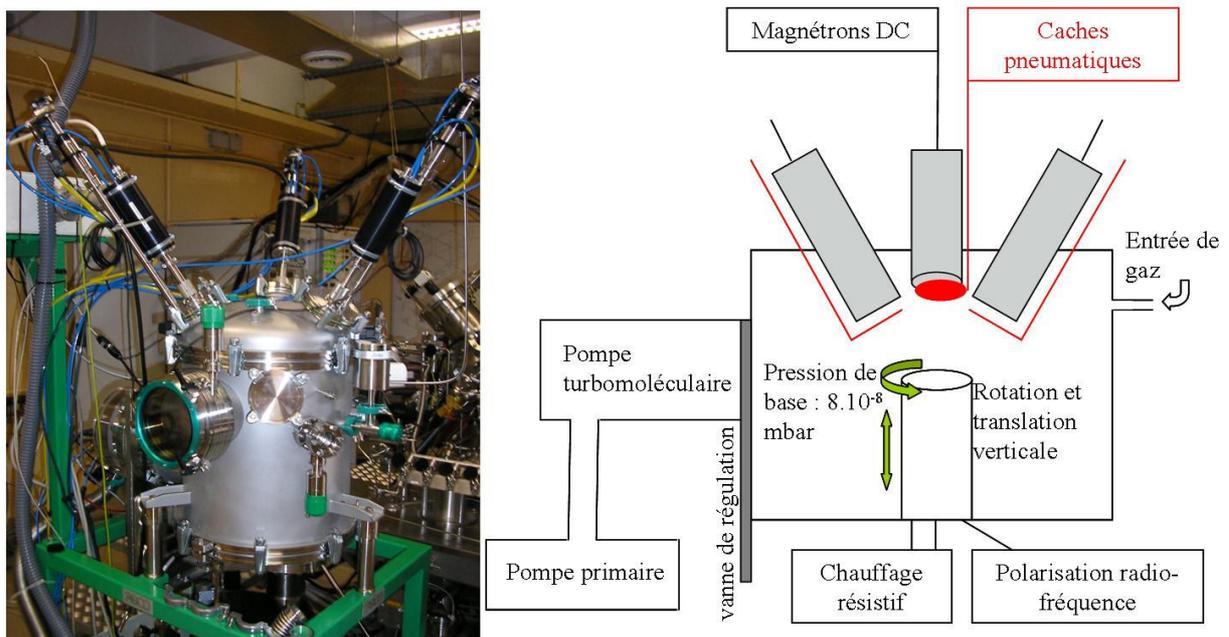
**Figure II.8.** Résolution radiale de la température au sein de la micro-post-décharge pour différentes conditions expérimentales (Arnoult 2011).

## II.3. Préparation des échantillons

Les échantillons préparés sont des films minces de cuivre de différentes épaisseurs (100, 300, 600 et 1000 nm) déposés par pulvérisation magnétron, soit sur substrat de verre sodocalcique (« soda lime glass »), soit sur substrat de silicium orienté (100).

La taille de la surface du substrat est  $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$  pour une épaisseur de  $500 \mu\text{m}$ . Les surfaces de verre sont d'abord nettoyées en utilisant de l'éthanol tandis que les substrats en silicium sont d'abord nettoyés à l'éthanol puis dans un bain ultrasonique d'acétone pendant 15 min. Une dernière étape de nettoyage avant d'insérer les substrats dans la chambre de pulvérisation est réalisée à l'aide d'un papier optique imbibé d'éthanol.

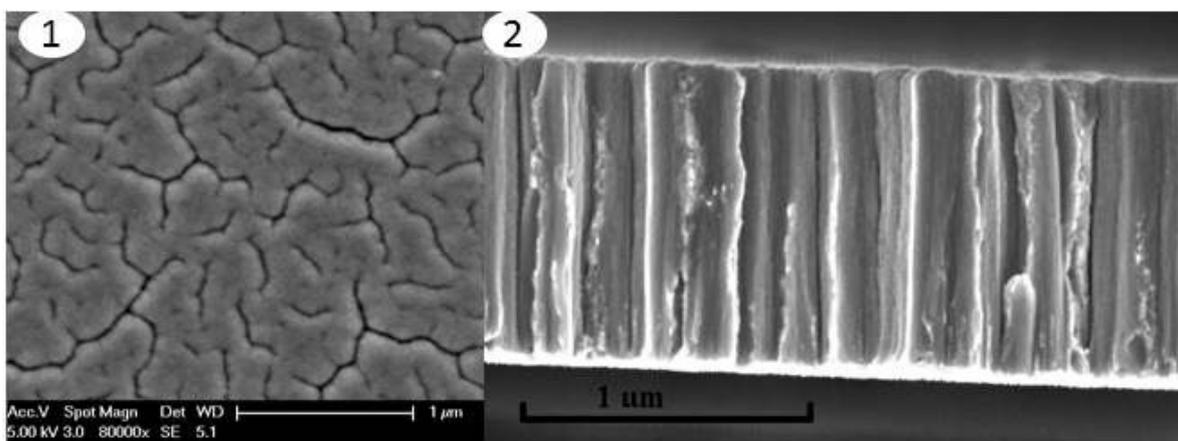
Le réacteur dans lequel sont réalisés les dépôts est présenté figure II. 9. Il est équipé de trois magnétrons reliés à des générateurs de courant DC. Les magnétrons sont disposés de telle sorte que le maximum d'émission de vapeur métallique se situe au centre du porte-substrat. Celui-ci présente diverses fonctionnalités, telles que la rotation et la translation (verticale) du porte-substrat, un four de recuit et la possibilité de polariser l'échantillon en radio-fréquence (RF). La pression minimale atteinte dans la chambre est de  $8 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ .



**Figure II.9.** Réacteur de pulvérisation magnétron.

Avant d'introduire le mélange gazeux, la chambre est pompée environ 90 min et lorsque la pression est de l'ordre de  $10^{-6} \text{ mbar}$ , un flux de gaz de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  est introduit. Il est composé de 90% d'Ar et de 10% d' $\text{H}_2$ . Les débits de gaz sont régulés à 45 et  $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  respectivement, par l'intermédiaire de débitmètres massiques. La pression de travail est régulée grâce à une vanne tiroir, à  $5,8 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ . La chambre est équipée de trois magnétrons indépendants focalisés sur le centre du porte-échantillon. Ils sont inclinés de  $30^\circ$  par rapport à la verticale. Dans cette étude, la distance entre les cibles et le porte-échantillon est fixée à 10

cm. Avant l'étape de dépôt, on applique une polarisation RF aux substrats pour retirer la couche de passivation. Un nettoyage des cibles est également réalisé pour supprimer les couches de contaminants et/ou d'oxydes formées lorsque le réacteur était ouvert. Pour cela, on initie un plasma entre la cible et son obturateur, pendant 5 min à 80 W DC. La pureté des cibles est de 99,95% pour le Cu. Pour avoir un dépôt homogène, la porte-substrat tourne à une vitesse constante de 26 tours  $\text{min}^{-1}$ . Pour déterminer les vitesses de dépôt, l'épaisseur des films a été mesurée par microscopie électronique à balayage en section transversale après clivage de l'échantillon. Nous avons vérifié que les variations d'épaisseur sur les échantillons sont négligeables du fait de leur petite taille et de la mise en rotation du substrat pendant le dépôt. Pour une puissance de 80 W appliquée sur la cible de cuivre, une vitesse de dépôt de  $1800 \pm 20 \text{ nm h}^{-1}$  est obtenue de façon reproductible.



**Figure II.10.** Images MEB de couches de Cu obtenues par PVD sur verre. 1) vue de la surface. 2) vue de la section

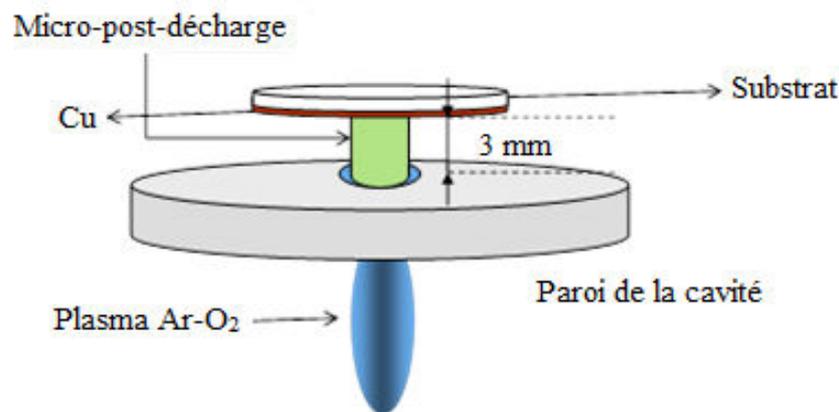
## II.4. Conditions expérimentales

Le dispositif expérimental consiste à utiliser la post-décharge d'un plasma micro-ondes (Argon – Oxygène), de taille submillimétrique, créée à partir d'un micro-trou percé dans la cavité résonnante (diamètre 400  $\mu\text{m}$ ).

Les débits d'argon et d'oxygène sont ajustés pour faire varier la teneur en oxygène dans le mélange plasmagène entre 3,3 et 20 vol.%, le débit gazeux total étant fixé à 275 Nccm. Dans cette étude, la puissance délivrée par le générateur micro-ondes varie entre 40 et 100 W. La distance entre la buse et la surface de l'échantillon est fixée à 3 mm.

Le traitement est réalisé par exposition directe du substrat de cuivre à la post-décharge à pression atmosphérique, les échantillons sont placés sous le jet de post-décharge pendant des durées de traitement variant typiquement entre 1 min et 8 h. L'objectif est d'utiliser la forme et la distribution en température particulières de cette post-décharge et de profiter du rôle de l'oxygène atomique dans la post-décharge pour obtenir des nanostructures d'oxyde de cuivre

de morphologies contrôlées avec une grande reproductibilité. Le schéma d'un échantillon en cours de traitement est présenté figure II.11.



**Figure II.11.** Disposition du porte-échantillon et d'un échantillon en cours de traitement.

La température de traitement est déterminée sur la face arrière des échantillons (l'accès à la face en contact avec la micro-post-décharge n'étant pas possible) grâce à des mesures sans contact par détection infrarouge. Typiquement, les températures obtenues en face arrière sont comprises entre 120°C et 230°C suivant les conditions expérimentales. La température de la surface exposée à la micro-post-décharge est ensuite calculée par résolution de l'équation de la chaleur dans l'empilement substrat-film (Arnoult *et al.* 2011).

## II.5. Techniques de caractérisation

### II.5.1. Microscopie électronique à balayage ou MEB

Les caractérisations morphologiques des nanostructures ont été réalisées par microscopie électronique à balayage, à l'aide d'un appareil de marque Philips FEI XL 30 FEG (« Field Emission Gun »). Ce microscope est disponible à l'Institut Jean Lamour au sein du Centre de Compétences MEM sous la responsabilité de Christine Gendarme et Elodie Boucard. Il est équipé de différents types de détecteurs :

- détecteur de type SE pour Secondary Electron (microscopie en électrons secondaires, contraste topographique).
- détecteur de type BSE pour Back-Scattered Electrons (microscopie en électrons rétrodiffusés, contraste chimique).
- détecteur de type TLD pour Through-the-Lens Detector. Avec ce détecteur, il est possible d'utiliser un mode imagerie à haute-résolution et ainsi atteindre des grossissements typiquement compris entre  $\times 100000$  et  $\times 200000$ .

Dans certains cas, il est nécessaire de déposer un film d'or sur la surface des échantillons à observer pour augmenter la conductivité électrique.

### II.5.2. Microscopie électronique en transmission ou MET

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour obtenir des informations structurales et morphologiques. Cette technique permet d'étudier des objets à l'échelle sub-nanométrique. Un microscope de marque Philips CM200 a été utilisé. Dans notre étude, la microscopie électronique en transmission sera utilisée principalement pour acquérir des micrographies en champ clair (morphologie), des clichés de diffraction en aire sélectionnée (structure cristalline) et des spectres (EDS) par dispersion d'énergie (analyse de composition). Des micrographies haute résolution ont par ailleurs été obtenues à l'aide d'un microscope JEOL ARM 200F Cold FEG. Les images haute résolution ont été réalisées à partir d'images en fond clair à haute résolution, également appelées images en franges de réseau. L'interférence entre le faisceau transmis et un faisceau diffracté par une famille de plans (h,k,l) fournit alors des franges qui reproduisent, en direction et en espacement, une projection quasi-orthogonale sur le plan d'observation de la famille de plans hkl. Ces deux microscopes sont disponibles à l'Institut Jean Lamour au sein du centre de compétences MEM sous la responsabilité de Sylvie Migot et Jaafar Ghanbaja.

Il faut noter que les échantillons sont préparés par microclivage : la surface à analyser est rayée à l'aide d'une pointe diamant puis la matière est transférée sur une grille MET dédiée en nickel. Cette technique de préparation simple à mettre en œuvre est adaptée à cette étude étant donnée la morphologie des nano-objets synthétisés à la surface des échantillons : nanofils, nanoparois.

### II.5.3. Diffraction des rayons X ou DRX

Les propriétés structurales des oxydes de cuivre ont été déterminées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des échantillons ont été réalisés sur 2 types d'appareils :

- un diffractomètre en configuration de type Bragg-Brentano (Bruker D8 Advance). Cet appareil est équipé d'un monochromateur de Ge (111), permettant de discriminer la longueur d'onde  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ).
- un diffractomètre muni d'un berceau d'Euler en configuration 4 cercles (Bruker D8 Discover). Cette géométrie est principalement dédiée aux études de contraintes. Cet appareil utilise la longueur d'onde  $K_{\alpha}$  du cobalt ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ). Des collimateurs de petits diamètres (500 ou 300  $\mu\text{m}$ ) permettent également des mesures ponctuelles sur l'échantillon. Ces deux dispositifs sont disponibles au sein du centre de compétences X-Gamma de l'IJL sous la responsabilité de Pascal Boulet.

A partir de la loi de Bragg, nous pouvons déterminer la distance inter-réticulaire entre deux plans diffractants  $d_{hkl}$  :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}$$

avec hkl les indices de Miller.

Pour estimer les contraintes internes dans les films après traitement d'oxydation par micro-post-décharge, les déformations sont mesurées par la méthode du  $\sin^2(\psi)$ . Cette méthode consiste à prendre comme jauge de déformation les variations de distance inter-réticulaire engendrées par les contraintes. Lorsque le matériau est soumis à une contrainte  $\sigma$ , l'espace du réseau cristallin entre les plans  $d_{hkl}$  varie en fonction de l'orientation et de la direction de cette contrainte. Cette dépendance directionnelle est mesurée par diffraction des rayons X. La direction de mesure de la déformation est la direction du vecteur de diffraction. Elle est repérée par les angles  $\varphi$  et  $\psi$ , respectivement l'angle de rotation et l'angle de déclinaison de l'échantillon autour de la normale à la surface de l'échantillon.

#### II.5.4. Spectrométrie de masse des ions secondaires ou SIMS

La composition du film après oxydation par micro-post-décharge à pression atmosphérique a été analysée par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS). Les mesures ont été réalisées par un appareil CAMECA IMS 7F disponible au sein de l'IJL au sein du centre de compétences MEM sous la responsabilité de Denis Mangin. Un faisceau d'ions primaires de césium ( $\text{Cs}^+$ ) de 5 keV permet de pulvériser une surface donnée de l'échantillon en fonction du temps, une partie de cette matière pulvérisée étant ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse et analysés. Ces mesures permettent ainsi d'obtenir les profils en profondeur du cuivre et de l'oxygène présents dans les couches d'oxyde de cuivre. Dans cette étude, la surface analysée est de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ .

#### II.5.5. Mesures de la contrainte interne par la méthode de la courbure

La méthode de la courbure d'un échantillon permet une mesure des contraintes internes dans les films déposés sur substrats. Elle est basée sur le fait que, lorsque le substrat n'est pas trop épais, la contrainte interne présente dans le film provoque une courbure mesurable de l'échantillon.

La valeur de la contrainte est obtenue par la formule de Stoney qui, sous sa forme élémentaire et pour des films minces, peut s'écrire :

$$h_c \sigma = \frac{1}{6} \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{h_s^2}{R} \quad (\text{II.1})$$

où  $\sigma$  est la contrainte interne du film et  $h_c$  l'épaisseur du film,  $R$  le rayon de courbure de l'échantillon,  $h_s$  l'épaisseur du substrat,  $E_s$  et  $\nu_s$  le module d'Young et le coefficient de

Poisson du substrat respectivement (pour la direction dans laquelle est mesurée la courbure). Le profil  $z(x)$  de l'échantillon est relevé sur le domaine  $[0, \dots, x, \dots, \Delta]$  par microscopie optique. L'analyse automatique des données (profil) fournit le rayon  $R$  de l'arc de cercle qui permet de remonter à la contrainte moyennant la donnée des propriétés du film. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec André Mézin, membre de l'équipe « Physique et Plasticité » de l'IJL.



## BIBLIOGRAPHIE

- (Arnoult *et al.* 2008) G. Arnoult, R.P. Cardoso, T. Belmonte, G. Henrion, « Flow transition in a small scale microwave plasma jet at atmospheric pressure », *Appl. Phys. Lett.* (2008) 93:191507
- (Arnoult 2011) G. Arnoult, « Microplasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique : caractérisation et application à la nanostructuration de surface. » thèse de doctorat (2011) France.
- (Arnoult *et al.* 2011) G. Arnoult, T. Belmonte, F. Kosior, M. Dossot, G. Henrion « On the origin of self-organization of SiO<sub>2</sub> nanodots deposited by CVD enhanced by atmospheric pressure remote microplasma », *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2011) 44:174022
- (Moon et Choe 2003) S.Y. Moon et W. Choe, « A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub><sup>+</sup> molecular spectra emitted from atmospheric plasmas », *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.* (2003) 58:249-257
- (Pellerin *et al.* 1996) S. Pellerin, J.M. Cormier, F. Richard, K. Musiol et J. Chapelle, « A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum », *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1996) 29:726-739
- (Ricard *et al.* 1995) A. Ricard, L. St-Onge, H. Malvos, A. Gicquel, J. Hubert et M. Moisan, « Torche à plasma à excitation micro-ondes : deux configurations complémentaires », *J. Phys. III France* (1995) 5:1269-1285



# Chapitre 3 : Contrôle de la croissance de nanostructures de CuO par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique

---

## III.1. Introduction

Nous sommes partis du constat que les oxydes de cuivre ne pouvaient pas être obtenus sous forme de nanoparois à pression atmosphérique par des procédés thermiques. Au chapitre I, nous avons notamment vu qu'il était possible d'obtenir des nanofils extrêmement facilement en chauffant simplement du cuivre pur à relativement basse température (Yuan *et al.* 2011). La formation de nanoparois est toutefois possible par cette technique avec d'autres oxydes, comme par exemple NiO (Dufour et Morin 1993) ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Voss *et al.* 1982). La densité et la taille des nanoparois sont fonctions de l'épaisseur de la couche d'oxyde et selon Peraldi *et al.* (2002), la germination des nanoparois ne serait due à aucun défaut, mais à la croissance de la couche d'oxyde elle-même. Les platelets n'apparaissant pas avant 1 μm typiquement d'épaisseur, cela signifierait qu'il est nécessaire de structurer l'oxyde lors de ses premiers stades de croissance de manière à former des motifs linéaires unidimensionnels desquels les nanoparois émergeraient. En d'autres termes, il convient de gérer l'édification du premier micromètre pour assurer une anisotropie de croissance qui permette non pas de former un fil, mais une « infinité » de fils contigus assemblés en une paroi. Cette idée d'une transformation de nanofils à nanoparois est évoquée par Voss *et al.* (1982).

Gandhi *et al.* (2011) expliquent dans le cas des nanoparois de NiO qu'en dessous de 400°C, la croissance des grains de NiO est affectée par les changements structuraux du matériau et par la déformation entre Ni et NiO, tandis que vers 600°C et au-delà, c'est la diffusion aux joints de grain qui intervient majoritairement. A très basse température, la formation de sous-joints de grain est difficile. L'oxydation du nickel a lieu par formation d'une couche polycristalline nanométrique de grains de NiO à la surface. L'oxygène alimenterait alors la sous-couche via les joints entre les grains de NiO, ce qui conduirait alors seulement à la formation de nanoparois. Si l'on augmente la température, les nanoparois sont de plus en plus larges, au point de fusionner entre elles à suffisamment haute température.

Ce mécanisme toutefois ne permet pas d'expliquer la différence entre la formation de nanofils et celle de nanoparois. Il indique néanmoins que la structuration recherchée de la surface doit passer par une gestion des contraintes dans la couche à basse température. Dans ce chapitre, nous présentons une stratégie innovante basée sur l'oxydation par une micro-post-décharge micro-ondes conduisant à pouvoir former des nanoarchitectures hiérarchiques de CuO. Nous verrons qu'il est possible d'obtenir des structures en chou-fleur tridimensionnelles, et diverses nanostructures comme des nanoparois, des nanofils et des nanodots. Nous verrons ainsi que l'utilisation d'oxygène atomique ouvre une fenêtre de conditions expérimentales où de

nouvelles nanostructures de CuO peuvent être synthétisées par un procédé en phase gazeuse à pression atmosphérique.

## III.2. Etude paramétrique

La micro-post-décharge micro-ondes utilisée pour cette étude est celle présentée chapitre 2. Nous avons travaillé avec un mélange plasmagène Ar - 10 vol.% O<sub>2</sub> et une dimension de buse de sortie de 400 µm de diamètre. Le flux total de gaz est de 275 Nccm et la distance buse-substrat de 2 mm comme indiqué chapitre II. La puissance plasma a été fixée à 100 W. Par la suite, nous avons fait varier le temps de traitement, la composition du mélange gazeux et la puissance plasma. Pour ce dernier paramètre, nous avons utilisé des films de cuivre de 100 nm et non de 1 µm comme pour toutes les autres conditions étudiées dans ce chapitre. Nous avons regardé également l'influence de l'épaisseur initiale de la couche de cuivre déposée par pulvérisation. Enfin, des dépôts de cuivre ont été réalisés par pulvérisation non plus sur du verre, mais sur du silicium, pour évaluer l'influence de la conductivité thermique du substrat sur la croissance des nano-objets.

### III.2.1. Evolution radiale de la morphologie

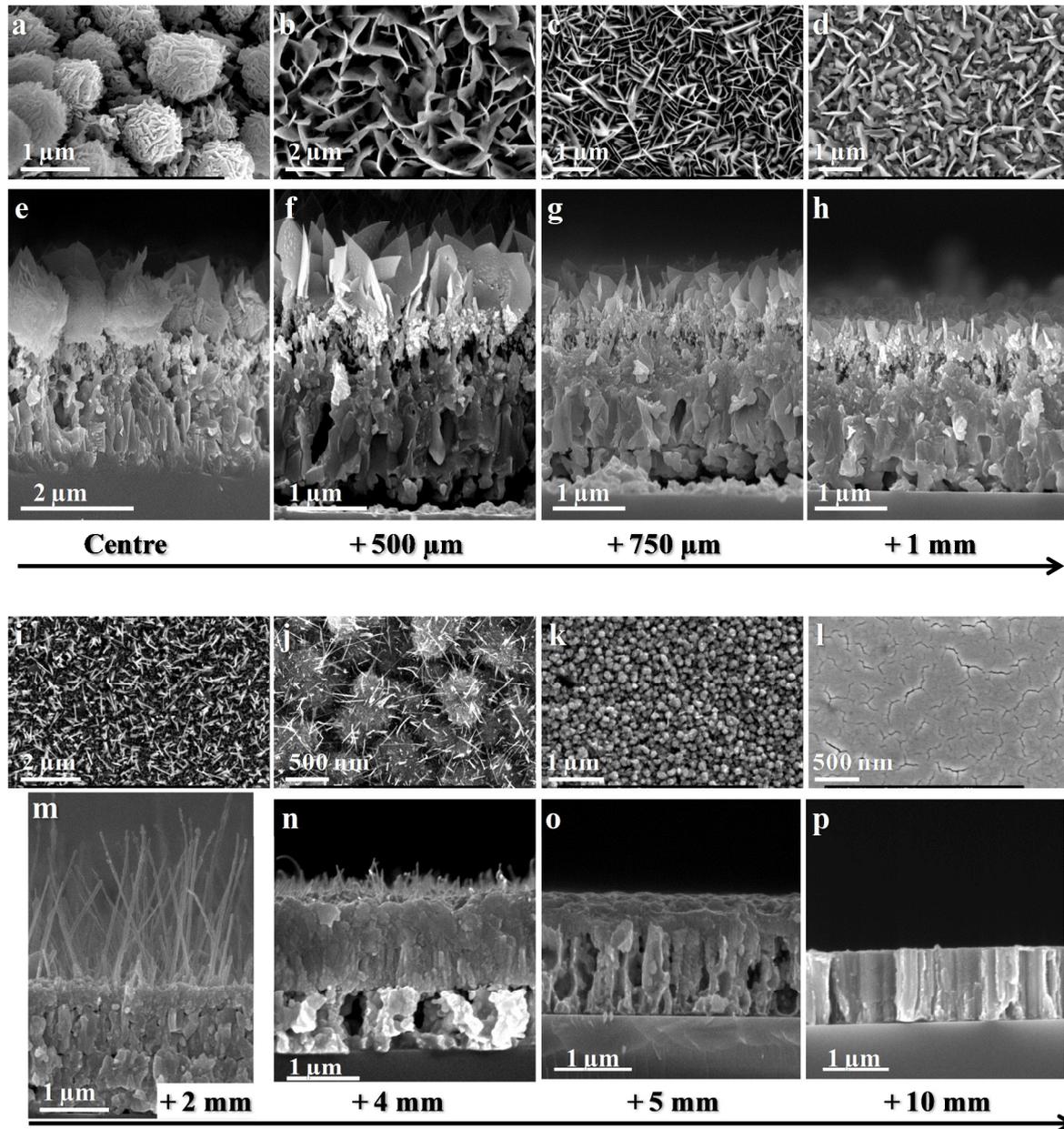
Dans ces conditions, et lorsqu'on se déplace radialement du centre du traitement vers l'extérieur, on observe une série de nanostructures différentes que l'on peut observer figure III.1. Des vues de côté et de dessus montrent l'évolution de la morphologie des couches en échelle d'oxyde de cuivre synthétisées après un traitement d'oxydation de 2 heures.

Dans la zone centrale (figures III.1a et III.1e), la morphologie de l'oxyde de cuivre est une structure hiérarchique tridimensionnelle (3D) faite de microsphères présentant une sous-structure de nanoparois. Ces nanoparois ont une longueur moyenne d'environ 250 nm et une épaisseur d'environ 50 nm. La coupe transversale révèle que ces microsphères (de diamètres moyens compris entre 1 et 2 µm) sont reliées à la couche mince de cuivre par deux sous-couches très poreuses, l'une à grains fins (d'une épaisseur d'environ 500 nm) qui repose sur une autre couche colonnaire (d'une épaisseur d'environ 1,5-2 µm).

En se déplaçant radialement de 500 µm à 1 mm, on trouve des nanostructures 2D, les nanoparois, qui présentent des caractéristiques variables (figures III.1b - III.1d et III.1f - III.1g). Figure III.1b, on observe que les nanoparois sont distribuées de manière éparse et présentent une longueur moyenne maximale. Cette longueur diminue radialement, passant d'environ 1 µm (à 500 µm du centre) à 350 nm (à 1 mm du centre). Les nanoparois ont une densité surfacique qui augmente également en se déplaçant vers l'extérieur mais leur hauteur moyenne diminue sensiblement tandis que leur largeur reste inférieure à 50 nm. Comme on l'a déjà observé avec les structures hiérarchiques 3D, deux sous-couches poreuses sont clairement visibles, la sous-couche à grains fins semblant disparaître lorsqu'on atteint la limite avec les nanofils.

Pour une distance radiale comprise entre 2 et 4 mm, les nanofils (1D) croissent sur la partie supérieure de la couche d'oxyde (figures III.1i - III.1j et III.1m - III.1n). Très clairement, une première sous-couche plus dense, non seulement par rapport à la sous-couche poreuse de la

situation précédente mais aussi par rapport à la seconde sous-couche sur laquelle elle repose, est présente entre les nanostructures et la partie interne du film. Nous pouvons également remarquer que les nanofils poussent sur des sous-couches composées de gros grains (environ 500 nm de diamètre). A une distance de 2 mm, les nanofils sont plus épais ( $\sim 80$  nm) et plus longs ( $\sim 2$   $\mu$ m) que ceux à 4 mm (diamètre de  $\sim 30$  nm et longueur de  $\sim 250$  nm). Mais leur densité surfacique est beaucoup plus élevée à 4 mm.



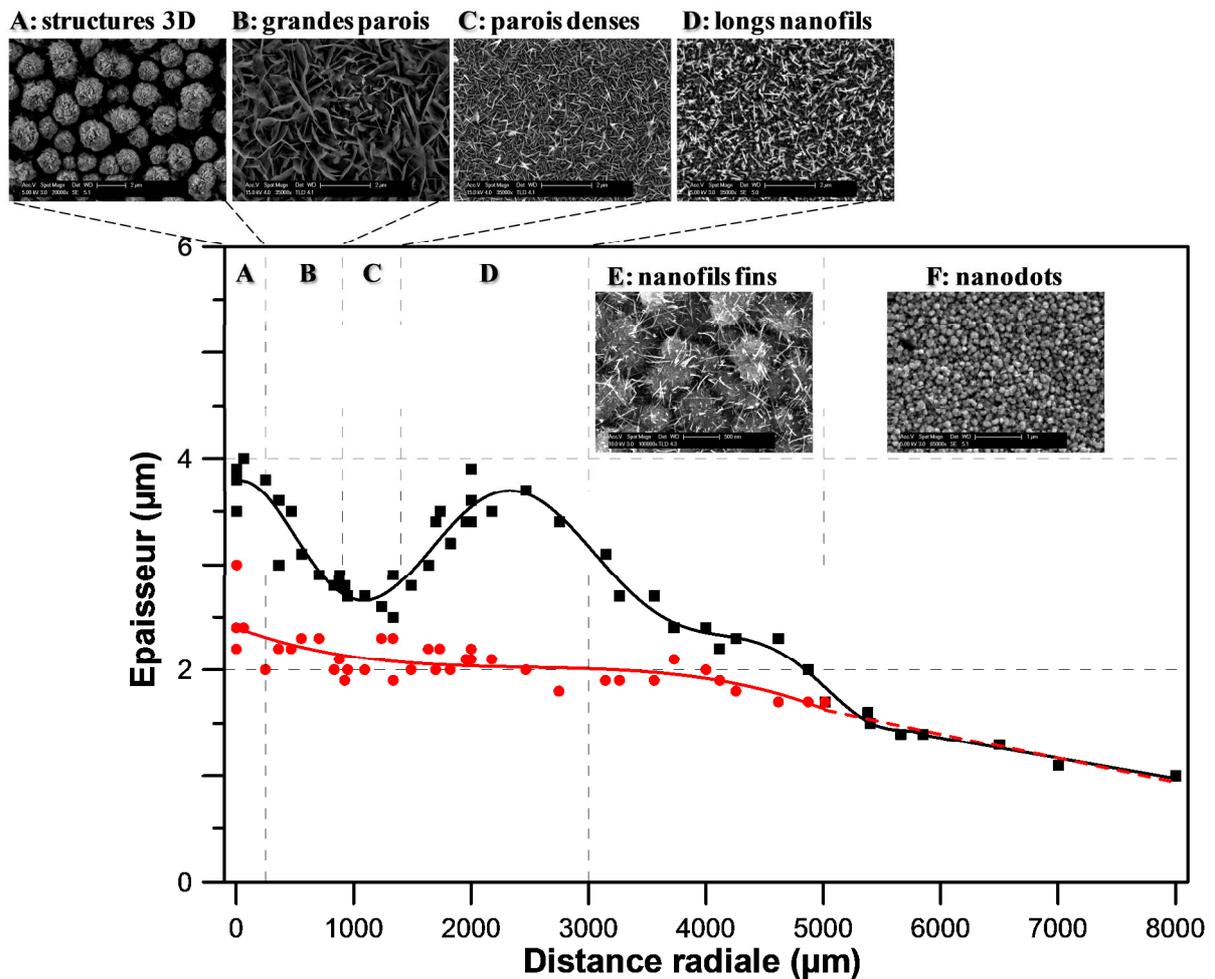
**Figure III.1.** Vues de dessus et en coupe d'images MEB des nanostructures d'oxydes de cuivre en fonction de la distance radiale au centre du traitement. (a)-(e) Centre. (b)-(f) Centre + 500  $\mu$ m. (c)-(g) Centre + 750  $\mu$ m. (d)-(h) Centre + 1 mm. (i)-(m) Centre + 2 mm. (j)-(n) Centre + 4 mm. (k)-(o) Centre + 5 mm. (l)-(p) Centre + 10 mm. (2 heures).

À 5 mm, un film granulaire relativement lisse se forme. Il est composé de nanoplots (0D) avec une taille moyenne de particules d'environ 100 nm (figures III.1k et III.1o). Dans cette

région, quelques rares nanofils croissent sur des nanoplots. La sous-couche supérieure semble, là aussi, plus dense que la sous-couche inférieure.

Enfin, au-delà de 1 cm, la morphologie de la surface de cuivre correspond à la couche mince de cuivre déposée, avec une structure colonnaire en raison des conditions de pulvérisation retenues pour l'élaborer (figures III.11 et III.1p).

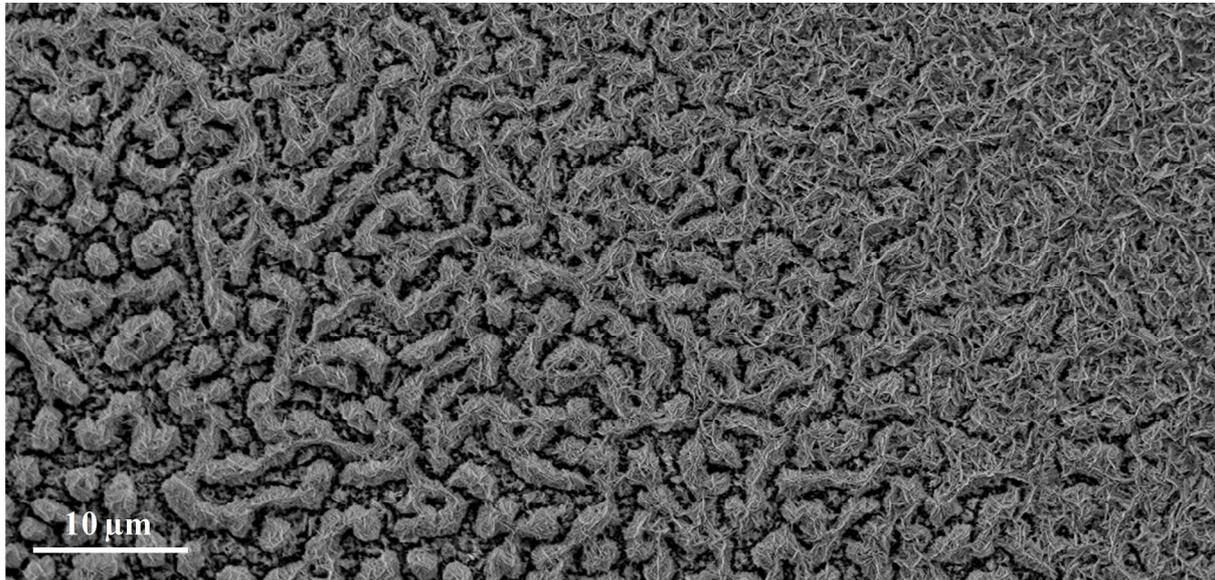
L'évolution radiale de l'épaisseur du film d'oxyde de cuivre, après l'oxydation en micro-post-décharge, est décrite figure III.2 pour les mêmes conditions expérimentales que précédemment. L'épaisseur totale mesurée du substrat jusqu'au sommet des nanostructures correspond aux carrés noirs tandis que l'épaisseur du film définie sans les nanostructures correspond aux points rouges. A 8 mm du centre, l'épaisseur du film est de 1  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à l'épaisseur de cuivre déposé. L'épaisseur totale du film dépend fortement de la morphologie de surface, et elle peut atteindre près de 4  $\mu\text{m}$ , soit  $\sim 4$  fois l'épaisseur du revêtement de cuivre non traité, pour les structures hiérarchiques 3D et pour les nanofils les plus longs.



**Figure III.2.** Evolution spatiale de l'épaisseur du film d'oxyde de cuivre après oxydation localisée par la micro-post-décharge (2 heures). Carrés noirs : épaisseur totale mesurée depuis le substrat jusqu'au sommet des nanostructures. Points rouges : épaisseur de la partie dense du film (épaisseur totale moins la hauteur des nanostructures). L'épaisseur de film avant traitement est de 1  $\mu\text{m}$ .

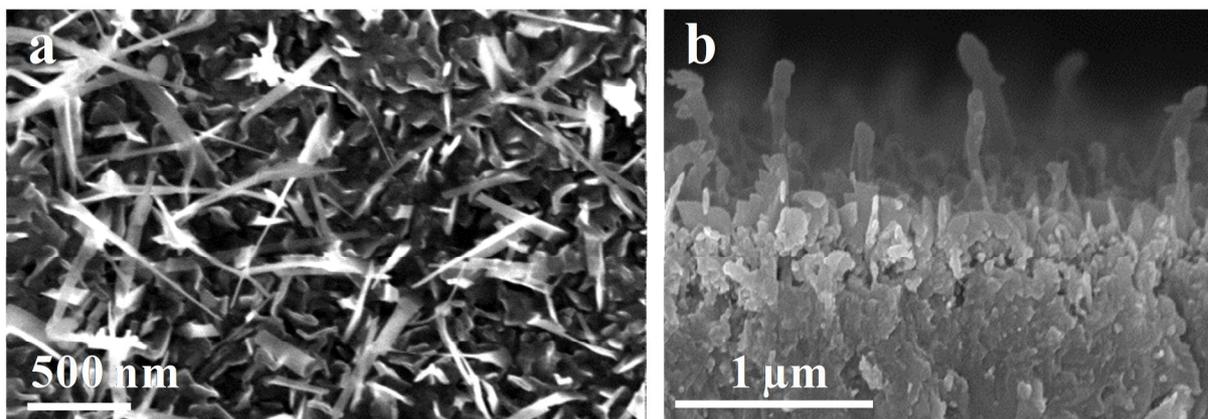
D'autre part, l'épaisseur du film sans les nanostructures augmente progressivement à partir du bord extérieur vers le centre et atteint une épaisseur maximale d'environ 2,5  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs maximales d'épaisseurs sont liées à l'épaisseur du film initial de cuivre qui a été déposé et qui joue le rôle d'un réservoir de matière.

La transition entre un domaine et un autre est progressive. Cela s'observe facilement par microscopie électronique (figure III.3)



*Figure III.3. Image MEB de la transition entre des nanostructures tridimensionnelles (à gauche de l'image) vers des nanoparois (à droite de l'image). Cliché obtenu à 250  $\mu\text{m}$  du centre du traitement pour une durée de traitement de 2 heures.*

Il en va de même pour la transition entre nanoparois et nanofils (figure III.4).

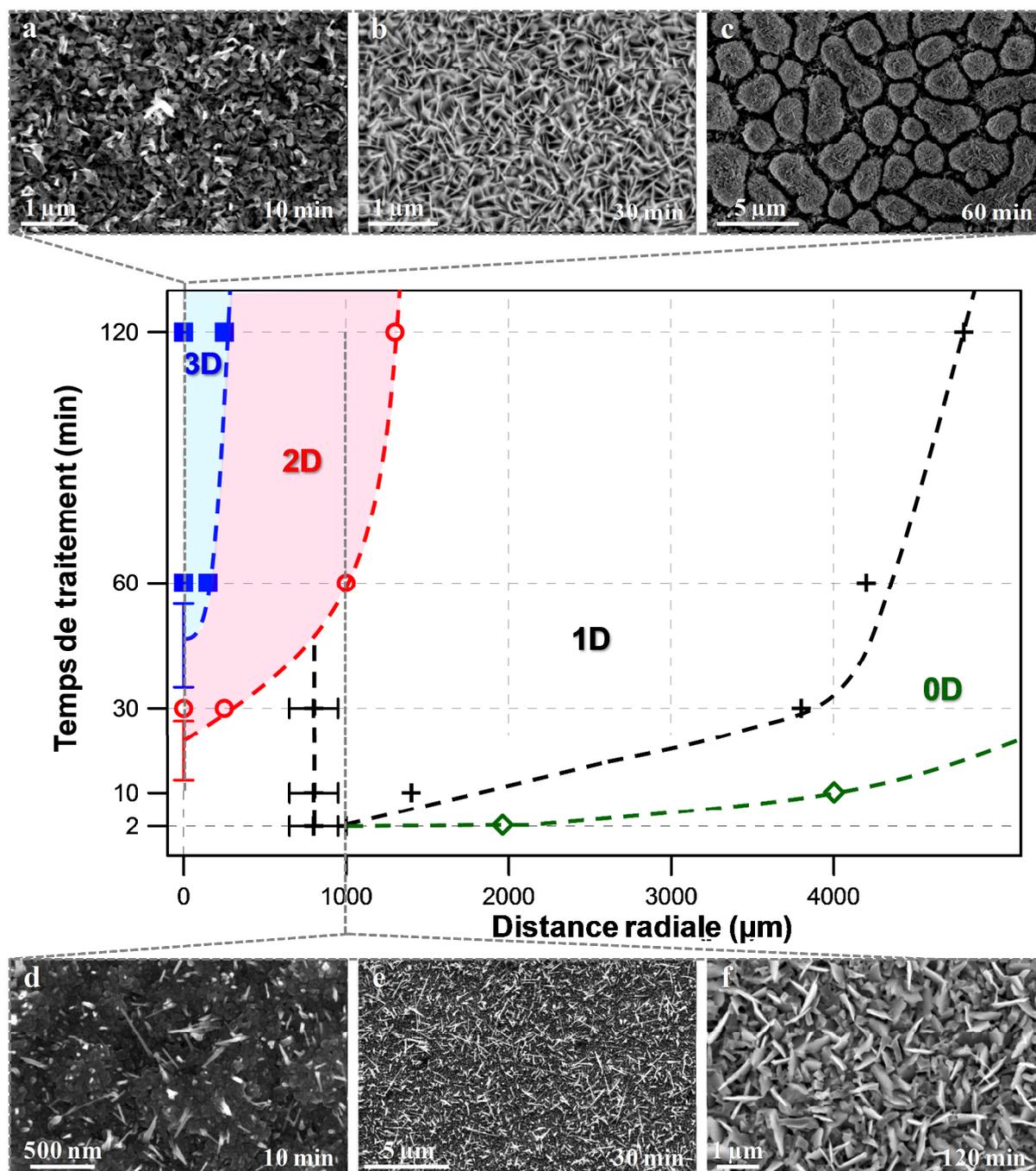


*Figure III.4. Images MEB – vues de dessus (a) et en coupe (b) – de la transition entre des nanoparois (gauche des images) et des nanofils (à droite des images). Cliché obtenu à 1.25 mm du centre du traitement pour une durée de traitement de 2 heures).*

### III.2.2. Effet du temps de traitement

Dans un deuxième temps, l'effet du temps de traitement sur les morphologies de surface a été étudié. Les résultats sont fournis figure III.5. Les morphologies sont reportées en fonction de

la position radiale sur l'échantillon. On voit apparaître les domaines d'existence d'objets 3D, 2D, 1D, et 0D. Il est important ici de préciser que dans un domaine donné, les structures sont disparates en termes de densité, longueur, diamètre ou épaisseur, comme cela a été décrit précédemment (voir figure III.1).



**Figure III.5.** Evolution des morphologies de surface en fonction du temps de traitement et de la position radiale sur les échantillons (3D = structures en "chou-fleur", 2D = nanoparois, 1D = nanofils, 0D = nanodots) et images MEB correspondantes pour des traitements de 10 min (a), 30 min (b), 60 min (c) au centre et à 1 mm du centre pour 10 min (d), 30 min (e), 120 min (f).

Le domaine 3D est très étroit en distance par rapport à celui des parois qui est aussi moins large que celui relatif aux nanofils. Surtout, il est important de remarquer ici que le temps d'incubation nécessaire à l'apparition de chaque type de nanostructure diminue quand on passe du 3D (environ 45 min) au 2D (environ 25 min) puis au 1D et 0D (quelques minutes). Cela rejoint la plupart des observations faites par d'autres auteurs qui indiquent qu'il est nécessaire d'atteindre une certaine épaisseur d'oxyde avant de voir se former des nanostructures.

### III.2.3. Influence de la teneur en oxygène

L'influence de la teneur en oxygène dans le mélange plasmagène Ar-O<sub>2</sub> a été étudiée en faisant varier la teneur en oxygène entre 3,3 et 20 vol.% (figure III.6). Ce paramètre agit de manière complexe en ce sens qu'il modifie à la fois la teneur en oxygène atomique en post-décharge et la température de traitement, comme cela a été évoqué chapitre II. On observe néanmoins que l'augmentation de la teneur en oxygène conduit pour un temps donné à un élargissement global des domaines. En revanche, aucune nouvelle nanostructure n'apparaît.

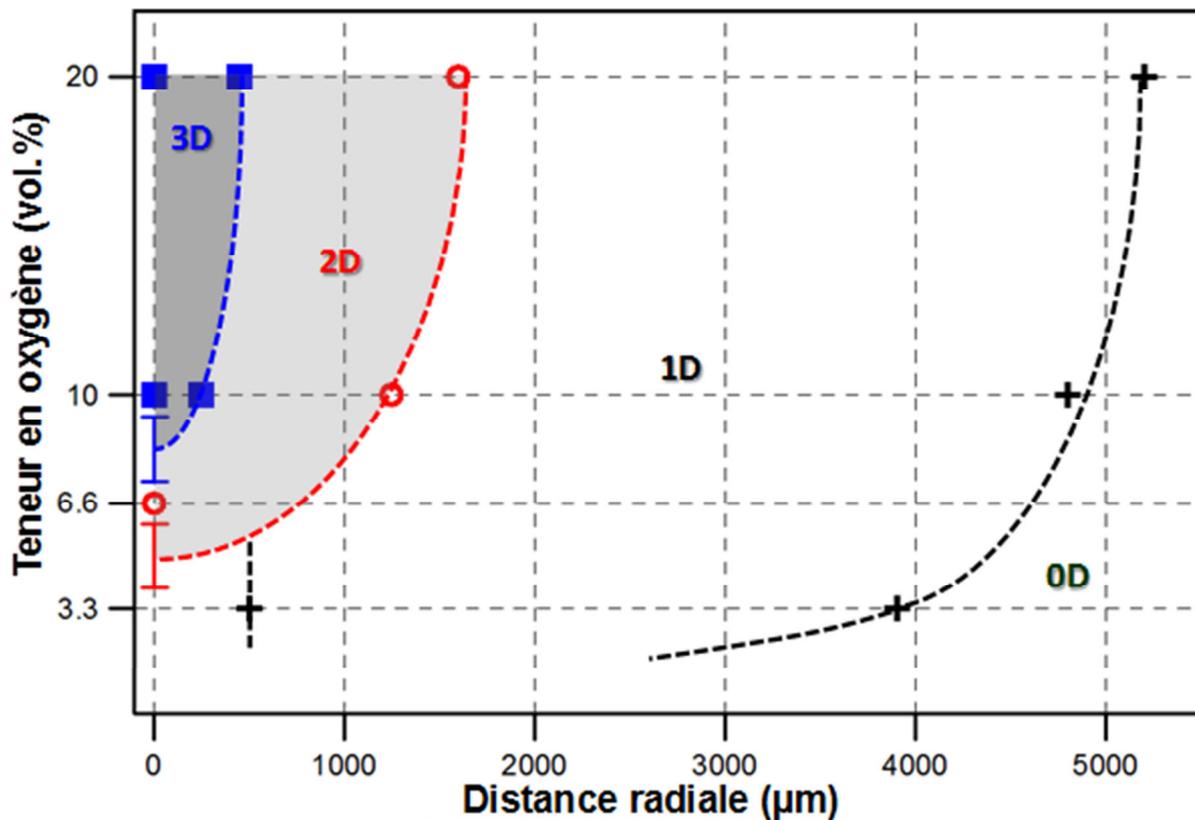
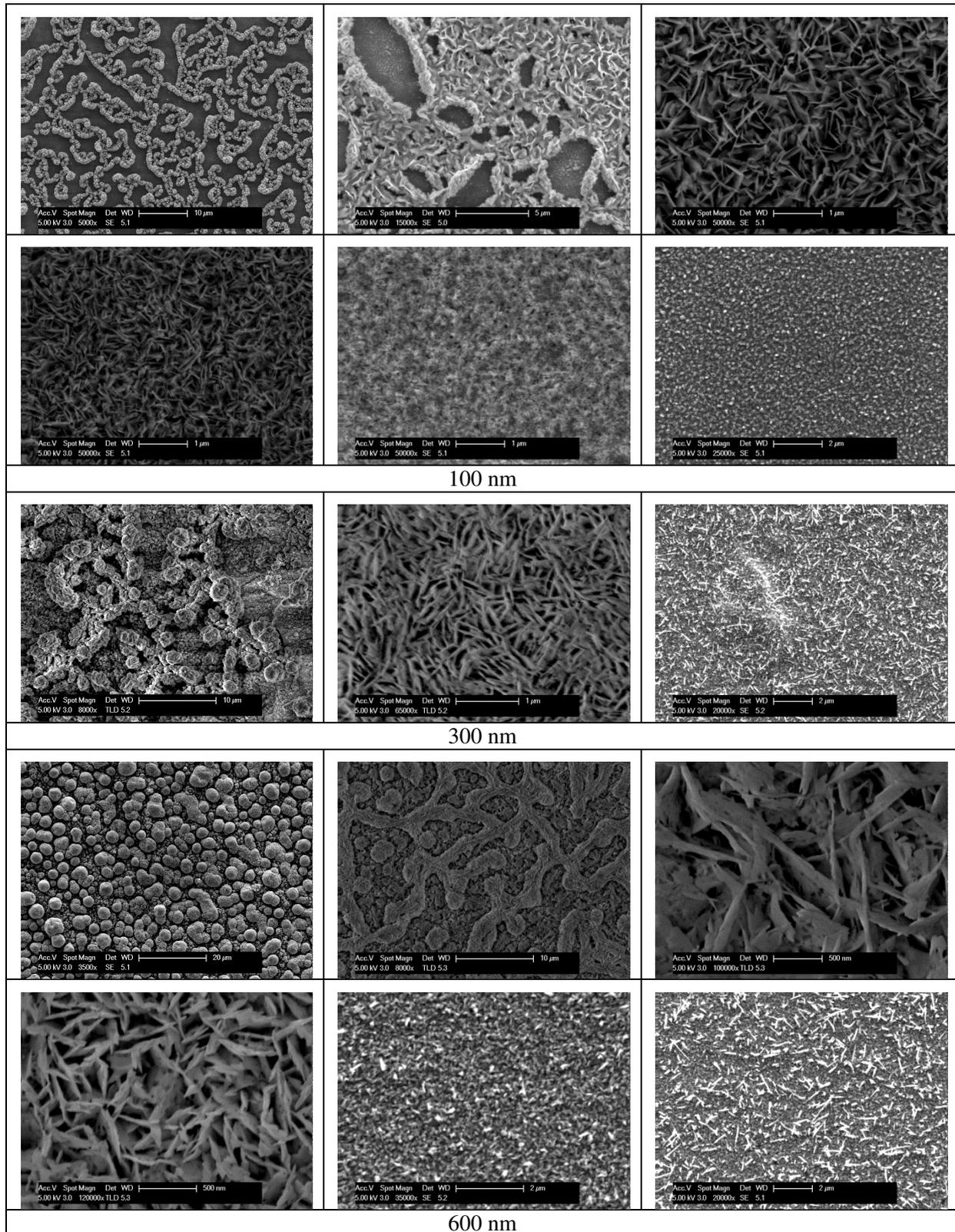


Figure III.6. Domaine de formation des nanostructures en fonction du % d'oxygène (durée de traitement = 2h, épaisseur de cuivre = 1µm).

### III.2.4. Influence de l'épaisseur initiale de la couche de cuivre

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur initiale de la couche cuivre déposée par pulvérisation sur la formation des nanostructures. Nous donnons figure III.7 les différentes morphologies de nanostructures observées pour des épaisseurs de 100, 300 et 600 nm. Les

conditions retenues dans ce cas correspondent à un débit d'oxygène de 44 sccm (16 vol.%) pour une durée de traitement de 2h, les autres paramètres étant inchangés.

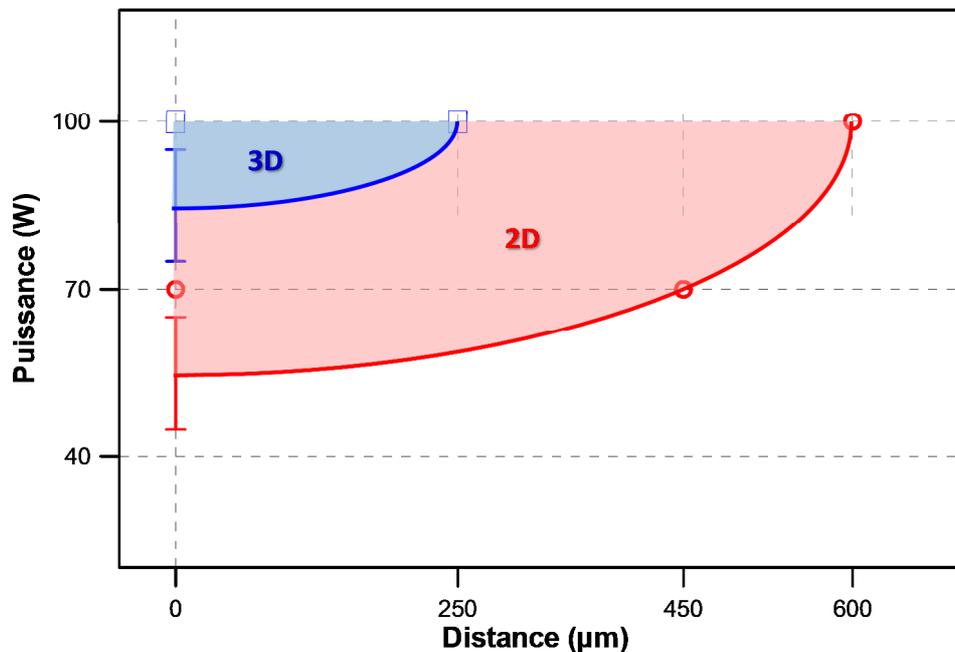


**Figure III.7.** Nanostructures observées dans le cas d'un traitement Ar-16%O<sub>2</sub> pour différentes épaisseurs initiales de cuivre déposées (durée de traitement = 2h). Trois observations majeures peuvent être faites sur la base des résultats présentés.

- Tout d'abord, il est possible de faire croître des nanoperois à toutes les épaisseurs de cuivre étudiées alors que les nanofils ne se forment que pour des couches de cuivre initiales suffisamment épaisses (de 300 nm et plus)
- Le flambage de la couche à 100 nm fait apparaître des îlots d'oxyde de cuivre sur la surface et met à jour le verre (analyse EDX non fournie)
- Enfin, il n'y a pas de différence majeure dans la croissance des nanostructures, sitôt que la couche de cuivre initiale est suffisamment épaisse.

### III.2.5. Influence de la puissance micro-ondes

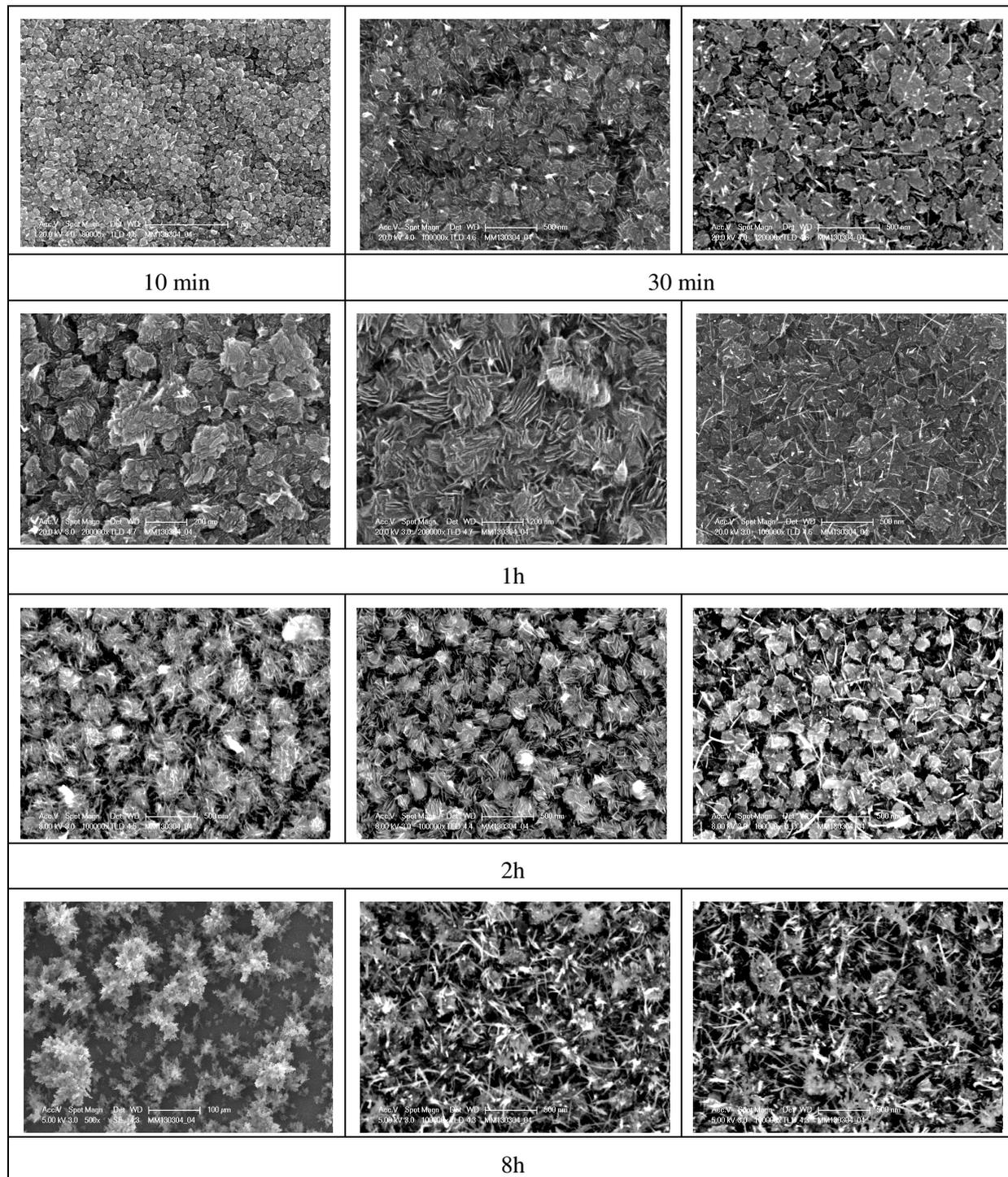
Tout comme dans le cas de la concentration en oxygène dans le mélange plasmagène, agir sur la puissance micro-ondes affecte à la fois la teneur en oxygène atomique en post-décharge et la température de traitement. La puissance a été diminuée progressivement de 100 à 40 W (figure III.8). L'épaisseur de cuivre déposée n'étant que de 100 nm, il n'a pas été possible dans ce cas de former des nanofils. On observe ici qu'une puissance minimale est nécessaire à un temps donné pour former certaines nanostructures. Cela correspond à une épaisseur critique au-delà de laquelle les nanostructures peuvent ou non se former. Cela rejoint donc les conclusions obtenues au paragraphe précédent sur l'influence de la teneur en oxygène.



**Figure III.8.** Domaine de formation des nanostructures en fonction de la puissance. Conditions expérimentales : 2,5% O<sub>2</sub>, durée du traitement = 2h, épaisseur du cuivre 100 nm (d'où l'absence de nanofils).

### III.2.6. Influence du substrat

Des traitements ont été réalisés sur des substrats en silicium. Nous avons travaillé là aussi avec un mélange plasmagène Ar - 10 vol.% O<sub>2</sub> pour un flux total de gaz de 275 Nccm. La puissance plasma a été fixée à 100 W et l'épaisseur du film de cuivre avant oxydation était de 1 µm. On observe figure III.9 l'évolution en fonction de la distance et du temps des différentes nanostructures formées.

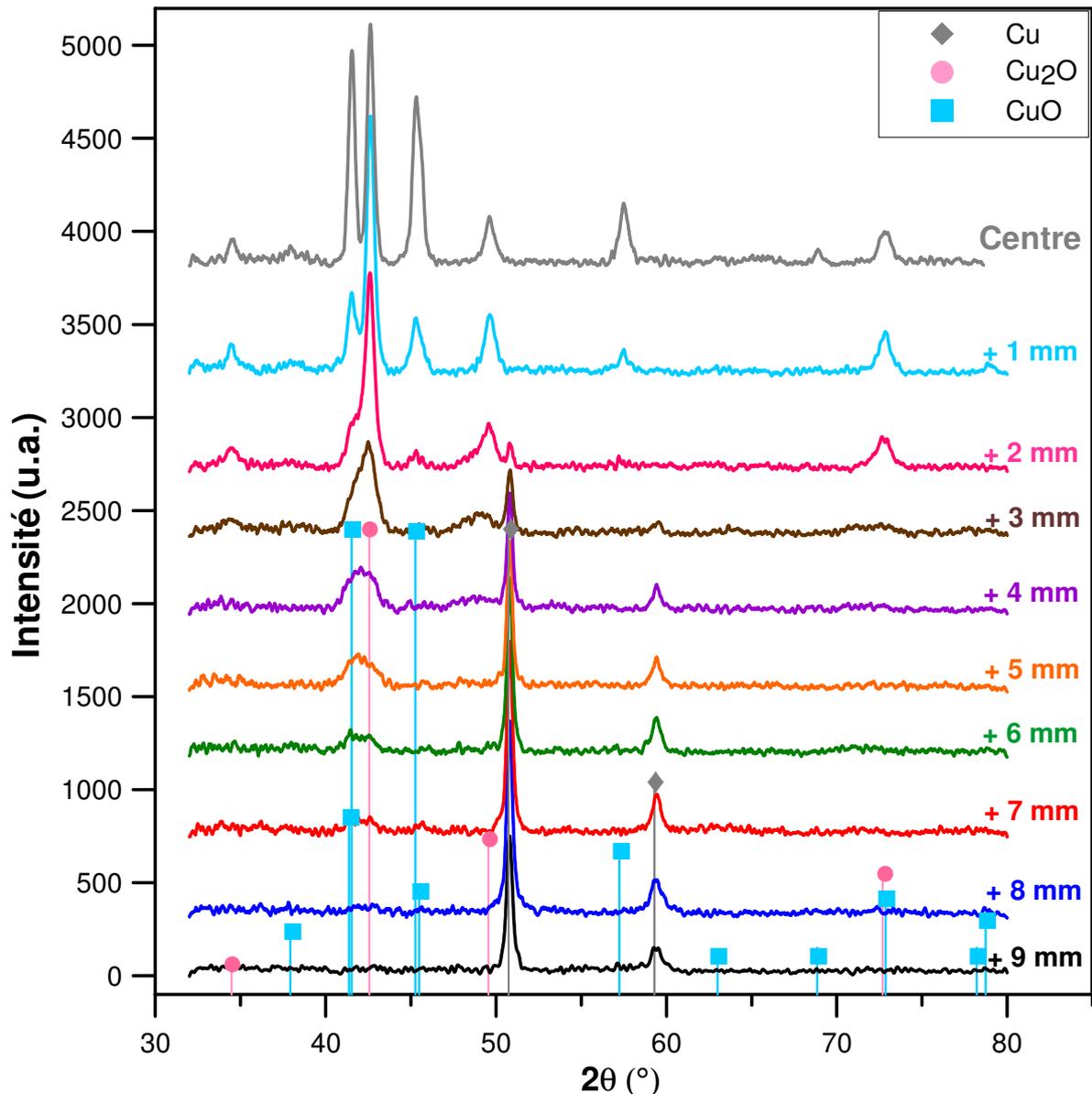


**Figure III.9.** Formation des nanostructures sur un substrat de silicium revêtu d'1 µm de cuivre et oxydé en micro-post-décharge pendant différents temps de traitement. Conditions expérimentales : Ar-10% O<sub>2</sub>, 100 W.

### III.3. Composition et évolution structurale

#### III.3.1. Diffraction des rayons X

La figure III.10 montre le diagramme de diffraction des rayons X d'un film de cuivre, après oxydation en micro-post-décharge à différentes distances radiales du centre. À 9 mm, seuls les pics de diffraction (111) et (200) du cuivre sont observés (JCPDS 00-004-0836), le volume de la couche d'oxydation étant quasiment négligeable par rapport au volume sondé par le faisceau de rayons X. Lorsqu'on se rapproche du centre vers 3 mm, on observe que l'intensité des pics de cuivre diminue progressivement et que des pics supplémentaires émergent correspondant à l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  cubique (JCPDS 04-007-9767) et à l'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$  monoclinique (JCPDS 00-048-1548). À une distance radiale de 2 mm, un pic est observé à  $2\theta = 42,56^\circ$  correspondant à la réflexion (111) de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . À ce stade, le volume analysé est composé majoritairement de la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  mais présente déjà des traces de la phase  $\text{CuO}$ . Au centre de traitement, les pics de  $\text{CuO}$  deviennent plus intenses. Le degré d'oxydation du cuivre est donc très dépendant de la position radiale. Dans la zone centrale,  $\text{CuO}$  est favorisée tandis que  $\text{Cu}_2\text{O}$  est prédominant sur le bord de la zone traitée. Les nanostructures sont évidemment liées à la présence de  $\text{CuO}$ .

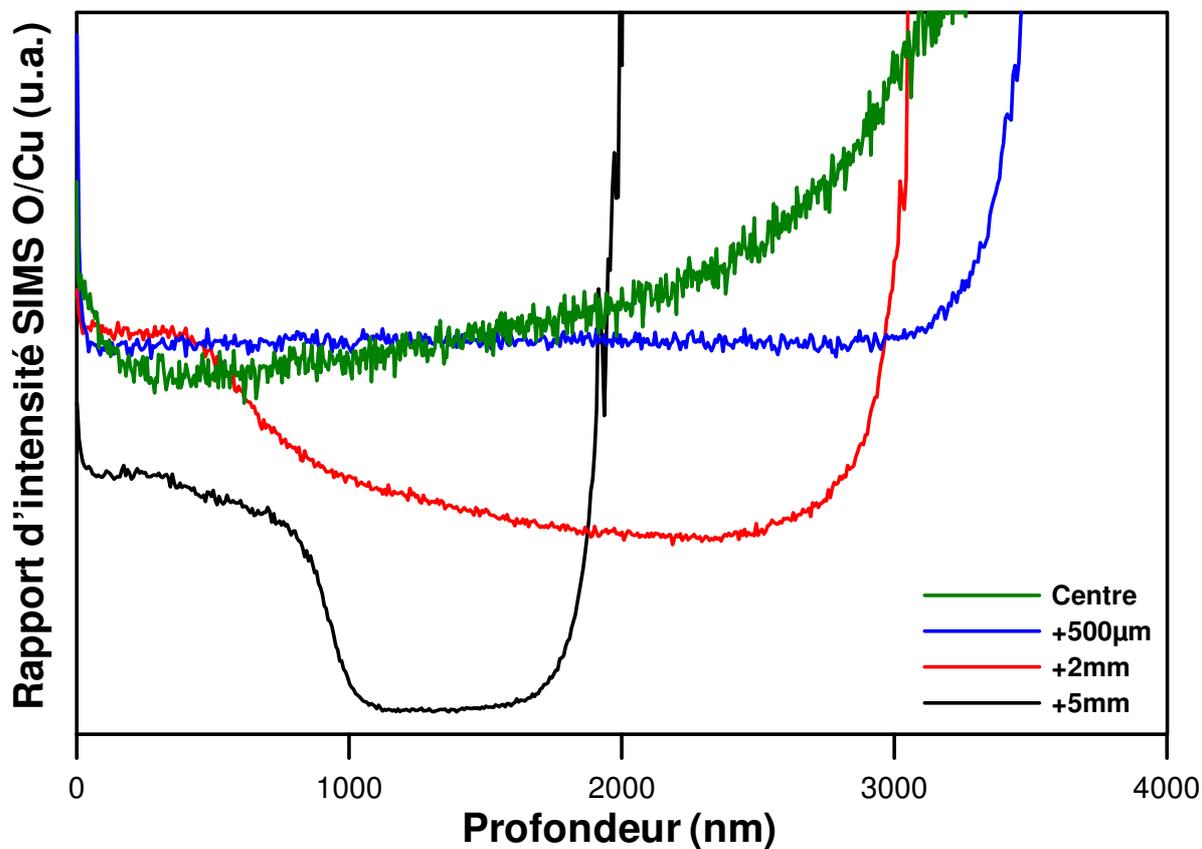


**Figure III.10.** Evolution spatiale des diffractogrammes de rayons X sur un film de cuivre de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur après traitement d'oxydation en micro-post-décharge (durée de traitement : 2 heures).

### III.3.2. Analyses SIMS

Pour obtenir des informations complémentaires sur la chimie des couches d'oxydes, des mesures par SIMS ont été effectuées (figure III.11). Les profils de profondeur présentent des plateaux assez bien définis avec des transitions relativement aiguës, sauf au centre du traitement où le signal est probablement perturbé par la porosité des couches ou par le fait que le film peut être partiellement décollé à cet endroit où la cinétique de croissance est la plus grande. Dans ce cas, les mesures SIMS ne peuvent pas être utilisées pour déterminer avec précision le rapport O / Cu. Pour les autres courbes, 3 plateaux existent qui peuvent être affectés à CuO, Cu<sub>2</sub>O et Cu. À 500  $\mu\text{m}$  du centre, le film est principalement composé de CuO sur toute son épaisseur. À 2 mm, les phases CuO et Cu<sub>2</sub>O coexistent avec 400 nm d'épaisseur

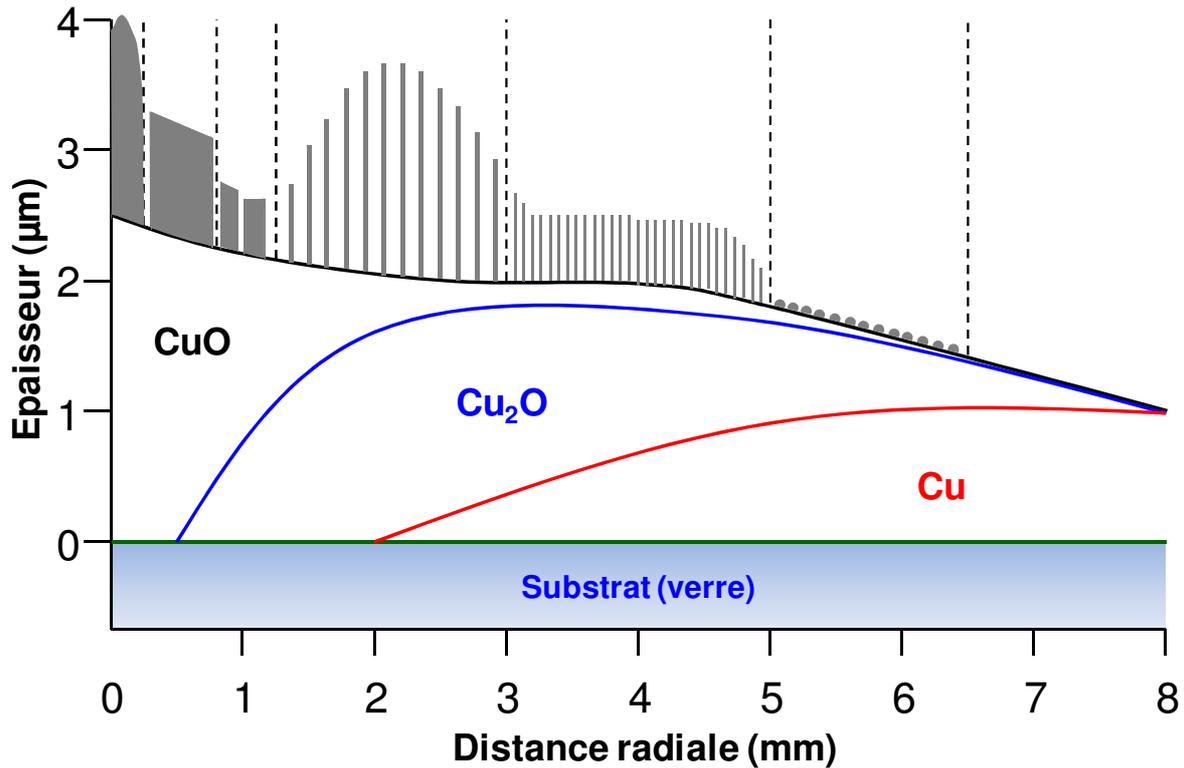
de CuO sur le dessus du film et Cu<sub>2</sub>O en dessous. À 5 mm, CuO est observé seulement sur les premiers nanomètres de la couche. En dessous, le film est composé de Cu<sub>2</sub>O sur une épaisseur de 800 nm et de cuivre en dessous.



*Figure III.11. Evolution spatiale du rapport O / Cu des intensités issues des profils SIMS en profondeur après traitement d'oxydation en micro-post-décharge (durée de traitement : 2 heures).*

### III.3.3. Résumé

Afin de résumer de manière synthétique l'ensemble des informations obtenues par les différents moyens de caractérisation, une représentation schématique de l'évolution radiale du film est fournie figure III.12.



**Figure III.12.** Représentation schématique donnant l'évolution de l'épaisseur du film et de sa composition après oxydation en micro-post-décharge, en fonction de la distance radiale à partir du centre du traitement.

### III.4. Discussion

#### III.4.1. Cinétique et structure

Selon le diagramme de phase pression - température de CuO (Park et Natesan 1993), le cuivre peut former deux oxydes thermodynamiquement stables : Cu<sub>2</sub>O et CuO. Dans les conditions d'oxydation de micro-post-décharge que nous avons choisies, le gaz plasmagène est composé de 10% en volume d'oxygène dans l'argon, ce qui conduit à une température de surface qui se trouve dans la gamme [280-350°C] (voir chapitre II). Dans ces conditions, la pression partielle d'oxygène est supérieure à la pression de dissociation des deux oxydes de cuivre à l'équilibre thermodynamique : CuO et Cu<sub>2</sub>O, oxydes qui peuvent donc bien être formés.<sup>2</sup> En raison de la différence des pressions partielles d'équilibre en oxygène pour chaque phase, un oxyde en échelle croît, conduisant à l'absence de contact entre CuO et Cu. Dans tous les cas, la phase CuO est sur le dessus de la couche d'oxydes formée et la phase Cu<sub>2</sub>O est une couche intermédiaire entre CuO et Cu. Un empilement CuO / Cu<sub>2</sub>O est généralement obtenu lors de l'oxydation du cuivre dans l'air à basse température (Yuan et Zhou 2012), où l'épaisseur de Cu<sub>2</sub>O est beaucoup plus élevée que l'épaisseur de CuO en raison d'une différence importante dans les cinétiques de croissance des deux oxydes (Liang *et al.* 2010).

<sup>2</sup> A 280°C, il n'est pas exclu de pouvoir former la phase Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, mais celle-ci n'a pas été observée dans nos expériences, souvent réalisées sur des temps longs. Nous n'en tiendrons donc pas compte.

Pour les films minces, Cu est complètement converti en oxydes sitôt que la durée de traitement est suffisamment longue, conformément au mécanisme décrit ci-dessus. A environ 350°C, CuO est alors formé dans une seconde étape d'oxydation à partir de Cu<sub>2</sub>O : cette dernière phase est convertie en CuO par maintien en température en présence d'oxygène (Trotman-Dickenson 1973), (Figueiredo *et al.* 2008). Une conversion totale de Cu<sub>2</sub>O en CuO se produit au centre de traitement de la micro-post-décharge. Sur les bords de la zone traitée, la concentration en oxygène atomique dans la post-décharge diminue, conduisant à la coexistence de CuO et de Cu<sub>2</sub>O : la conversion n'est alors pas complète.

Pour l'oxydation thermique, il est bien établi que le mécanisme de croissance de l'oxyde de cuivre est contrôlé par diffusion vers l'extérieur de cations, parce qu'à la fois Cu<sub>2</sub>O et CuO sont des oxydes semi-conducteurs de type p – c'est-à-dire déficients en cations. La diffusion vers l'intérieur de lacunes au travers de l'oxyde en échelle conduit à la formation d'une porosité Kirkendall (Hu *et al.* 2010). On peut supposer que les mêmes concepts s'appliquent à l'oxydation en micro-post-décharge à pression atmosphérique. Cette porosité d'ailleurs peut être observée sur les images MEB des coupes transverses des oxydes en échelle formés (figures III.1b et III.1d). La diffusion vers l'extérieur d'ions métalliques est liée à la forte variation du volume molaire entre le cuivre et ses oxydes en raison des contraintes engendrées, ce qui explique l'importante augmentation de l'épaisseur du film au cours du processus d'oxydation. L'étape limitante est bien sûr le transport de masse par diffusion, la question étant de savoir précisément quel est le processus diffusionnel dont il s'agit, question qui sera abordée ci-après. Zhu *et al.* (2006) ont montré que, entre 350 et 1050°C (et pour un échantillon relativement épais), la cinétique d'oxydation suit une loi de vitesse d'oxydation parabolique classique induite par une limitation du transport par des processus de diffusion. Cu<sub>2</sub>O croît de manière majoritaire et l'étape cinétiquement limitante est supposée être ici la diffusion du cuivre vers l'extérieur. Cependant, ce mécanisme de diffusion dépend de la température (Park et Natesan 1993) : à haute température (>750°C), le mécanisme de diffusion en volume prédomine (énergie d'activation de 1,79 eV), tandis que le mécanisme de diffusion aux joints des grains devient majoritaire en dessous (énergie d'activation de 0,87 eV) et jusqu'à 450°C. A des températures encore inférieures, la formation des nanofils est limitante, sans que l'on sache précisément comment (diffusion à la surface des grains, diffusion le long ou à l'intérieur des nanofils, ...). Elle requiert une énergie d'activation de 2,32 eV selon Park et Natesan, mais cette valeur a été déterminée une seconde fois par Zhu *et al.* (2006) qui ont obtenu pour leur part 0,54 eV et 0,41 eV pour le cuivre 4N et le cuivre 6N respectivement. Cet écart entre les auteurs avait été évoqué au chapitre I.

### III.4.2. Le problème de l'étape limitante

Le mécanisme de croissance de nanofils d'oxyde de cuivre par oxydation thermique a été largement discuté dans la littérature ((Gonçalves *et al.* 2009), (Yuan *et al.* 2011), (Mema *et al.* 2011), (Kaur *et al.* 2006), (Wang *et al.* 2011), (Chen *et al.* 2012)). Les mécanismes vapeur - liquide - solide (VLS) et de vapeur - solide (VS) ne peuvent pas se produire dans les conditions d'oxydation mises en œuvre. Le mécanisme VLS est tout simplement impossible, car aucun catalyseur n'est utilisé. Le mécanisme VS est également à exclure à cause des températures de fusion élevées du cuivre et de ses oxydes : à température modérée, leurs

tensions de vapeur sont à peu près nulles. Gonçalves *et al.* (2009) proposent que les nanofils d'oxyde de cuivre soient formés par diffusion rapide d'ions Cu à travers la couche via des courts-circuits de type joints de grain et / ou défauts dans l'épaisseur de l'empilement Cu<sub>2</sub>O / CuO. Yuan *et al.* (2011) ont développé un modèle basé sur la diffusion aux joints de grains contrôlée par les contraintes suivie par la diffusion limitante des cations le long des parois latérales des nanofils (ce modèle est détaillé chapitre I). La force motrice est toujours la déformation induite par les contraintes de compression internes résultant de la différence de volume molaire entre Cu, Cu<sub>2</sub>O et CuO. Mema *et al.* (2011) confirment le rôle clé des contraintes dans le mécanisme de croissance des nanofils : la densité de nanofils augmente de façon significative par application d'une contrainte externe au cuivre lors de l'oxydation. Pour Kaur *et al.* (2006), la croissance de nanofils permet justement de relaxer les contraintes engendrée lors de l'oxydation : la vitesse élevée d'oxydation associée à une faible mobilité des atomes du solide conduit à la relaxation des contraintes par la formation de petites cristallites de CuO à partir desquelles les nanofils croissent, comme cela peut être observé expérimentalement. Nous pensons que le processus d'oxydation en micro-post-décharge induit une augmentation du niveau de contraintes relativement à l'oxydation thermique : la forte dissociation de l'oxygène moléculaire en oxygène atomique présent dans la post-décharge conduit à basse température ( $\leq 350^\circ\text{C}$ ) à une oxydation plus rapide par rapport à celle obtenue thermiquement avec de l'oxygène moléculaire.

Les contraintes internes élevées sont relaxées par la formation de petites cristallites de CuO comme cela peut être observé figures III.1e - III.1h et III.1n - III.1p. Dans la région centrale, la vitesse d'oxydation est la plus élevée, ce qui permet d'activer une diffusion bidimensionnelle. De plus, les cristallites sont plus grosses, ce qui induit la formation de nanoparois et de structures 3D (composées de nanoparois). Les petites cristallites sont formées à l'extérieur, ce sont des sous-grains des grains de cuivre originaux. Dans les régions plus éloignées du centre, les résultats de DRX et de SIMS montrent aussi que la vitesse d'oxydation décroît significativement. Dans ce cas, les cristallites de CuO sont plus petits, ce qui conduit à de fins nanofils. La synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre ayant différentes morphologies serait donc contrôlée par la température et le niveau de contrainte.

Cela pose un problème de fond. En effet, Yuan *et al.* proposent que la diffusion en surface, le long des parois des nanofils, est le phénomène limitant de la croissance des nanofils. Cela résulte des mesures faites par Park et Natesan (1993) (voir figure I.6) qui indiquent, comme nous venons de le voir, un changement d'énergie d'activation entre la diffusion au joint de grain au-dessus de  $450^\circ\text{C}$  et les processus limitants en dessous de cette valeur (l'énergie d'activation passe de 0.87 pour  $T > 450^\circ\text{C}$  à 2.32 eV pour  $T < 450^\circ\text{C}$  !). La diffusion surfacique peut-elle alors être limitante ou est-ce simplement un changement dans la nature des défauts permettant la diffusion qui intervient ?

En réalité, c'est la valeur proposée par Park et Natesan qui est erronée, celle de Zhu *et al.* (2006) étant correcte ( $\sim 0.5$  eV). Cette différence entre les deux valeurs est due à la taille des échantillons car Park et Natesan ont utilisé des échantillons de  $10\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, ce qui conduit à accumuler les lacunes au centre de l'échantillon, et rapidement affecte le gradient dans la couche qui en conséquence ralentit la cinétique d'oxydation considérablement. C'est pour cela que leur constante parabolique est beaucoup plus faible que celle de Zhu *et al.* qui

par conséquent, est la bonne valeur à considérer. Toutefois, il faut à présent se demander pourquoi la diffusion aux joints de grain serait plus rapide à basse température pour l'alliage 6N que pour le 4N. Les auteurs proposent que les impuretés, qui jouent manifestement un rôle dans la cinétique d'oxydation à basse température, entravent la diffusion aux joints de grain. Plus le cuivre est pur, plus il s'oxyde vite.

Une autre solution que suggèrent aussi Park et Natesan est que la formation du nanofil en tant que telle pourrait être limitante. D'ailleurs, la couche d'oxyde doit atteindre une épaisseur critique pour que les nanofils apparaissent. Cela signifie bien sûr que la diffusion peut avoir lieu mais que la croissance des nanostructures serait inhibée à ce stade. L'idée que l'on peut émettre est que la fragmentation des grains doit être suffisante (et par conséquent le niveau de contrainte) lorsque la température baisse pour disposer d'un effet de pointe sur les arêtes des sous-grains qui permette d'exacerber suffisamment le champ électrique ambipolaire de manière à assurer la diffusion des ions dans le (ou le long du) nanofil. Ca ne serait donc pas une limitation diffusionnelle (car la diffusion peut avoir lieu et elle contribue à avoir une couche homogène – *i.e.* sans nanostructures) mais structurale : la fragmentation des grains en sous-grain serait le mécanisme limitant la synthèse des nanostructures. Ces arguments seront réexaminés chapitre 4.

### III.4.3. Les mécanismes de croissance

Varghese *et al.* (2008) ont utilisé des feuilles de nickel traitées par un procédé d'oxydation assistée par plasma. A température modérée (500°C), ils observent une croissance épitaxiale de nanoparois de NiO, qui serait contrôlée selon les auteurs, par la diffusion d'atomes de Ni au travers du film de NiO existant, comme pour l'oxydation du cuivre. Dans ces conditions, les auteurs attribuent la formation de nanoparois 2D à la vitesse de diffusion élevée des atomes conduisant à une formation rapide de NiO. A plus basse température (450°C), la vitesse de diffusion de ces atomes est plus lente ainsi que la cinétique de formation de NiO. Dans ces conditions, la croissance des nanostructures 1D est favorisée par rapport à celle de nanoparois. En outre, Gandhi *et al.* (2011) évoquent l'influence des défauts dans le film de NiO pour expliquer la croissance de nanoparois d'oxyde de nickel : les joints de grain de l'oxyde polycristallin servent de chemins de diffusion préférentielle. Ils suggèrent que la vitesse de diffusion est déterminée par la densité de ces joints.

Dans notre cas, les deux contributions sont interdépendantes : dans la région centrale, la température est élevée, ce qui conduit à une vitesse d'oxydation élevée et le gradient de température est faible, ce qui induit un niveau de contrainte modéré. La formation de petites cristallites est limitée. Ces cristallites de taille suffisante, associées à une vitesse élevée d'oxydation, assureraient donc la formation des nanoparois d'oxyde de cuivre.

L'élargissement du domaine de croissance des nanoparois avec l'augmentation de la durée du traitement peut être attribué à la vitesse de la réaction d'oxydation qui est plus lente dans les régions les plus éloignées du centre, en raison des gradients radiaux élevés de température et de concentrations en oxygène atomique dans la post-décharge au contact de la surface. À 1 mm du centre, le développement du champ de contraintes prend plus de temps pour conduire à une fragmentation comparable des cristallites, ce qui favorise la croissance des nanoparois.

Au contraire, les nanofils ne sont jamais synthétisés dans la région centrale mais au-delà d'une distance radiale d'au moins 800  $\mu\text{m}$ . Les premiers nanofils apparaissent en un temps de traitement très court (moins de 10 minutes) et leur densité est relativement élevée après 30 minutes (figures III.5d - III.5e). Comme le montre la figure III.1, les nanodots sont obtenus sur les bords des zones traitées. Les structures 3D sont synthétisées après un temps suffisamment long d'incubation au centre, après la formation préalable de nanoparois au même endroit (passage de la figure III.5b à III.5c). Le passage des nanoparois à des structures 3D peut être clairement observé lorsque l'on passe d'un domaine à l'autre (figure III.3. à 250  $\mu\text{m}$  du centre, traitement de 2 heures). La formation de ces structures 3D de type « chou-fleur » (avec une sous-structure de nanoparois) résulte de l'auto-organisation induite par les contraintes. Cette formation de motifs peut être attribuée à un mécanisme de flambage (connu aussi sous le terme de buckling), ce qui peut entraîner la formation de motifs très particuliers tels que des rides ou des cordons de téléphone ((Garry *et al.* 2004),(Jagla 2007)). On en déduit que, dans la région centrale, la contrainte résiduelle dont on a supposé qu'elle n'était pas assez élevée pour induire la formation de nanofils, doit augmenter, probablement lors du refroidissement, pour permettre à une nouvelle structure d'apparaître. Nous reviendrons sur ces aspects au chapitre IV.

Le mécanisme de croissance des nanoparois peut également être étudié à partir des différences de morphologie observées dans les différents domaines indiqués figure III.5. La croissance de nanoparois se produit sur deux surfaces initiales différentes : d'une part, sur des surfaces rugueuses, sans nanofils dans la région centrale (transition de la figure III.5a à III.5b), et d'autre part, sur des surfaces situées à 1 mm à l'extérieur du centre où des nanofils longs et denses ont été synthétisés au préalable (passage de la figure III.5e à III.5f). Dans ce cas, le mécanisme de croissance évolue sensiblement pour favoriser la croissance de nanoparois au dépend de celle de nanofils. Différents mécanismes peuvent être supposés pour expliquer la transformation de nanofils en nanoparois. On peut exclure que les nanofils soient enterrés ou intégrés dans les structures des nanoparois, parce que les nanofils longs et denses disparaissent clairement en fonction de la durée du traitement (à partir des figure III.5.e à III.5f). Ko *et al.* (2009) ont étudié le passage de nanofils à l'état de nanofeuillets d'oxydes de tungstène par recuit thermique. Ils ont montré que deux nanofils peuvent fusionner ensemble lors de la phase initiale de croissance d'un nanofeuillet. Ce changement de morphologie est attribué à la formation et à la recristallisation d'une couche d'interface amorphe entre deux nanofils voisins. Dans notre cas, la zone de transition est environ à 1,25 mm du centre pour une durée de 2 heures de traitement (figure III.4).

Sur l'image de la figure III.4a en vue de dessus, la morphologie des nanofils évolue en nanoaiguilles de forme pyramidale. Les racines de ces nanostructures unidimensionnelles sont plus grandes que les nanofils initiaux. L'image en coupe transverse (figure III.4b) confirme la transformation de la géométrie des nanofils. La fusion de deux nanofils voisins ne se produit pas de manière évidente, mais l'évolution de la forme des nanofils peut être attribuée à une croissance latérale des nanofils initiaux. En parallèle, une seconde structure composée de nanoparois croît sur la surface. Nous supposons que cette nanostructure émergente est produite par une évolution modérée dans le mécanisme de croissance, comme nous le verrons au paragraphe suivant. À 1,25 mm du centre et pour un temps de traitement de 2 heures, il

s'avère que le mécanisme de croissance des nanoparois est le même que dans la région centrale.

Ce changement dans les conditions de croissance est attribué à l'évolution de la porosité Kirkendall à l'interface interne. L'apparition progressive d'une couche gazeuse entre Cu et Cu<sub>2</sub>O limite le transfert de chaleur de manière à ce que la température de surface augmente. Ceci explique notamment que le rôle de la nature du substrat (voir Figure III.7) n'est pas déterminant sauf sur des couches de cuivre très peu épaisses. Des conditions de haute température régnant au centre du traitement se déplacent donc latéralement, mais certainement très lentement. En effet, la vitesse de croissance de cette couche poreuse de type Kirkendall est parabolique et elle est gérée par les processus de diffusion vers l'intérieur des lacunes. Cette conclusion est conforme à l'idée précédente que la diffusion 2D est favorisée lorsque les nanofils s'épaissent par croissance latérale, un mécanisme qui nécessite une énergie plus élevée que la croissance 1D.

#### III.4.4. Eléments complémentaires

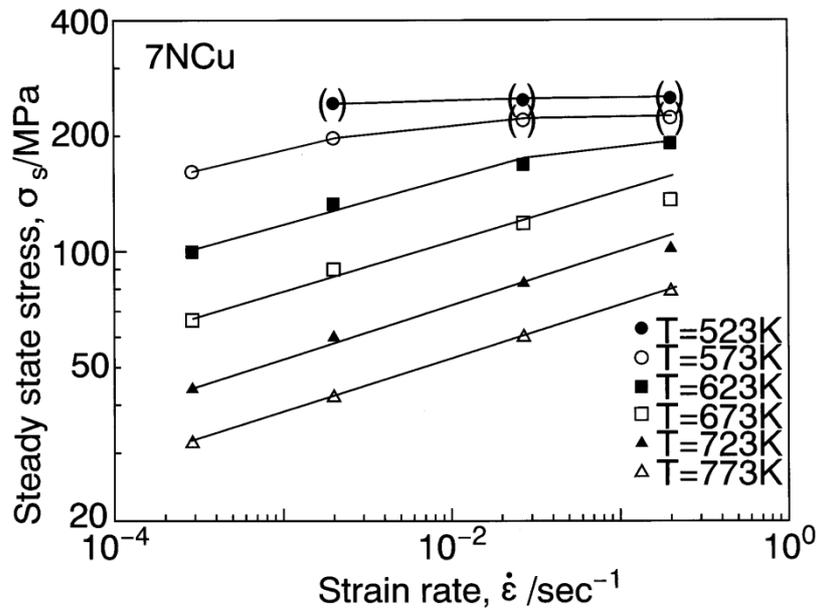
Nous émettons l'hypothèse que la fragmentation des grains de cuivre en sous-grains est l'étape limitante de formation des nanostructures à basse température et que l'étape limitante de la croissance d'oxyde **est la diffusion au joint de grain**, conformément aux résultats de Zhu *et al.* (2006). Lorsque le niveau de contraintes s'élève, les grains se cassent et laissent apparaître des pics ou des arêtes présentant des rayons de courbure élevés. Ce sont ces zones, où le champ ambipolaire est exacerbé, qui vont permettre la croissance des nanofils (pics) ou des nanoparois (arêtes). Leur apparition ne modifiant pas l'énergie d'activation de la croissance de l'oxyde, il y a lieu de penser que leur formation n'est limitée cinétiquement que par l'apport de matière provenant des joints de grains.

##### **i. Energie d'activation de la déformation du cuivre**

Le processus d'affinement des grains (« grain refinement ») pour le cuivre a été très étudié. Gao *et al.* (1999), ont établi que la déformation  $\dot{\sigma}$  du cuivre suivait une loi du type :

$$\dot{\sigma} = C\sigma_s^n \exp\left(-\frac{T^*}{T(eV)}\right)$$

où C est une constante et  $\sigma_s^n$  est la contrainte d'écoulement en régime permanent à la puissance n.  $T^*$  est l'énergie d'activation du processus de déformation, énergie qui dépend légèrement de la pureté du matériau de base. Pour le cuivre 7N,  $T^* = 2,17$  eV tandis que pour le cuivre 4N,  $T^* = 2,54$  eV. C'est extrêmement proche des 2,32 eV mesurés par Park et Natesan (1993) qui ont utilisé du cuivre 5N. Surtout, ils obtiennent ces valeurs sur la base de mesure faites avec des contraintes de l'ordre de 100 MPa entre 300 et 500°C (figure III.13).



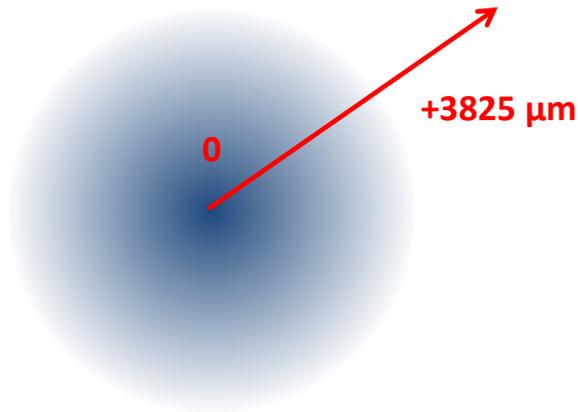
**Figure III.13.** Evolution de la contrainte d'écoulement en régime permanent en fonction de la vitesse de déformation pour différentes températures.

Il apparaît donc que l'énergie d'activation particulièrement élevée trouvée par Park et Natesan correspond parfaitement à l'énergie d'activation requise pour déformer le cuivre pur dans la gamme de température que nous avons étudiée.

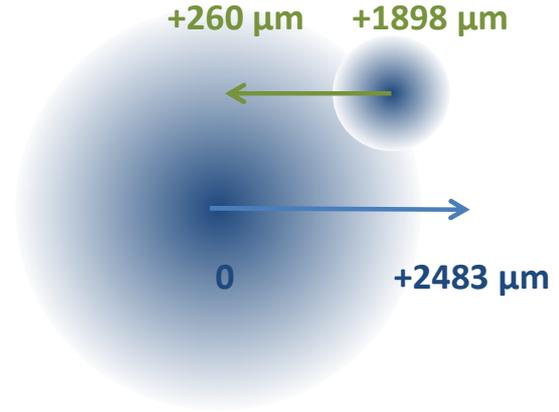
Il est important de souligner que le cuivre dans nos conditions peut se déformer car c'est l'énergie totale, et non la seule énergie d'activation, qu'il faut alors considérer pour savoir si ce processus est possible ou non. Cet aspect sera utile au chapitre IV.

### **ii. Traitements décalés et successifs d'un échantillon**

Nous avons réalisé une expérience spécifique consistant en une série de deux traitements successifs dans les mêmes conditions expérimentales (Ar - 10 vol.% O<sub>2</sub>, flux total de 275 Nccm et puissance de 100 W ). Le premier traitement de 2 heures a donné des résultats comparables à ceux présentés au paragraphe III.2.1. Entre les deux traitements, le centre du traitement a été décalé (de 1,3 mm environ) pour changer les conditions locales de croissance des nanostructures (figure III.14). Le second traitement a été effectué pendant un temps suffisamment court (6 min) pour pouvoir observer les modifications induites par ce traitement et éviter le cloquage de la couche et sa délamination en raison des gradients thermiques importants et cycliques produits dans ce cas.



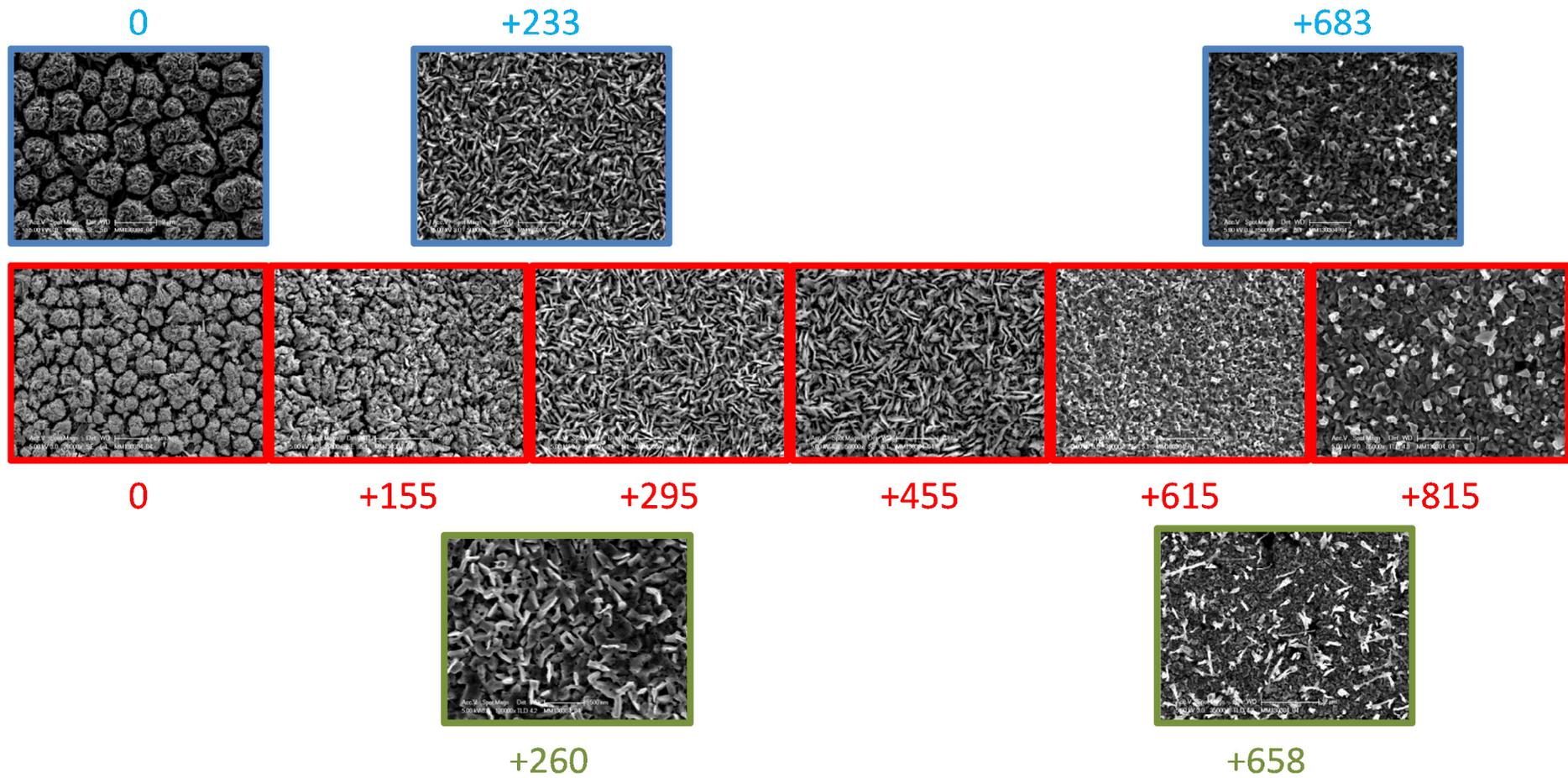
Après le 1<sup>er</sup> traitement



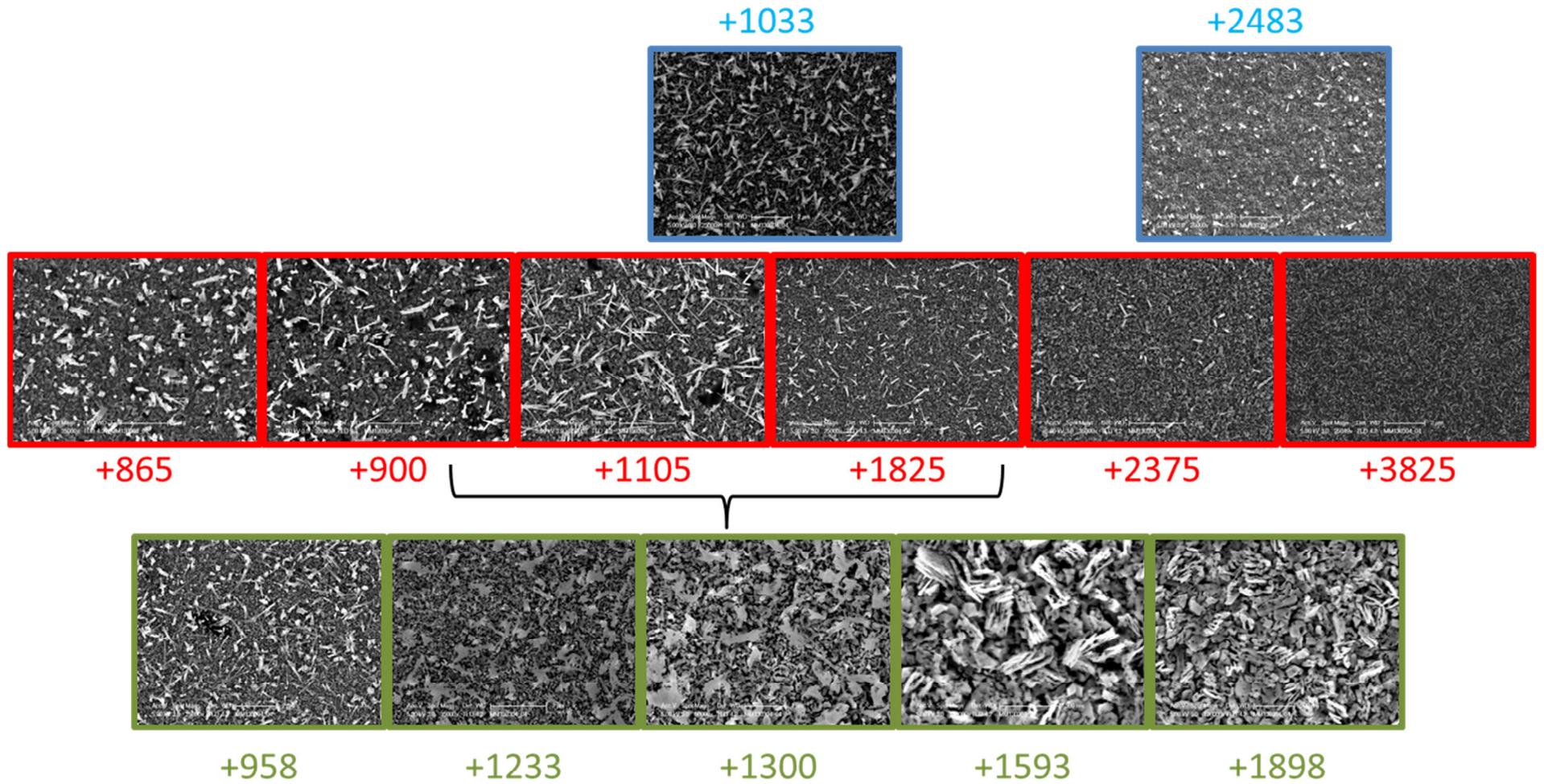
Après le 2<sup>nd</sup> traitement

**Figure III.14.** Représentation schématique des observations réalisées après le premier traitement (le long de la ligne rouge) et après le second traitement (le long des lignes bleue et verte).

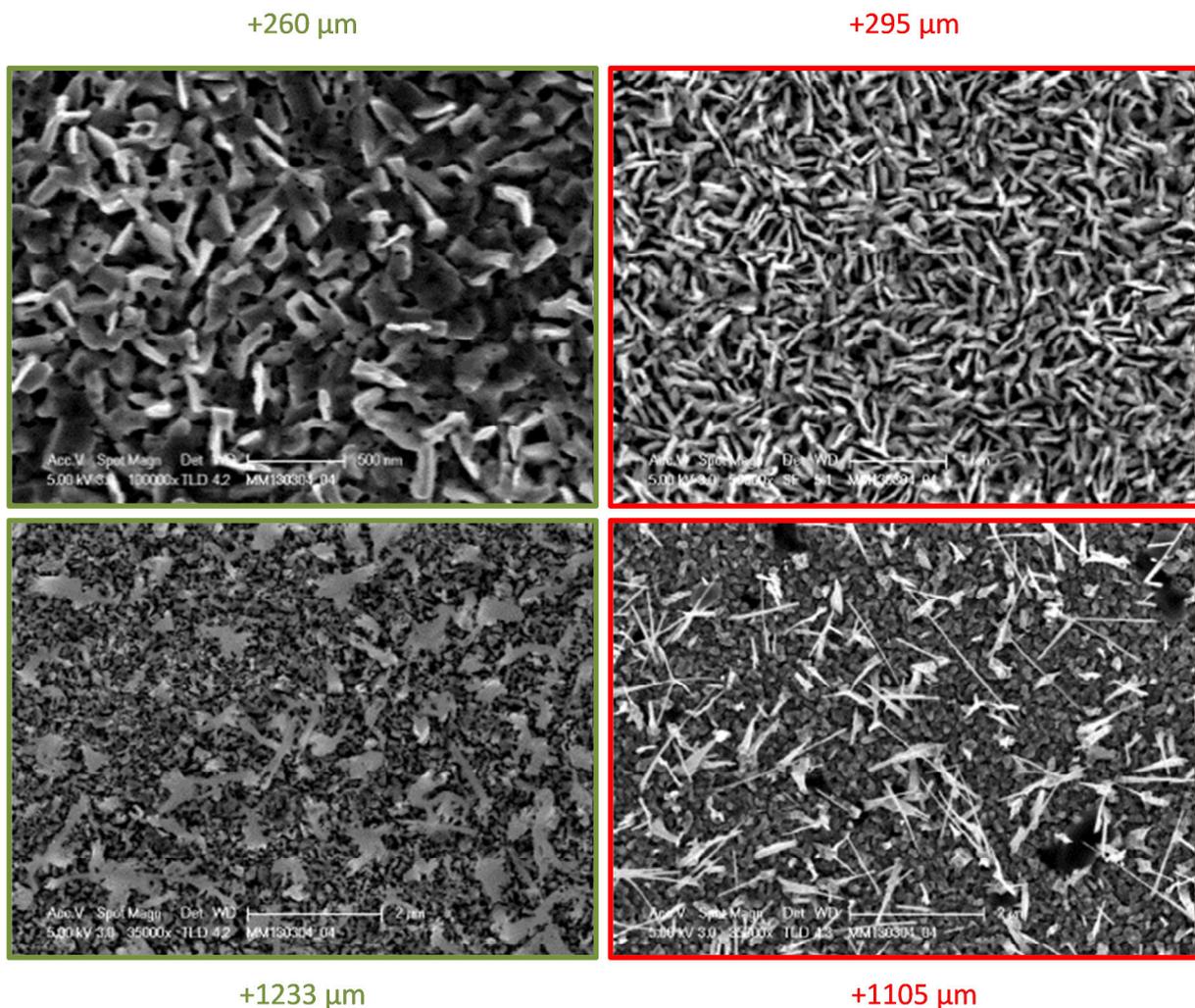
Les résultats sont présentés figure III.15a et figure III.15b. Il apparaît clairement que le long des lignes bleues et rouges les nanostructures n'ont pas été modifiées, ce qui confirme que le second traitement n'a modifié les nanostructures que dans un proche voisinage de son centre. Lorsqu'on observe les nanostructures en partant cette fois du centre du deuxième traitement et en se dirigeant vers le premier traitement, on observe clairement que des nanoparois sont apparues là où préalablement on ne trouvait que des nanofils mais que là où existaient des nanoparois, aucun nanofil n'est apparu (voir détail figure III.16). Les nanoparois se sont épaissies.



*Figure III.15a. Observations réalisées après le premier traitement et le second traitement entre 0 et 815  $\mu\text{m}$ .*



*Figure III.15b. Observations réalisées après le premier traitement et le second traitement entre 865 et 3825  $\mu\text{m}$ .*



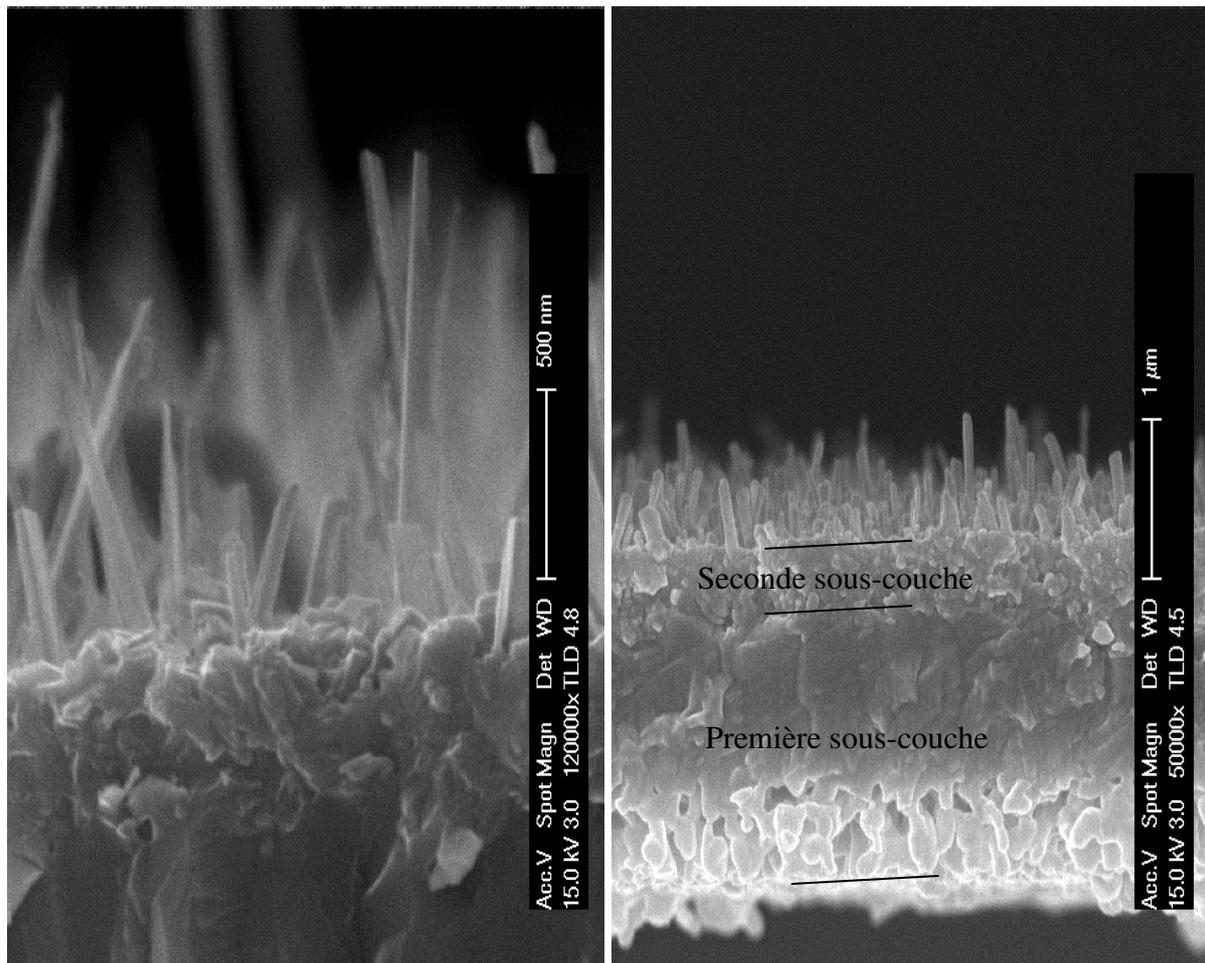
**Figure III.16.** Observations des nanostructures après le premier traitement (en rouge à droite) et le second traitement (en vert à gauche) à  $\sim 280 \mu\text{m}$  et  $\sim 1200 \mu\text{m}$ .

Il apparaît donc que lorsque les grains étaient larges et permettaient la formation de nanoparois, il est nécessaire d'attendre un temps plus long que les 6 min utilisées pour fragmenter les grains et faire croître des nanofils, alors qu'inversement, lorsque l'affinement des grains était tel qu'il permettait la présence de nanofils, leur recristallisation induite par une élévation de température est possible en des temps assez court pour permettre la croissance de nanoparois.

### **iii. Observation fine des interfaces**

Il a été possible dans certains cas d'observer finement les interfaces, que ce soit dans le cas des nanofils (figure III.17) comme dans le cas de nanoparois (figure III.18). Dans tous les cas, et comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, on peut distinguer sous les nanostructures, deux sous-couches. La première, en contact avec le substrat, est généralement colonnaire et très poreuse. La seconde, en contact avec les nanostructures, présente une densité variable selon la nature des nanostructures. Dans le cas des nanofils, la seconde sous-couche est

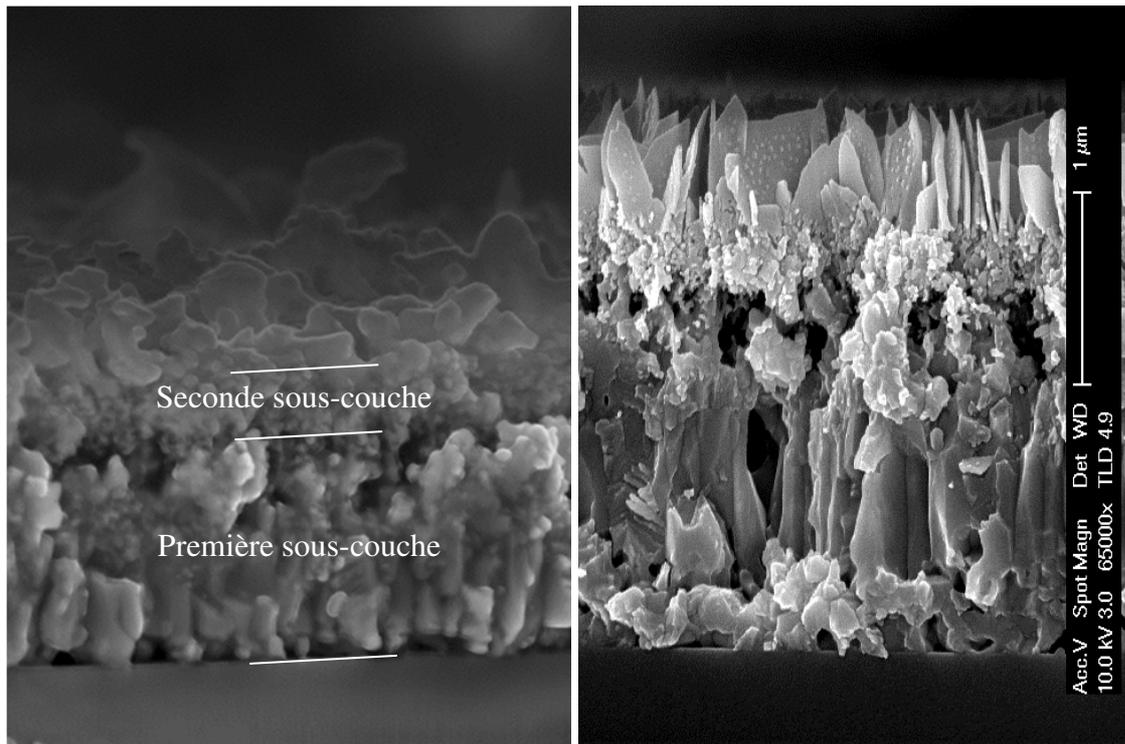
relativement dense (figure III.17) comparativement à la seconde sous-couche observée pour des nanoparois (figure III.18).



**Figure III.17.** Exemple d'observations en sens travers des couches formant des nanofils. On comparera la densité de la seconde sous-couche avec celle trouvée dans le cas des nanoparois (voir figure III.18).

Dans le cas des nanoparois, les « motifs » de la seconde sous-couche sont particulièrement fines (de l'ordre de 50 nm). La difficulté à ce stade est d'identifier les cristallites. En effet, les « motifs » observés dans chacune des 2 situations décrites sont clairement constitués de sous-structures.

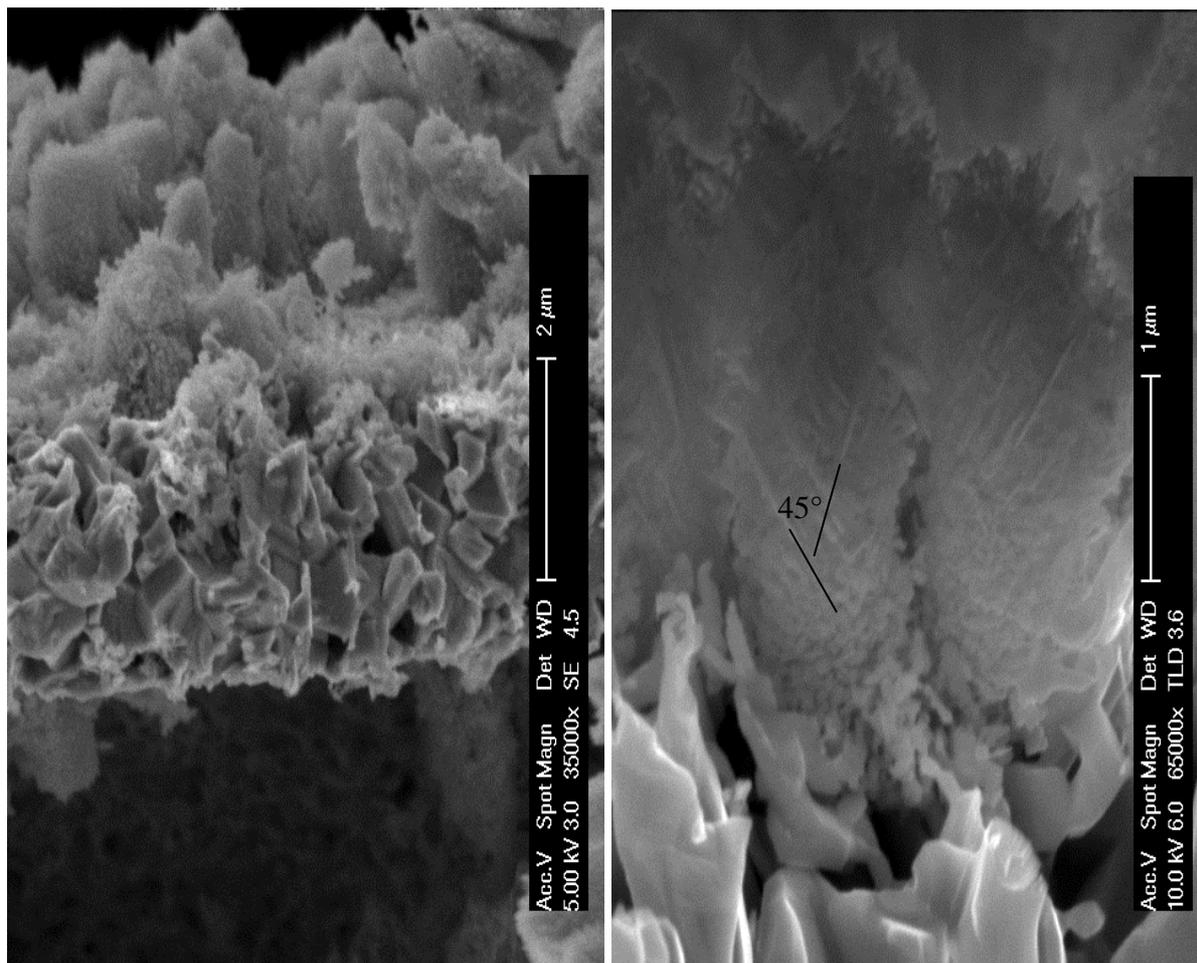
On observe également que les nanoparois sont couvertes de germes, comme cela s'observe dans la formation des couches minces. La nanoparoi sert de substrat particulier à la formation de germes, en raison probablement de la diffusion des atomes de cuivre le long de ces parois qui contiennent des défauts servant de sites préférentiels de germination. Ceci tendrait à corroborer l'hypothèse de Yuan *et al.* (2011) d'un mécanisme de croissance des nanoparois (et donc des nanofils) par diffusion le long des parois des nanostructures.



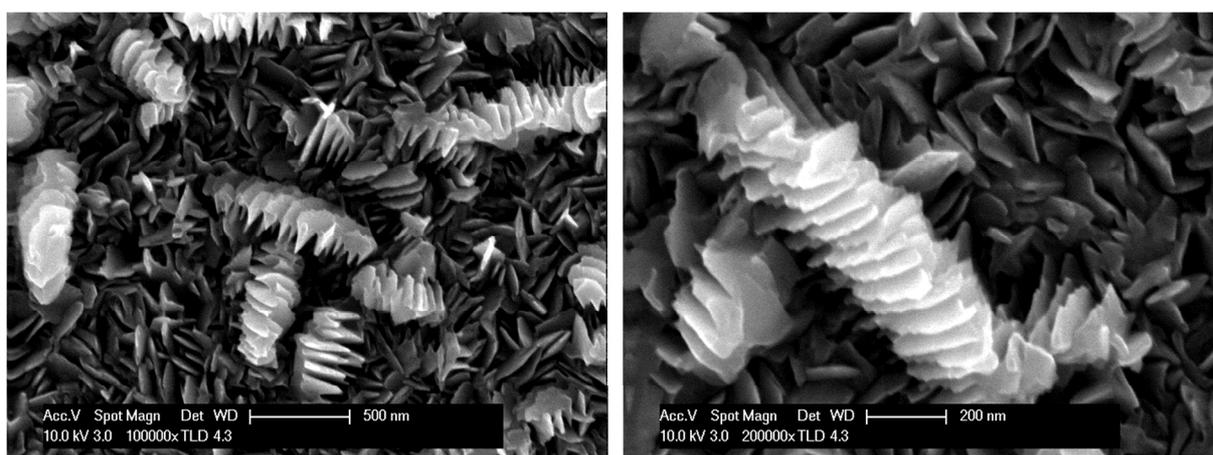
**Figure III.18.** Exemple d'observations en sens travers des couches formant des nanoparois. On remarque la finesse des cristallites (~50 nm) dans la seconde sous-couche. On peut également noter sur l'image de droite que les nanoparois sont couvertes de germes.

Il est parfois possible d'obtenir des parois tellement fines qu'elles forment une « mousse » en surface dans laquelle sont clairement visualisables, les plans à 45° correspondant aux plans (011) et (010) du système monoclinique de CuO.

Enfin, il est intéressant de rapporter que dans certaines conditions, on observe des nanoparois organisées en structures hiérarchiques linéaires (en fait, des nanoparois de nanoparois – figure III.20). Cela montre que les structures d'ordre n+1 peuvent être obtenues par assemblage de structure d'ordre n. Le sous-grain sous-jacent a permis d'auto-assembler ces structures. Dans ce cas précis, les plans ne se soudent pas.



**Figure III.19.** Exemple de « mousse » de CuO. On observe les plans à 45° (précisément la moitié de 99.54°) des plans (110) et (100) du système monoclinique de CuO.



**Figure III.20.** Exemple d'organisation de nanoparois en structures hiérarchiques linéaires (des nanoparois de nanoparois) à deux grossissements différents. Traitement de 7h à 10% d'oxygène.

### III.5. Conclusion

Nous avons développé un procédé innovant permettant de synthétiser diverses nanostructures de CuO : structures 3D de type chou-fleur – 2D de type nanoparois, 1D de type nanofils et 0D de type nanodots par un traitement en phase gazeuse, sans avoir recours à des gabarits ou à des tensioactifs.

Le procédé d'oxydation par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique présente l'avantage d'être flexible, facile à utiliser et d'offrir la possibilité d'une croissance locale des nanostructures. En modifiant les conditions expérimentales, les morphologies d'oxydes de cuivre peuvent être formées à la demande de manière à sélectionner le mode de croissance désiré en relation avec les applications visées.

Nous avons montré que la croissance de nanostructures localisées est limitée par les processus de diffusion aux joints de grain qui sont contrôlés par le niveau de contrainte et la température, mais il apparaît également que la fragmentation des grains en sous-grains joue un rôle essentiel dans l'apparition et l'organisation hiérarchique des nanostructures, probablement en autorisant la formation de pics ou d'arêtes à fort rayon de courbure, ce qui influence les effets du champ électrique ambipolaire dans ces domaines. Le développement des contraintes est dû aux gradients de volume molaire causés par la formation d'un oxyde en échelle. Le passage des nanoparois vers des structures 3D a été clarifié. L'influence de l'apparition de la porosité Kirkendall sur les mécanismes de transfert de chaleur et, par conséquent, sur la modification de la morphologie des nanostructures, a été discutée.

Nous avons également montré que la diffusion des atomes de cuivre le long de parois des nanostructures est plausible. L'observation détaillée de situations spécifiques a montré qu'il était possible de former des nanostructures d'ordre  $n+1$  par assemblage de nanostructures d'ordre  $n$ .

Une étude spécifique permettant de déterminer l'évolution de la contrainte locale serait à présent nécessaire, afin de déterminer avec précision son influence sur la formation des nanofils, nanofeuillets et des structures de type chou-fleur. Une approche plus théorique, basée sur l'exacerbation du champ ambipolaire dans des nanovolumes (les pics et les arêtes) est indispensable pour confirmer le mécanisme proposé à l'origine de la formation des nanoparois et des nanofils.

Nous allons à présent nous pencher plus en détail sur l'effet des contraintes qui est un aspect essentiel, comme nous l'avons vu, du problème posé.

## BIBLIOGRAPHIE

- (Chen *et al.* 2012) M. Chen, Y. Yue, Y. Ju, « Growth of metal and metal oxide nanowires driven by the stress-induced migration », *J. Appl. Phys.* (2012) 111:104305
- (Dufour et Morin 1993) L.C. Dufour and F. Morin, « The Growth of Oxide Platelets on Nickel in Pure Oxygen. II. Surface Analyses and Growth Mechanism », *Oxid. Met.* (1993) 39:137-154
- (Figueiredo *et al.* 2008) V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins and E. Fortunato, « Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper », *Appl. Surf. Sci.* (2008) 254:3949-3954
- (Gandhi *et al.* 2011) A.C. Gandhi, C.-Y. Huang, C.C. Yang, T.S. Chan, C.-L. Cheng, Y.-R. Ma and S.Y. Wu, « Growth mechanism and magnon excitation in NiO nanowalls », *Nanoscale Res. Lett.* (2011) 6:485-498
- (Gao *et al.* 1999) W. Gao, A. Belyakov, H. Miura and T. Sakai, « Dynamic recrystallization of copper polycrystals with different purities », *Mater. Sci. Eng.* (1999) A265:233-239
- (Garry *et al.* 2004) G. Parry, C. Coupeau, J. Colin, A. Cimetière and J. Grilhé, « Buckling and post-buckling of stressed straight-sided wrinkles: experimental AFM observations of bubbles formation and finite element simulations », *Acta Materialia* (2004) 52:3959-3966
- (Gonçalves *et al.* 2009) A.M.B. Gonçalves, L.C. Campos, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, « On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation », *J. Appl. Phys.* (2009) 106:034303
- (Hu *et al.* 2010) Y. Hu, X. Huang, K. Wang, J. Liu, J. Jiang, R. Ding, X. Ji and X. Li, « Kirkendall-effect-based growth of dendrite-shaped CuO hollow micro/nanostructures for lithium-ion battery anodes », *J. of Solid State Chemistry* (2010) 183:662-667
- (Jagla 2007) E.A. Jagla, « Modeling the buckling and delamination of thin films », *Phys. Rev. B* (2007) 75:085405
- (JCPDS 00-004-0836) JCPDS International Centre for Diffraction Data, Card no. 00-004-0836
- (JCPDS 00-048-1548) JCPDS International Centre for Diffraction Data, Card no. 00-048-1548
- (JCPDS 04-007-9767) JCPDS International Centre for Diffraction Data, Card no. 04-007-9767
- (Kaur *et al.* 2006) M. Kaur, K.P. Muthe, S.K. Deshpande, S. Choudhury, J.B. Singh, N. Verma, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, « Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper », *J. Cryst. Growth* (2006) 289:670-675
- (Ko *et al.* 2009) R.-M. Ko, S.-J. Wang, W.-C. Tsai, B.-W. Liou and Y.-R. Lin, « The evolution of tungsten oxide nanostructures from nanowires to nanosheets », *Cryst. Eng. Comm.* (2009) 11:1529-1531.
- (Liang *et al.* 2010) J.B. Liang, N. Kishi, T. Soga and T. Jimbo, « Cross-sectional characterization of cupric oxide nanowires grown by thermal oxidation of copper foils », *Appl. Surf. Sci.* (2010) 257:62-66

- (Mema *et al.* 2011) R. Mema, L. Yuan, Q. Du, Y. Wang and G. Zhou, « Effect of surface stresses on CuO nanowire growth in the thermal oxidation of copper », *Chem. Phys. Lett.* (2011) 512:87-91
- (Park et Natesan 1993) J.-H. Park and K. Natesan, « Oxidation of copper and electronic transport in copper oxides », *Oxid. Met.* (1993) 39:411-435
- (Peraldi *et al.* 2002) R. Peraldi, D. Monceau and B. Pieraggi, « Correlations between Growth Kinetics and Microstructure for Scales Formed by High-Temperature Oxidation of Pure Nickel. I. Morphologies and Microstructures », *Oxid. Met.* (2002) 58:249-273
- (Trotman-Dickenson 1973) A.F. Trotman-Dickenson (Ed.), « Comprehensive Inorganic Chemistry », Pergamon, Oxford (1973) 3:16-39
- (Varghese *et al.* 2008) B. Varghese, M.V. Reddy, Z. Yanwu, C.S. Lit, T.C. Hoong, G.V.S. Rao, B.V.R. Chowdari, A.T.S. Wee, C.T. Lim and C.-H. Sow, « Fabrication of NiO nanowall electrodes for high performance lithium ion battery », *Chem. Mater.* (2008) 20:3360-3367
- (Voss *et al.* 1982) D.A. Voss, E.P. Butler and T.E. Mitchell, « The Growth of Hematite Blades during the High Temperature Oxidation of Iron », *Met. Trans. A* (1982) 13A:929
- (Wang *et al.* 2011) Y. Wang, R. Shen, X. Jin, P. Zhu, Y. Ye, Y. Hu, « Formation of CuO nanowires by thermal annealing copper film deposited on Ti/Si substrate », *Appl. Surf. Sci.* (2011) 258:201-206
- (Yuan *et al.* 2011) L. Yuan, Y. Wang, R. Mema and G. Zhou, « Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals », *Acta Mater.* (2011) 59:2491-25
- (Yuan et Zhou 2012) L. Yuan and G. Zhou, « Enhanced CuO Nanowire Formation by Thermal Oxidation of Roughened Copper », *J. Electrochem. Soc.* (2012) 159:C205-C209
- (Zhu *et al.* 2006) Y. Zhu, K. Mimura, J.W. Lim, M. Isshiki and Q. Jiang, « Brief review of oxidation kinetics of copper at 350 °C to 1050 °C », *Met. Mater. Trans.* (2006) 37A:1231-1237

# Chapitre 4 : Croissance rapide de nanofils d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge

---

## IV.1. Introduction

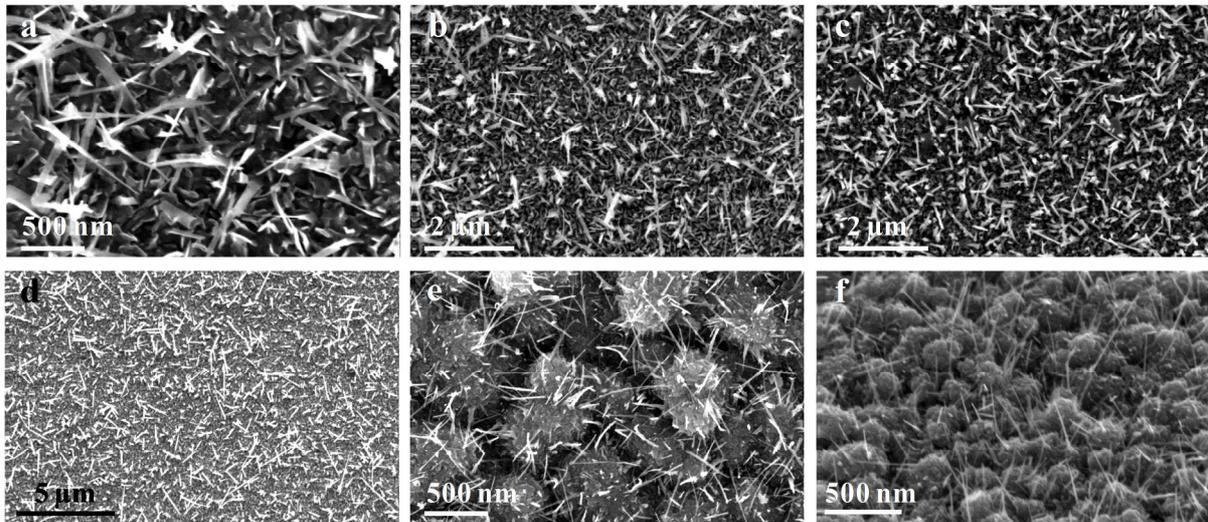
Dans ce chapitre, nous présenterons plus en détail les possibilités de synthèse de nanofils d'oxydes métalliques par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique. La croissance contrôlée de nanostructures d'oxyde de cuivre est actuellement très étudiée car des potentialités apparaissent dans de nombreux domaines d'applications comme, par exemple, les cellules solaires (Shiu *et al.* 2011), les détecteurs de gaz (Gou *et al.* 2008), la catalyse (Teng *et al.* 2008), les supercondensateurs (Li *et al.* 2012), les dispositifs à émission de champ (Zhu *et al.* 2006), la photoélectrochimie (Sunkara *et al.* 2013) ou encore les batteries (Zhang *et al.* 2011). Nous avons montré au chapitre I que de nombreuses méthodes permettent de synthétiser des nanofils d'oxyde de cuivre, par voie sèche ou humide. A ce sujet, la revue de Filipič et Cvelbar (2012) synthétise les principaux résultats de ces différentes techniques. Parmi celles-ci, l'oxydation thermique a été largement étudiée depuis les premiers travaux de Jiang *et al.* (2002) en raison de la simplicité de sa mise en œuvre.

Dans ce chapitre, nous comparerons les résultats obtenus par oxydation par micro-post-décharge à pression atmosphérique avec les résultats par oxydation thermique afin d'en dégager les similitudes et/ou les spécificités. Nous nous limiterons volontairement à la description de la synthèse de nanofils, bien que d'autres nanostructures soient également obtenues sur l'échantillon comme décrit dans le chapitre III (structures 3D, nanoparois, nanodots). Dans un premier temps, nous détaillerons l'évolution radiale de la morphologie des nanofils liée aux forts gradients présents au sein de la micro-post-décharge. Nous présenterons ensuite l'évolution des nanofils en fonction du temps de traitement. Nous étudierons également les propriétés cristallographiques des nanofils obtenus par micro-post-décharge et nous les comparerons à celles obtenues par oxydation thermique. Enfin, une étude spécifique sera menée dans le but de discuter le mécanisme de croissance des nanofils, d'une part par une détermination des contraintes résiduelles après traitement d'oxydation et d'autre part par la mise en place d'une technique originale de traçage par des particules d'or.

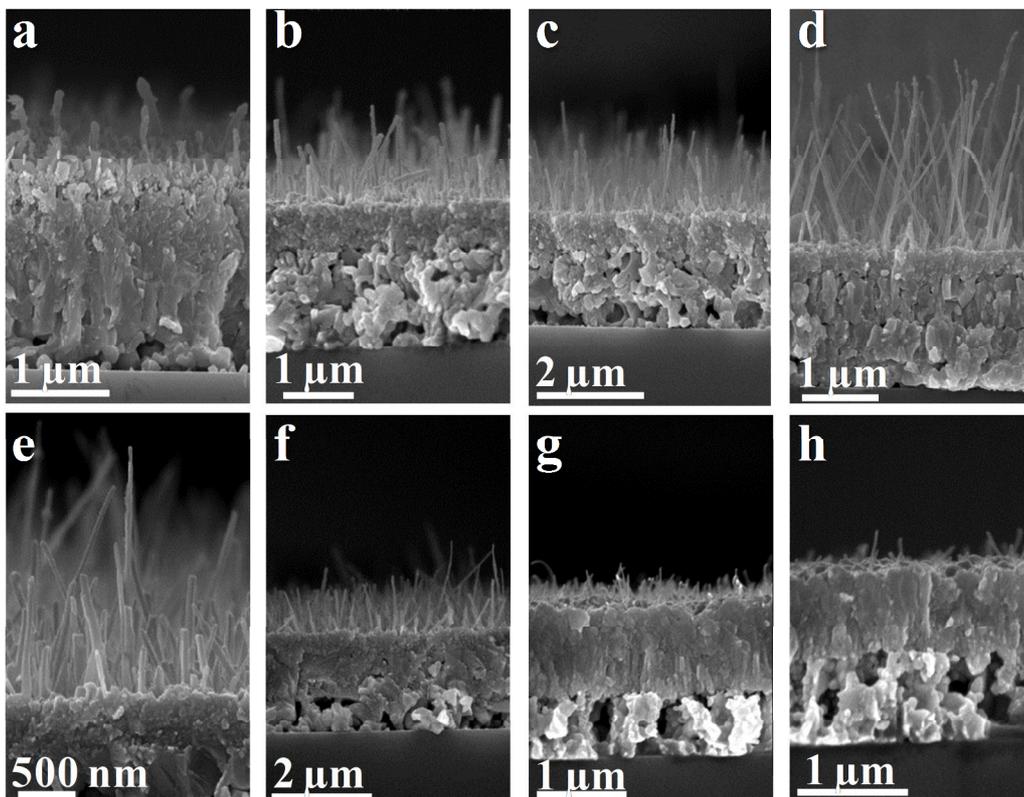
## IV.2. Evolution radiale de la morphologie

Dans ce paragraphe, nous rappellerons et détaillerons l'évolution radiale de la morphologie des nanofils synthétisés dans les conditions expérimentales présentées au chapitre III (mélange plasmagène Ar - 10 vol. % O<sub>2</sub>, buse de sortie de 400 μm de diamètre, distance buse substrat de 3 mm, flux total de gaz de 275 Nccm, puissance plasma de 100 W, épaisseur du film de cuivre avant traitement d'oxydation de 1 μm et durée du traitement de 2 heures). On observe figures IV.1 et IV.2 l'évolution des nanofils obtenus en fonction de la distance

radiale, respectivement en vue de dessus et en coupe. On constate une forte variation de leur morphologie : longueurs, diamètres et densités surfaciques.

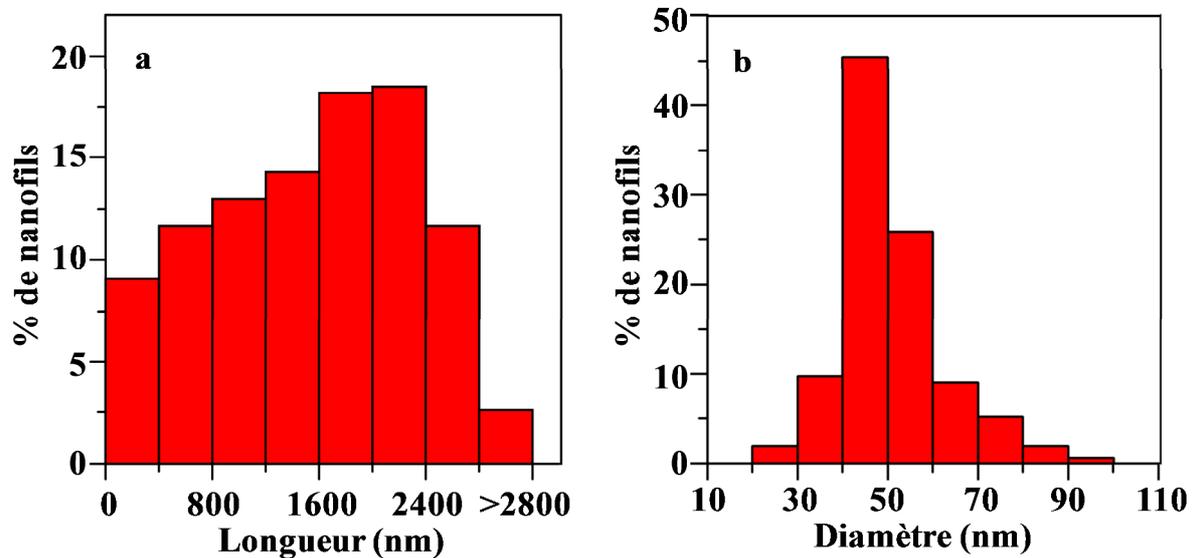


**Figure IV.1.** Images MEB de nanofils d'oxyde de cuivre en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement : (a) Centre + 1,25 mm. (b) Centre + 1,5 mm. (c) Centre + 2 mm. (d) Centre + 3 mm. (e) Centre + 4 mm. (f) Centre + 4,5 mm.



**Figure IV.2.** Images MEB en coupe de nanofils d'oxyde de cuivre en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement : (a) Centre + 1,25 mm. (b) Centre + 1,5 mm. (c) Centre + 1,75 mm. (d) Centre + 2 mm. (e) Centre + 3 mm. (f) Centre + 3,5 mm. (g) Centre + 4 mm. (h) Centre + 4,5 mm.

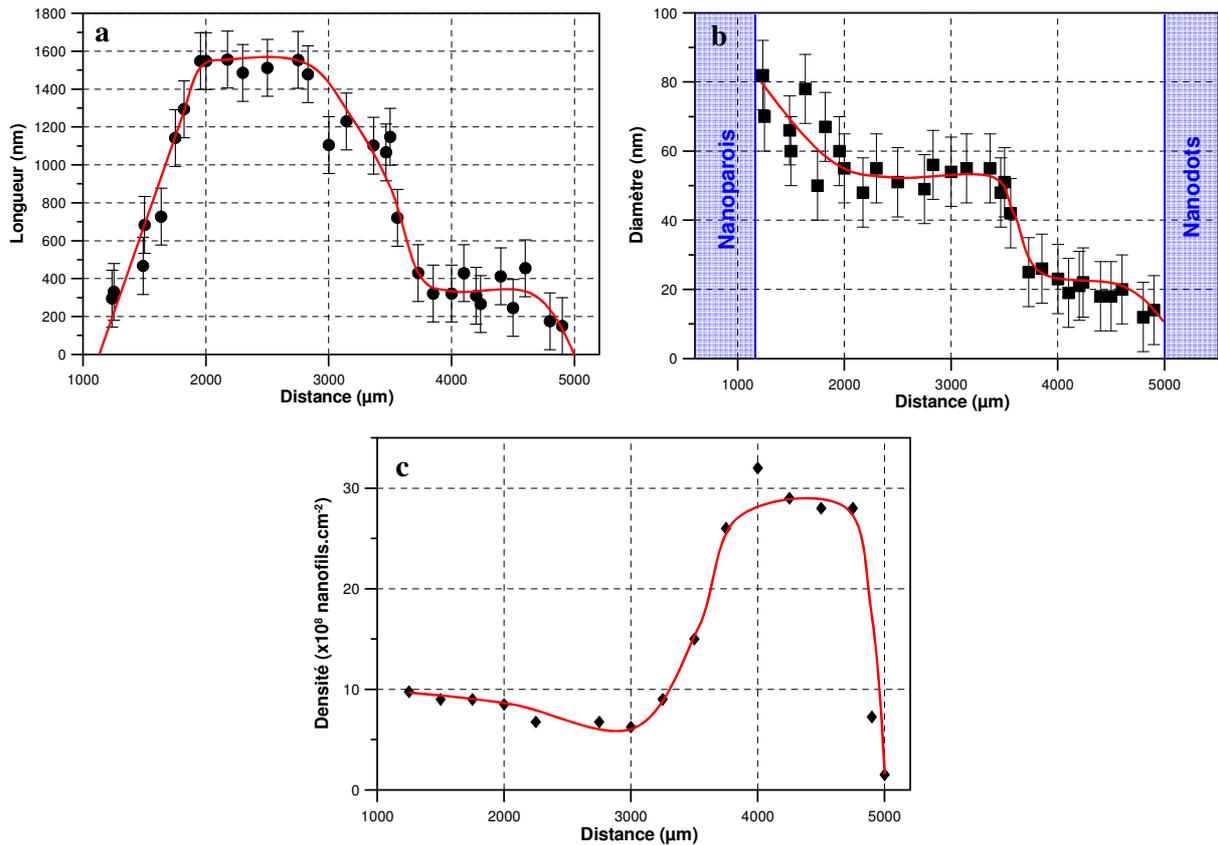
On remarquera que, pour une position donnée, les nanofils obtenus ne sont pas homogènes. Pour estimer la dispersion en taille des nanofils, les distributions des longueurs et des diamètres sont reportées respectivement sur les figures IV.3.a et IV.3.b pour une distance de 2 mm ( $\pm 100 \mu\text{m}$ ) par rapport au centre du traitement.



*Figure IV.3. Histogrammes des distributions des longueurs (a) et des diamètres (b) des nanofils obtenus à  $2 \pm 0,1$  mm du centre du traitement.*

Ces histogrammes sont caractéristiques des nanofils synthétisés par micro-post-décharge, quelle que soit la zone considérée ou les conditions expérimentales, avec une forte dispersion en longueur et une dispersion plus faible en diamètre autour de la valeur moyenne. De telles dispersions sont également observées en oxydation thermique, même si elles dépendent fortement des conditions expérimentales (Zappa *et al.* (2013), Kumar *et al.* (2004), Jiang *et al.* (2002), Yue *et al.* (2013)). Pour nous affranchir de ces dispersions, nous considérerons dans la suite du chapitre uniquement les valeurs moyennes de longueur et de diamètre.

Les évolutions radiales de la longueur, du diamètre et de la densité surfacique des nanofils sont représentées figure IV.4. La longueur moyenne des nanofils augmente progressivement pour des distances radiales comprises entre 1,25 et 2 mm, pour atteindre leur taille maximale (environ 1600 nm) entre 2 et 3 mm, puis leur taille décroît pour atteindre un second palier entre 3,7 et 4,7 mm (environ 400 nm de longueur). Le diamètre moyen des nanofils est maximal (environ 80 nm) près de la frontière nanofils - nanoparois du fait du mécanisme de transition décrit au paragraphe III.2.1 (élargissement des nanofils par croissance latérale). Comme pour la longueur, on constate une évolution radiale du diamètre et de la densité surfacique suivant un double palier respectivement entre 2 et 3,2 mm (diamètre  $\approx 55$  nm, densité  $\approx 7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) et entre 3,8 et 4,8 mm (diamètre  $\approx 25$  nm, densité  $\approx 30 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ). On peut noter la densité surfacique particulièrement importante dans le second palier. Cette forte densité est clairement visible sur les figures IV.1.e et IV.1.f.



**Figure IV.4.** Evolutions respectivement de la longueur moyenne (a), du diamètre moyen (b) et de la densité surfacique (c) des nanofils en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement.

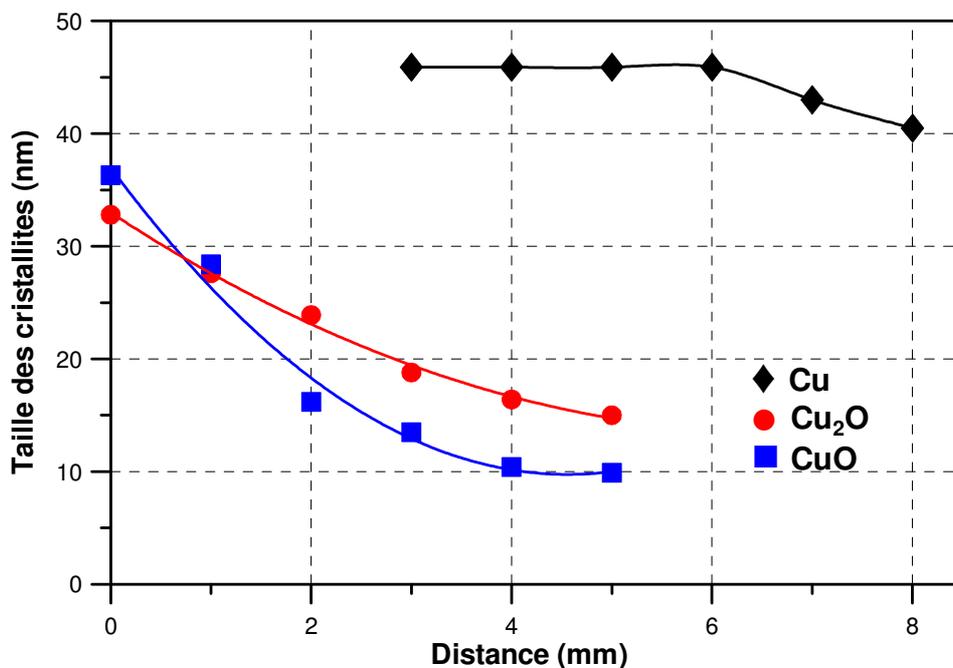
Ces évolutions confirment le rôle important des gradients induits par le traitement en micro-post-décharge. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par oxydation thermique. Jiang *et al.* (2002) ainsi que Kumar *et al.* (2004) montrent clairement une augmentation du diamètre des nanofils lorsque la température de traitement augmente. Gonçalves *et al.* (2009) confirment cette tendance et obtiennent même une augmentation linéaire (que personne d'autre n'observe) du diamètre avec la température. Ainsi à basse température (400°C), des nanofils fins sont synthétisés avec une grande densité surfacique contrairement aux traitements réalisés à 600°C. Ils proposent un modèle pour expliquer ces changements de morphologie des nanofils en fonction de la température, basé sur la morphologie de la couche sous-jacente de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La diffusion du cuivre a nécessairement lieu dans cette couche intermédiaire. La microstructure de cette couche est affectée par plusieurs variables telles que la microstructure initiale du cuivre, la présence d'impuretés, les contraintes accumulées et surtout la température. A basse température, donc pour des mobilités faibles, la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  présente de petits grains et donc une forte densité de joints de grains. Une forte densité de nanofils fins est ainsi obtenue. En revanche, une augmentation de la température provoque une croissance thermique de la taille des grains et par conséquent une réduction du nombre de chemins diffusionnels. Il en résulte une diminution de la densité surfacique. Mema *et al.* (2011) confirment indirectement le rôle de la taille des grains. Ils montrent que la densité surfacique est modifiée par l'application d'une contrainte externe pendant l'oxydation thermique. Or cette contrainte engendre une modification de la taille de grains des couches

d'oxyde CuO et Cu<sub>2</sub>O. Ainsi, la densité augmente sensiblement lorsque la taille de grains diminue.

Dans le cas du traitement par micro-post-décharge, des mécanismes similaires semblent intervenir. Tout d'abord, la température de traitement est vraisemblablement plus importante à 2 mm du centre du traitement qu'à 4,5 mm et peut ainsi expliquer les différences de morphologie des nanofils. Pour estimer la taille de grains des couches d'oxyde de cuivre, la méthode de Scherrer a été appliquée. Elle permet d'évaluer la taille moyenne des cristallites qui diffractent à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des rayons X (Klug et Alexander 1974). Cette formule s'écrit :

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

avec  $D$  la taille moyenne des cristallites,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X,  $\theta$  l'angle de diffraction de Bragg et  $\beta$  la largeur à mi-hauteur correspondant à l'angle  $\theta$ . En outre, l'élargissement instrumental du diffractomètre a été déterminé et pris en compte dans le calcul de la taille de grains. Il faut noter que la formule de Scherrer correspond à un cas idéal où l'élargissement des pics est uniquement lié à la taille des cristallites qui diffractent. Les valeurs ne sont donc pas à considérer dans l'absolu mais permettent de dégager des tendances. Les calculs ont été effectués à partir des diffractogrammes acquis en fonction de la distance radiale et présentés figure III.10. La formule est appliquée sur les pics (100) de Cu (à 50,73°), (111) de Cu<sub>2</sub>O (à 42,56°) et (11-1) de CuO (à 41,52°) après déconvolution de la contribution du pic (002) (à 41,37°). Il faut également rappeler que chaque diffractogramme intègre des zones analysées importantes (environ 300×1000 μm<sup>2</sup>). Les tailles de grains figure IV.5 sont donc des moyennes sur des zones où les morphologies peuvent être très différentes.



**Figure IV.5.** Taille des cristallites de Cu (noir), Cu<sub>2</sub>O (rouge) et CuO (bleu) en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement (estimation par la formule de Scherrer à partir des diffractogrammes de rayons X présentés figure III.10).

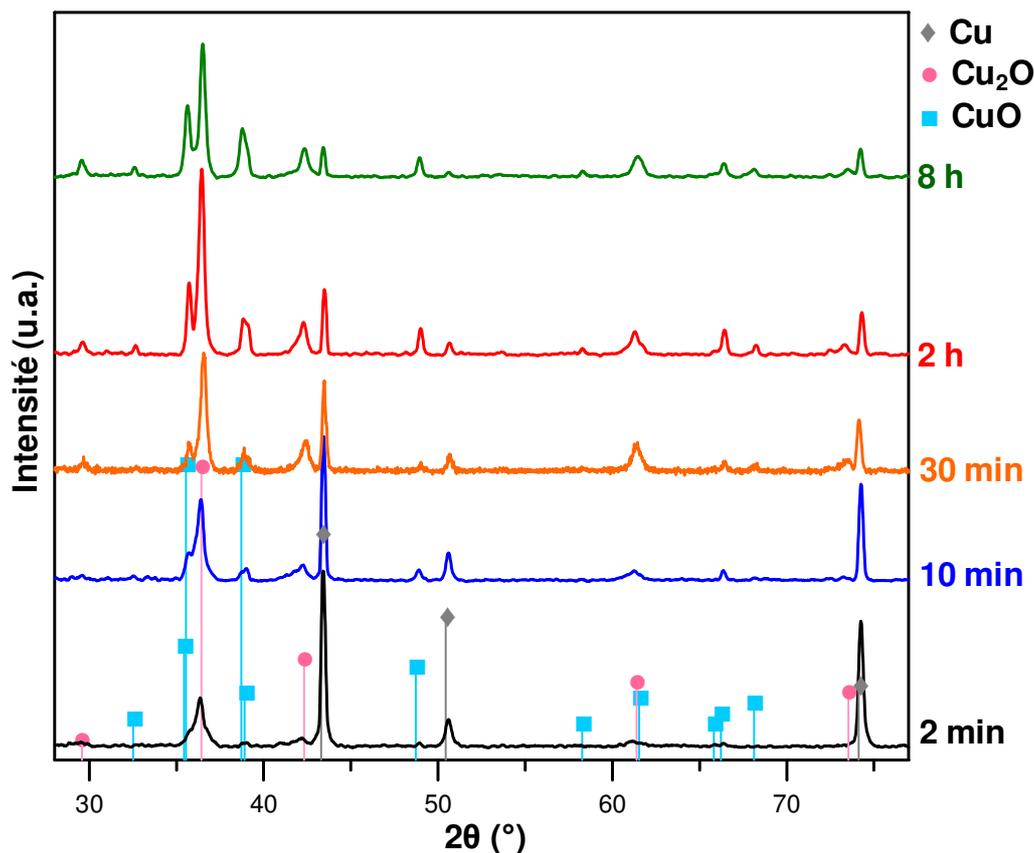
On constate une nette augmentation de la taille de grains dans les couches d'oxydes de cuivre près du centre du traitement. Ces résultats tendent à confirmer les mécanismes proposés en oxydation thermique. Ainsi, une taille de grains petite dans les sous-couches d'oxyde entraîne une forte densité surfacique de nanofils fins. Une augmentation de la taille de grains provoque, quant à elle, une diminution de la densité associée à une augmentation du diamètre des nanofils, à cause de la réduction du nombre de chemins diffusionnels disponibles pour le mécanisme de diffusion aux joints de grains responsable de la croissance des oxydes de cuivre à températures modérées.

### **IV.3. Evolution de la morphologie des nanofils en fonction du temps de traitement**

Outre la température de traitement (intimement liée à la taille de grains), le temps de traitement modifie également sensiblement la morphologie des nanofils. L'influence de ce paramètre est l'objet de l'étude dans ce paragraphe. Nous avons conservé les conditions expérimentales décrites au paragraphe précédent, seul le temps de traitement varie entre 2 minutes et 8 heures.

#### **IV.3.1. Evolution structurale**

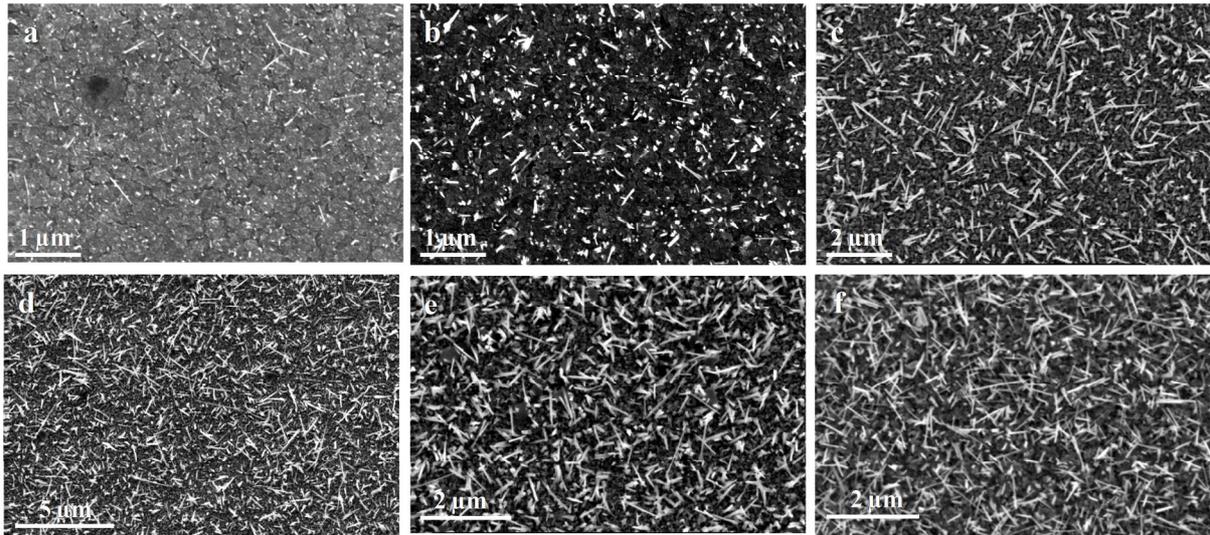
La figure IV.6 montre l'évolution des diffractogrammes de rayons X d'un film de cuivre en fonction de la durée du traitement d'oxydation par micro-post-décharge à pression atmosphérique. Contrairement aux résultats présentés au chapitre III, ce diagramme a été obtenu à l'aide du diffractomètre Brüker D8 Advance. Avec ce dispositif, la section de l'échantillon analysée est nettement plus grande (typiquement de l'ordre de  $3 \times 10 \text{ mm}^2$ ). Les résultats présentés sont donc des moyennes effectuées sur des domaines de structures très différentes. On constate toutefois des évolutions importantes en fonction du temps de traitement. Après 2 minutes de traitement, seul le pic (111) de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (JCPDS 04-007-9767) est observé en plus des pics (111), (200) et (220) du cuivre (JCPDS 00-004-0836). Dans ces conditions, le volume de la couche d'oxyde est encore faible par rapport au volume analysé. L'augmentation du temps de traitement entraîne progressivement la diminution de l'intensité des pics du cuivre et l'apparition puis l'augmentation de l'intensité des pics correspondant à  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  (JCPDS 00-048-1548). Pour des traitements de 30 minutes et 2 heures, la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  est majoritaire. Pour des traitements longs (8 heures), les intensités relatives des pics de  $\text{CuO}$  augmentent par rapport à celles de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Il apparaît donc que la structure cristallographique des couches d'oxyde évolue avec des cinétiques lentes : l'oxydation est encore en régime transitoire après plusieurs heures de traitement. Il est alors intéressant d'étudier l'évolution morphologique des nanofils en fonction de la durée du traitement d'oxydation.



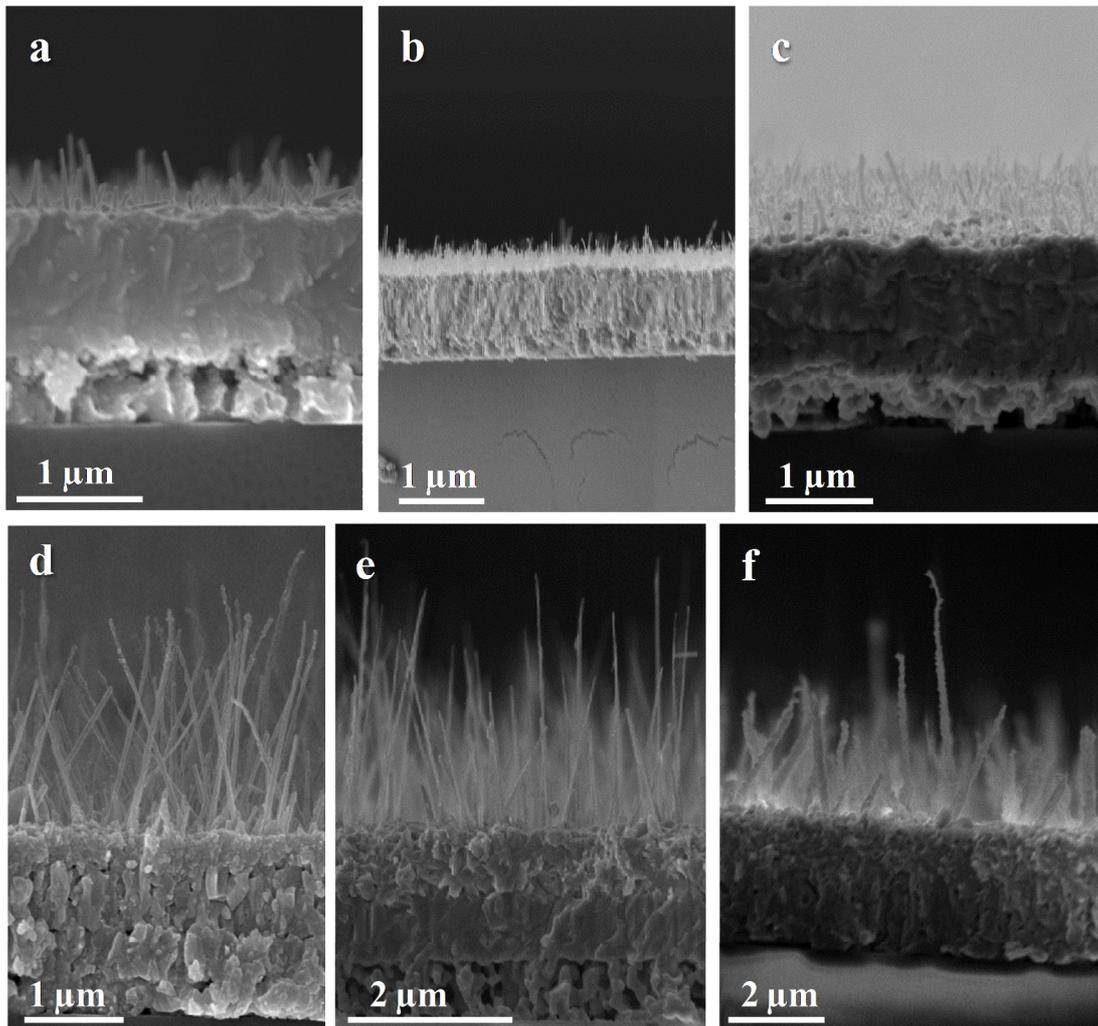
**Figure IV.6.** Evolution des diffractogrammes de rayons X en fonction du temps de traitement d'oxydation par micro-post-décharge.

### IV.3.2. Evolution morphologique

Sur les figures IV.7 et IV.8 sont reportées les images MEB en vue de dessus et en coupe des nanofils en fonction du temps de traitement. Pour pouvoir comparer les résultats entre eux, il faut tenir compte de l'évolution radiale de la morphologie des nanofils décrite au paragraphe précédent. Ainsi, toutes les images MEB sont réalisées dans le premier palier, correspondant à la zone de croissance optimale des nanofils, c'est-à-dire à environ 2,5 mm du centre du traitement. Dans cette zone, on s'affranchit de l'évolution radiale des morphologies : les longueurs moyennes, diamètres moyens et densité surfacique sont quasi-constants sur près de 1 mm. On constate que la croissance de nanofils démarre pour des temps de traitement très courts, dès 2 minutes (figure IV.8.a).



**Figure IV.7.** Images MEB des nanofils d'oxyde de cuivre obtenus dans la zone de croissance optimale (à 2,5 mm du centre), en fonction du temps de traitement : (a) 2 min. (b) 5 min. (c) 10 min. (d) 30 min. (e) 2 h. (f) 8h.

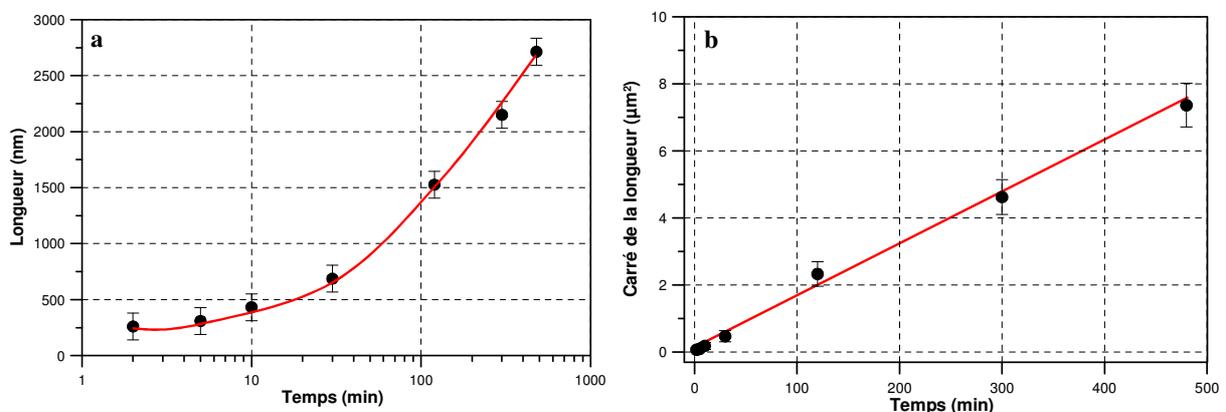


**Figure IV.8.** Images MEB en coupe des nanofils d'oxyde de cuivre obtenus dans la zone de croissance optimale (à 2,5 mm du centre), en fonction du temps de traitement : (a) 2 min. (b) 10 min. (c) 30 min. (d) 2 h. (e) 5h. (f) 8 h.

La figure IV.9.a montre que la longueur moyenne des nanofils augmente paraboliquement avec le temps de traitement. En effet, si l'on trace le carré de la longueur des nanofils en fonction de la durée d'oxydation, figure IV.9.b, la courbe présente une dépendance quasi-linéaire, confirmant l'évolution parabolique suivante :

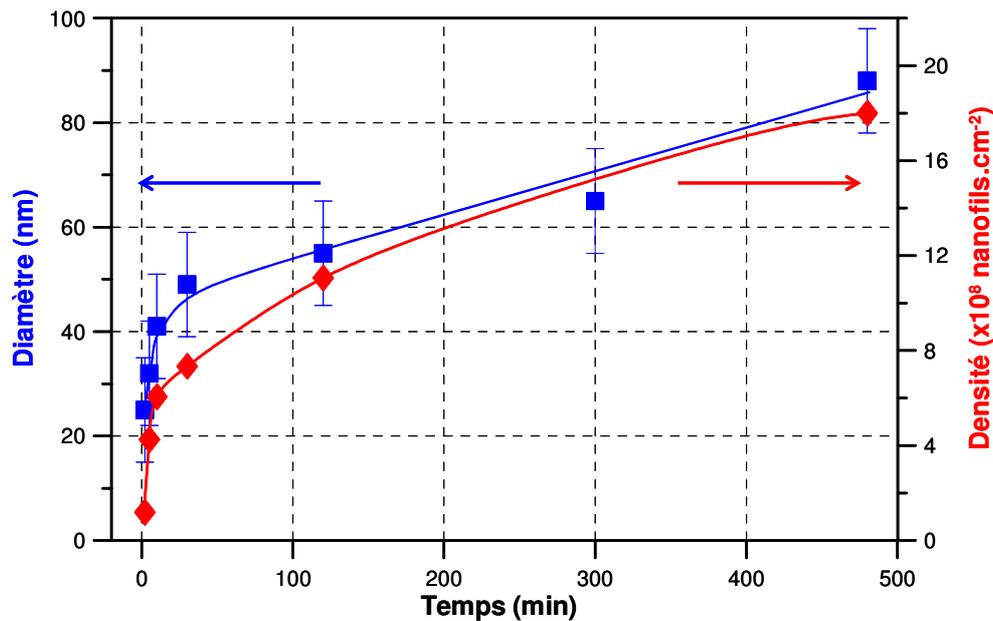
$$L^2 = k.t$$

avec  $L$ , la longueur des nanofils,  $t$ , le temps de traitement et  $k$ , la constante de vitesse parabolique. Un tel comportement est généralement observé lors de la croissance de nanofils par oxydation thermique. Par analogie avec les mécanismes d'oxydation du cuivre (Atkinson 1985), Gonçalves *et al.* (2009) et Li *et al.* (2013) justifient cette loi parabolique par le fait que le mécanisme de croissance des nanofils déterminé par la migration des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , est contrôlé par la diffusion ; l'étape limitante étant le transport par diffusion. La constante de vitesse parabolique ( $k$ ) est directement dépendante de la température d'oxydation (Cheng et Chen 2012).



**Figure IV.9.** Longueur moyenne (a) et carré de la longueur (b) des nanofils d'oxyde de cuivre en fonction du temps de traitement.

Le diamètre moyen et la densité surfacique des nanofils augmentent rapidement pour des temps de traitement compris entre 2 et 30 minutes, puis augmentent plus lentement pour des durées d'oxydation plus longues (figure IV.10). Sur ce point, il est difficile d'effectuer des comparaisons avec l'oxydation thermique, car les évolutions sont contradictoires selon les études. Par exemple, Kumar *et al.* (2004) montrent que les diamètres moyens demeurent strictement constants (47 nm) pour un traitement à 400°C entre 5 et 120 minutes alors que, dans les travaux de Chen *et al.* (2012), les diamètres moyens doublent quasiment entre 10 et 120 minutes à la même température (de 26 à 48 nm). D'autres facteurs semblent donc intervenir comme par exemple la micro-structure et/ou l'épaisseur du substrat de cuivre. Par ailleurs, il faut rappeler que la température effective à la surface de l'échantillon peut évoluer en fonction du temps pendant l'oxydation par micro-post-décharge. En effet, le mécanisme de croissance de l'oxyde conduit à la formation de porosités de type Kirkendall, au niveau de l'interface interne. Cette porosité peut limiter le transfert de chaleur et conduire à une augmentation progressive de la température de surface. Or nous avons montré que la température influence directement le diamètre moyen et la densité surfacique des nanofils.



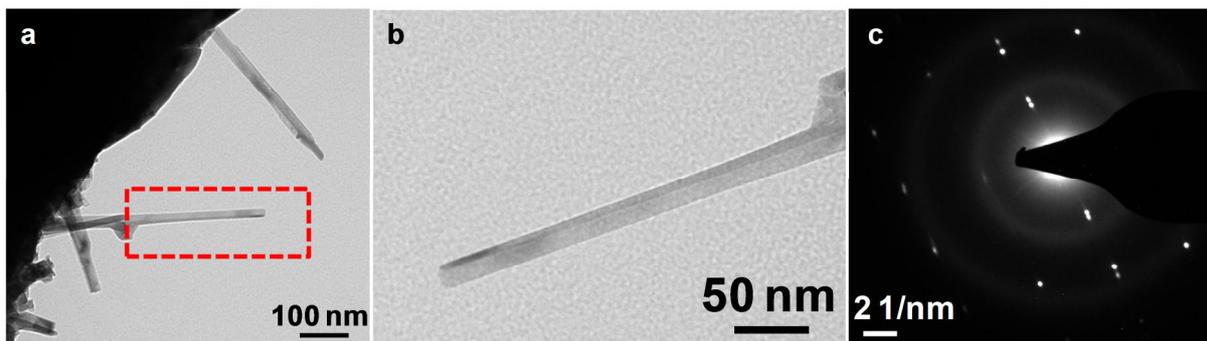
**Figure IV.10.** Diamètre moyen (carrés bleus) et densité surfacique (losanges rouges) des nanofils d'oxyde de cuivre en fonction du temps de traitement.

#### IV.4. Structure cristalline des nanofils

La croissance des nanofils peut être regardée comme la croissance anisotrope d'un cristal unique. Les informations cristallographiques et plus particulièrement les directions de croissance peuvent donner des indications intéressantes sur les mécanismes mis en jeu. Pour cette raison, les nanofils d'oxyde de cuivre synthétisés par oxydation thermique ont été largement étudiés par microscopie électronique en transmission. Les auteurs s'accordent sur le fait que la totalité des nanofils observés est cristallisée et présente uniquement la structure monoclinique de CuO. Hormis ce point, les résultats obtenus sont à nouveau contradictoires. Parmi les résultats, on peut citer les travaux de Srivastava *et al.* (2013) qui observent invariablement des nanofils sous forme de monocristaux dont la croissance s'effectue suivant la direction [1-10] et ce quel que soit le nanofil choisi. Kaur *et al.* (2006) mettent en évidence une direction de croissance préférentielle suivant [010], alors que Cheng et Chen (2012) obtiennent des nanofils monocristallins avec des orientations cristallographiques axiales aléatoires. Enfin de nombreuses études démontrent explicitement la synthèse de nanofils bicristallins : chaque nanofil est un bi-cristal divisé par une frontière de macles (« twin boundary ») en son milieu, le long de l'axe longitudinal ; chacun des côtés étant composé d'un monocristal de CuO monoclinique (Jiang *et al.* (2002), Yuan *et al.* (2011), Mema *et al.* (2011), Zhang *et al.* (2013)). Au vu de ces résultats disparates, il s'avère nécessaire d'analyser précisément par MET, la structure cristalline des nanofils synthétisés par micro-post-décharge à pression atmosphérique.

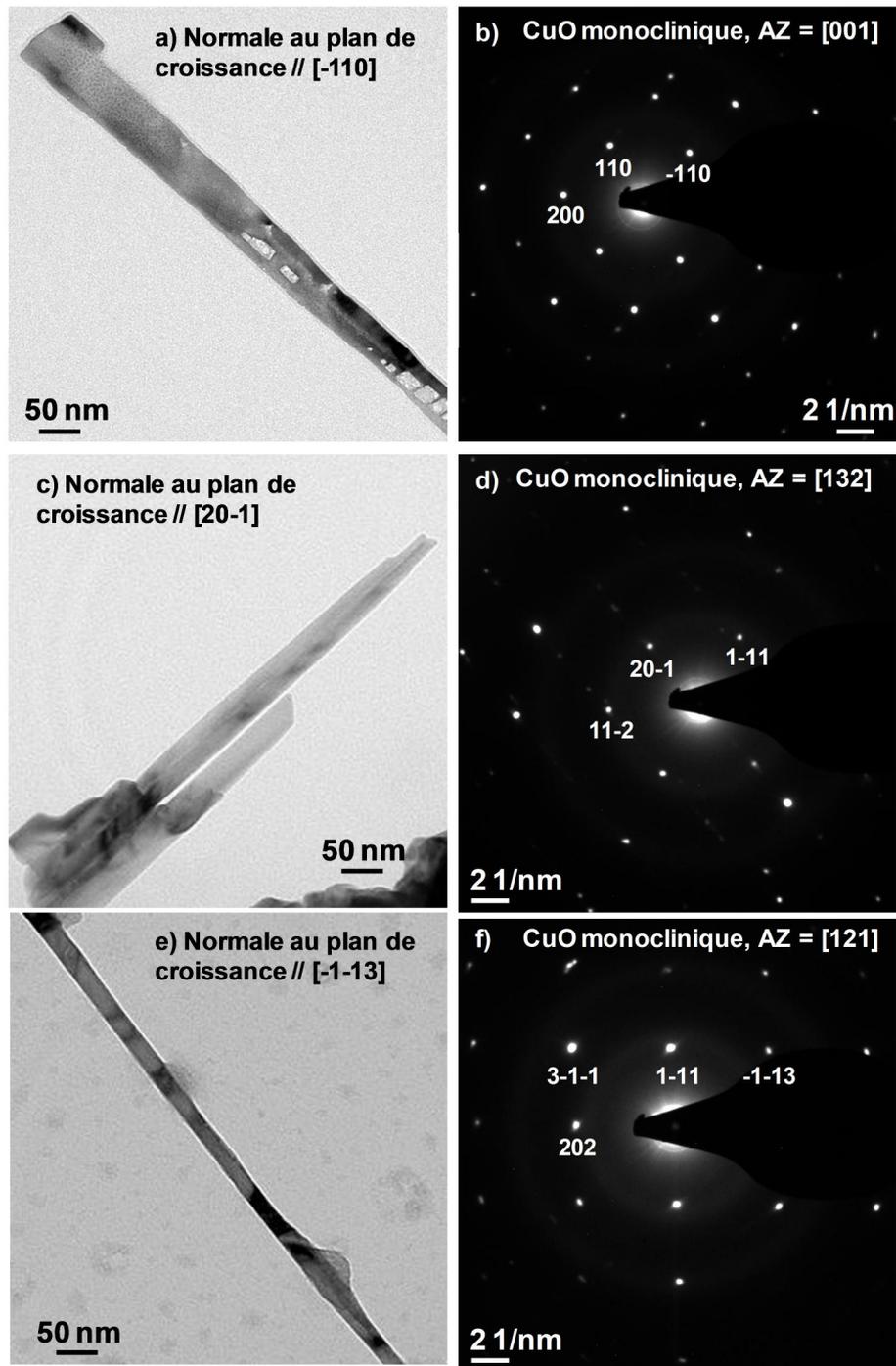
Pour cette étude, un film mince de cuivre a été traité dans les conditions « classiques » (*i.e.* 2 h, 100 W, Ar - 10vol.% O<sub>2</sub>, 275 Nccm). L'échantillon est préparé par microclivage : la surface est rayée à l'aide d'une pointe diamant puis la matière est transférée sur une grille MET en nickel. Par ce procédé, des nanofils entiers ont été obtenus, encore liés au film d'oxyde de cuivre (figure IV.11.a). Les nanofils observés dans cette région sont relativement

fins (diamètres compris entre 20 et 40 nm) et courts (longueurs inférieures à 500 nm). Toutefois, une sélection aléatoire des nanofils permet de retrouver des distributions comparables à celles présentées figure IV.3 avec des diamètres compris entre 20 et 80 nm et des longueurs maximales d'environ 2  $\mu\text{m}$ . Les parois des nanofils sont lisses et présentent parfois des évolutions en marche, entre lesquelles les diamètres sont quasi-constants. Un nanofils unique a été sélectionné, figure IV.11.b. La figure de diffraction associée (figure IV.11.c) présente des doubles taches avec une symétrie miroir, caractéristique de la formation d'une structure bi-cristalline. Cette famille de structures est généralement attribuée à la croissance d'un nanofil composé de 2 monocristaux, séparés par une frontière de macles le long de l'axe de croissance. Cette frontière est visible sur la figure IV.11.b par un léger changement de contraste.



**Figure IV.11.** Micrographies MET de nanofils de CuO synthétisés par micro-post-décharge (2h, Ar - 10 vol.% O<sub>2</sub>) : vue générale (a), nanofils unique (b) et cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondant (c).

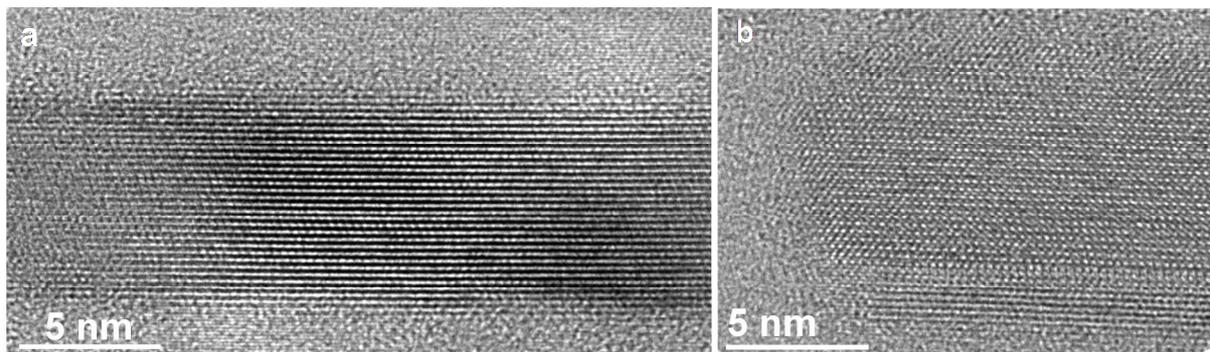
L'observation aléatoire de la structure des nanofils permet également de mettre en évidence la croissance de nanofils monocristallins. La figure IV.12 montre 3 exemples de micrographies en champ clair de nanofils et leurs clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondants. Les clichés ont été indexés suivant différents axes de zone (respectivement [001], [132] et [121]) de CuO monoclinique. L'analyse de ces clichés indique la formation de nanofils monocristallins de CuO monoclinique et avec des orientations cristallographiques aléatoires. Contrairement aux résultats des travaux de Srivastava *et al.* (2013) et de Kaur *et al.* (2006), aucune direction de croissance préférentielle n'apparaît. Le mécanisme de croissance des nanofils ne repose donc pas sur l'existence d'une éventuelle direction cristallographique privilégiée permettant la diffusion rapide des ions cuivre et la croissance anisotrope de l'oxyde sous la forme d'un nanofil.



**Figure IV.12.** (a), (c) et (e) Micrographies MET en champ clair de 3 nanofils observés individuellement et (b), (d) et (f) les clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondant. (AZ = axe de zone).

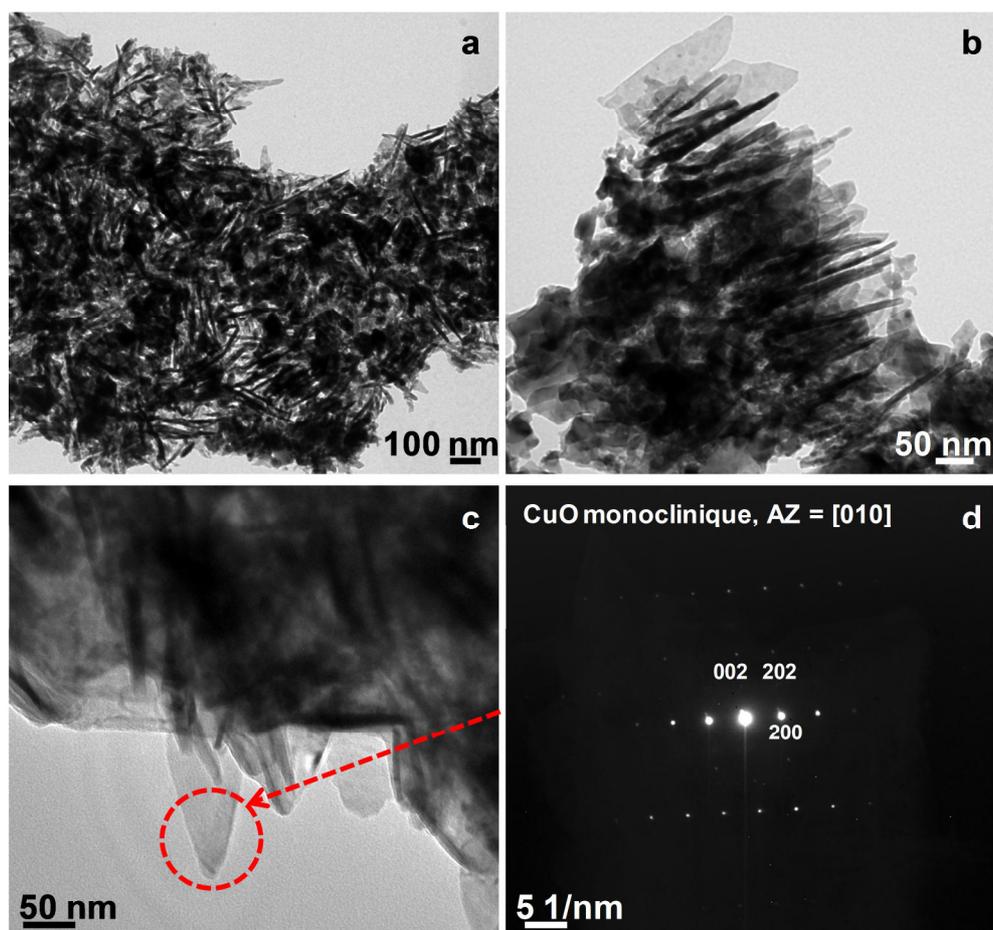
Pour confirmer la coexistence des structures mono- et bi-cristallines, des micrographies MET à haute résolution sont reportées figure IV.13. Nous avons volontairement choisi des nanofils très fins (diamètre d'environ 10 nm) pour avoir une vue de l'ensemble du diamètre à haute résolution. Il faut noter que des résultats similaires ont été obtenus quelque soit le diamètre du nanofil considéré. Un nanofil monocristallin est présenté figure IV.13.a. Il semble cristallisé sur l'ensemble de son diamètre : on ne distingue pas précisément de phase amorphe sur les bords. L'espacement mesuré entre 2 plans consécutifs (environ 0,251 nm) est cohérent avec le

paramètre de maille correspondant au plan (-111) de la phase monoclinique de CuO. Le sommet d'un nanofil de structure bi-cristalline est observé figure IV.13.b. Ce nanofil présente une structure parfaitement cristallisée jusqu'aux parois et jusqu'au sommet : on ne distingue pas de marches atomiques au sommet du nanofil comme l'ont montré Yuan *et al.* (2011). On notera l'asymétrie des 2 monocristaux constituant cette structure bi-cristalline, avec des largeurs d'environ 1,5 nm et 8 nm respectivement dans les parties inférieure et supérieure de la micrographie. Cette asymétrie est très aléatoire suivant le nanofil considéré. Pour expliquer la croissance de nanofils de structure bi-cristalline, Yuan *et al.* (2011) supposent que les grains fortement facettés de la couche de CuO servent de gabarit pour la croissance des nanofils. La croissance débute sur le coin d'une facette et se poursuit en structure double, à partir du haut du grain, le long du nanofil dans la direction axiale.



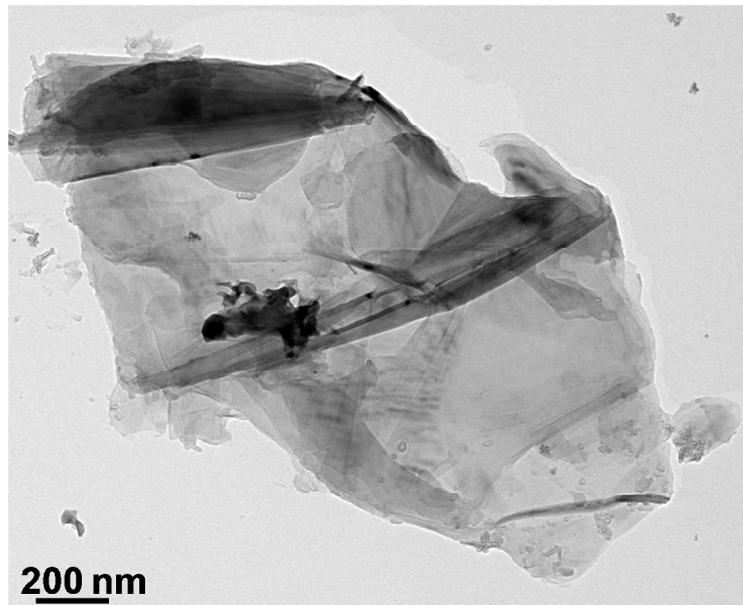
**Figure IV.13.** Micrographies MET à haute résolution d'une structure monocristalline (a) et bi-cristalline (b) de nanofils de CuO monoclinique.

Des études complémentaires ont également été menées sur les nanoparois synthétisées sur le même échantillon. On constate sur les vues générales (figures IV.14.a et IV.14.b) la coexistence de nanoaiguilles et de nanoparois. Bien que la technique de préparation des grilles MET ne permet pas d'avoir une grande précision sur la région échantillonnée, la zone considérée correspond à un domaine de formation des nanoparois. Ces aiguilles se forment lors de la préparation des échantillons par microclivage : sous l'effet des contraintes, les nanoparois, qui ne sont plus liées à la couche d'oxyde de cuivre, s'enroulent sur elles-mêmes pour former ces aiguilles. Pour s'affranchir de ce phénomène, on considère des nanoparois encore attachées à la couche d'oxyde de cuivre (figure IV.14.c). Les parois observées sont de petites dimensions (environ  $400 \times 100 \text{ nm}^2$ ). Le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (figure IV.14.d), correspondant à la partie inférieure de la nanoparoi séparée de la figure IV.14.c, montre une structure monocristalline de CuO monoclinique. Comme pour les nanofils, l'orientation cristallographique est différente d'une paroi à l'autre.



**Figure IV.14.** Micrographies MET de nanoparois de CuO synthétisés par micro-post-décharge (2h, Ar - 10 vol.% O<sub>2</sub>).

A titre de remarque, on peut signaler que des feuillets en carbone ont également été synthétisés par ce procédé (figure IV.15). Ce résultat peut paraître surprenant au vu des conditions expérimentales utilisées et notamment l'absence de source de carbone. Ces résultats correspondent aux essais préliminaires pour lesquels les conditions expérimentales n'étaient pas optimales. En particulier, le moteur du ventilateur permettant de stabiliser le plasma au centre du tube en quartz a été identifié comme la source de carbone. Son remplacement a permis de supprimer la formation de ces feuillets sur l'échantillon. On peut cependant noter la facilité avec laquelle il est possible de synthétiser ces nano-feuillets de carbone. Ce résultat est à rapprocher de récents travaux qui démontrent que le cuivre est un substrat permettant la germination et la croissance de graphène par CVD (Li *et al.* (2009), Kim *et al.* (2012)). Ici, il s'agit plutôt de CuO que de Cu, l'oxyde de cuivre semblant être un matériau adapté également à la formation de nano-feuillets de carbone. On peut également se référer aux travaux de Tatarova *et al.* (2013), qui ont synthétisé du graphène par un plasma micro-ondes de type Surfatron à pression atmosphérique dans un mélange argon - éthanol. On notera que le débit d'éthanol est très faible (entre 0,5 et 3,5 Nccm c'est-à-dire moins de 1% du débit gazeux total), ce qui confirme la possibilité de synthétiser ces feuillets avec des concentrations faibles de précurseur.



**Figure IV.15.** Micrographies MET en champ clair de feuillets en carbone synthétisés par micro-post-décharge (2h, Ar - 10 vol.% O<sub>2</sub>).

#### IV.5. Evaluation des contraintes résiduelles

Nous avons montré au chapitre précédent que la croissance de nanofils de CuO par l'oxydation thermique du cuivre repose sur des mécanismes de diffusion contrôlés par les contraintes. Or très peu d'études déterminent expérimentalement les contraintes internes dans les couches d'oxyde et pour des conditions expérimentales très différentes (Srivastava *et al.* (2013), Hue *et al.* (2013), Jayaraman et Rangaswamy (1997)). Il est donc indispensable d'évaluer les contraintes résiduelles dans le cas de l'oxydation par micro-post-décharge. En effet, il est possible de générer par ce procédé des contraintes élevées du fait de l'oxydation rapide (due à la présence d'oxygène atomique) à température modérée, typiquement dans la gamme 280-350°C.

La méthode de la courbure sera tout d'abord utilisée pour estimer la contrainte interne moyenne dans l'ensemble du film avant et après traitement d'oxydation (Mézin 2006). Cette technique a été utilisée par Yue *et al.* (2012) lors de la synthèse de nanofils par oxydation thermique pour suivre l'évolution en temps réel des contraintes macroscopiques pendant les étapes de chauffage et de refroidissement. Il s'avère également nécessaire d'estimer localement les contraintes dans le film compte-tenu de l'évolution radiale de la morphologie de surface et du degré d'oxydation liée aux forts gradients thermique et de concentration en espèces actives dans la micro-post-décharge. Ainsi dans une seconde étude, nous déterminerons localement les contraintes internes par la méthode du  $\sin^2\psi$  par diffraction des rayons X (Welzel *et al.* 2005).

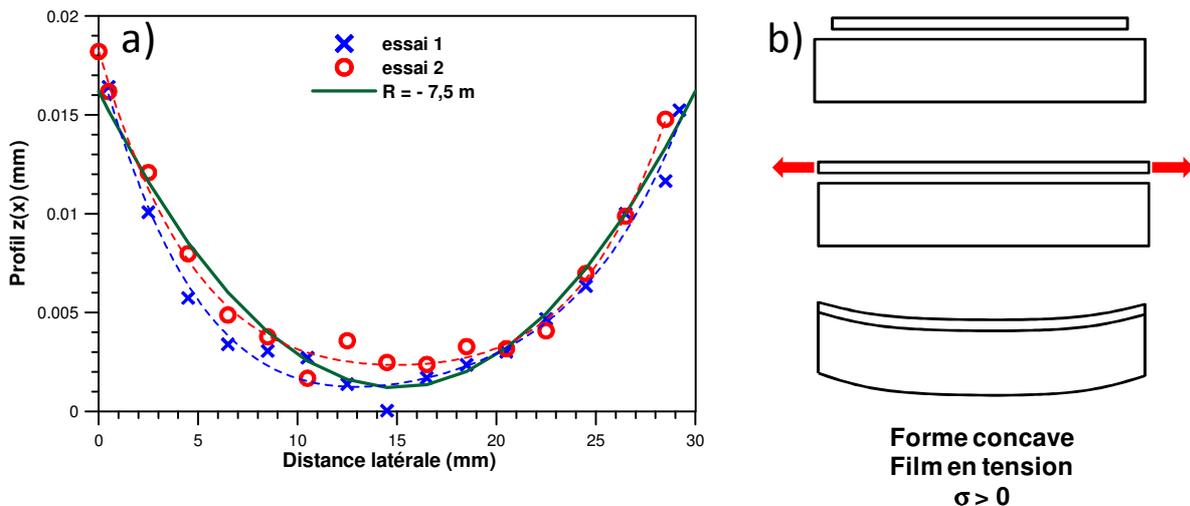
## IV.5.1. Evaluation par la méthode de la courbure

### i. Avant traitement d'oxydation

On rappelle que la méthode de la courbure repose sur le fait que la contrainte interne présente dans un film provoque une courbure de l'ensemble film-substrat. Pour ces mesures, un film de 1  $\mu\text{m}$  de cuivre est déposé par pulvérisation magnétron dans les conditions décrites au chapitre II, sur un wafer de silicium coupé en rectangle (dimension  $30 \times 5 \text{ mm}^2$ ). Pour faciliter les mesures, l'ensemble substrat-film doit pouvoir se déformer pour des contraintes modérées, il est donc nécessaire d'utiliser un wafer de faible épaisseur ( $117 \pm 3 \mu\text{m}$  d'épaisseur pour cette série de mesures). La courbure longitudinale de l'échantillon avant traitement d'oxydation mesure environ 7,5 m (figure IV.16.a). Il faut tenir compte du fait que, initialement, le wafer n'est pas parfaitement plan : la face poli-miroir sur laquelle est déposé le film présente une légère concavité (rayon de courbure d'environ 26 m). La courbure associée à la contrainte interne due au dépôt est alors de  $0,095 \text{ m}^{-1}$  soit un rayon de courbure de 10,5 m. Nous avons vérifié que l'effet de la pesanteur sur la géométrie du wafer était négligeable. La forme concave de la courbure indique une contrainte interne en tension dans le film (figure IV.16.b). En effet, si on considère schématiquement un film mince de dimension différente de celle du substrat et si la contrainte à fournir au film pour faire correspondre les dimensions est une contrainte de tension, alors l'ensemble substrat-film prendra une forme concave pour minimiser ces contraintes. La valeur de la contrainte est obtenue par la formule de Stoney qui, dans le cas de films minces, s'écrit (Janssen *et al.* 2009) :

$$h_c \sigma = \frac{1}{6} \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{h_s^2}{R}$$

avec  $\sigma$  la contrainte interne du film,  $h_c$  et  $h_s$  respectivement les épaisseurs du film et du substrat,  $E_s$  et  $\nu_s$  respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat et  $R$  le rayon de courbure de l'échantillon. Pour le wafer utilisé, la mesure de la courbure est effectuée dans le plan (100), d'où  $E_s = 130 \text{ GPa}$  et  $\nu_s = 0,28$ . On obtient une contrainte en tension,  $\sigma = +40 \pm 20 \text{ Mpa}$ .



**Figure IV.16.** a) Profil de la lame de silicium recouverte sur une face d'un revêtement de cuivre. b) Illustration de la relation entre les contraintes biaxiales dans un film mince et la courbure associée de l'échantillon.

## ii. Après traitement d'oxydation

Cet échantillon a été soumis au traitement d'oxydation par micro-post-décharge dans les conditions décrites au chapitre III (mélange plasmagène Ar - 10 vol.% O<sub>2</sub>, flux total de gaz de 275 Nccm, puissance plasma de 100 W, temps de traitement de 1 heure). L'oxydation, réalisée dans la partie centrale de l'échantillon rectangulaire, s'accompagne d'une mise en compression du dépôt dans la région traitée (figure IV.17). L'évolution de la courbure le long de la lame est compatible avec un traitement localisé, avec une modification importante du profil dans la région centrale puis progressivement plus faible entre 6 et 10 mm du centre. Aux extrémités (au-delà de 10 mm du centre), la courbure de l'échantillon est identique à celle avant traitement : aucune modification de contrainte interne n'est mesurée dans cette zone. En corrigeant les mesures par l'augmentation de l'épaisseur du film après oxydation ( $h_c = 2 \mu\text{m}$ ), un rayon de courbure de 2,5 m a été estimé. On obtient alors, après oxydation, une contrainte interne dans le film, en compression,  $\sigma = -90 \pm 20 \text{ Mpa}$ . Il s'agit d'une estimation de la contrainte interne moyenne dans la région centrale (typiquement 5 mm autour du centre du traitement).

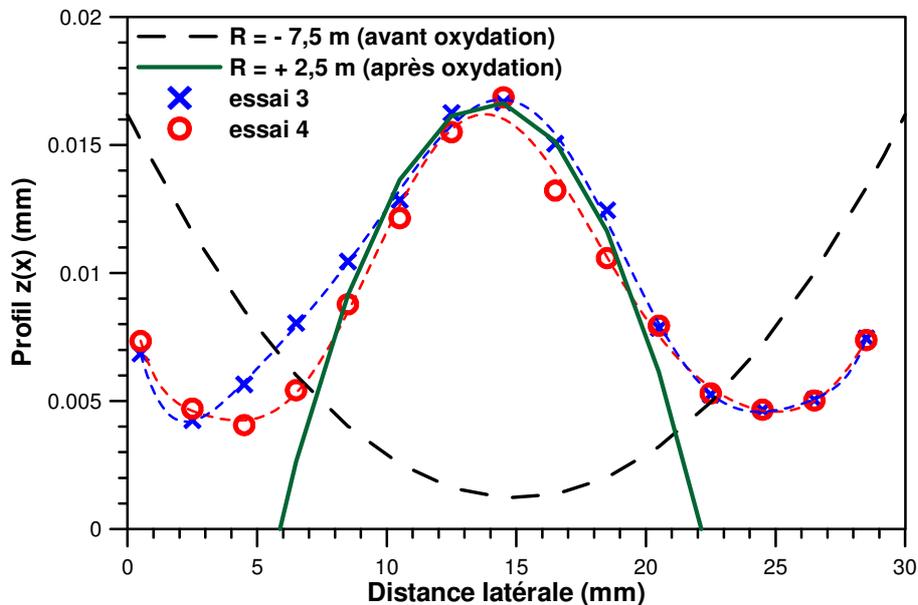
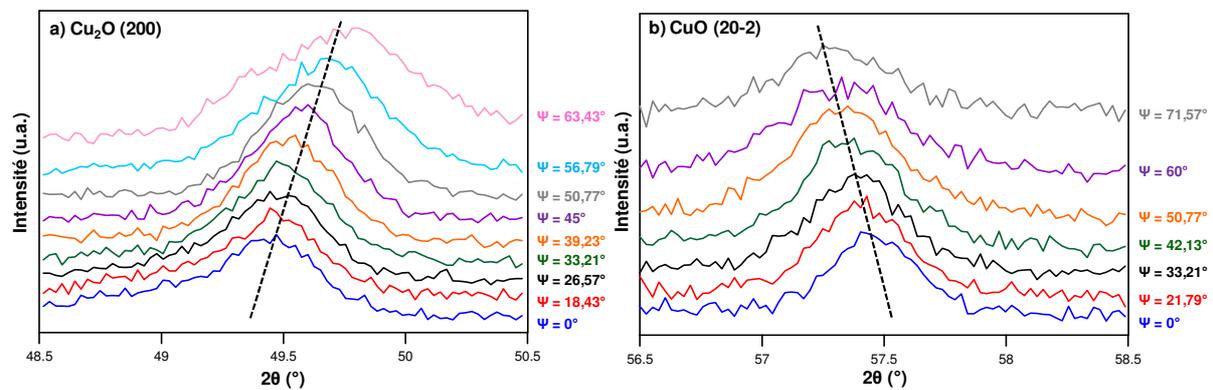


Figure IV.17. Profil de la lame de silicium et son revêtement de cuivre après traitement d'oxydation par micro-post-décharge

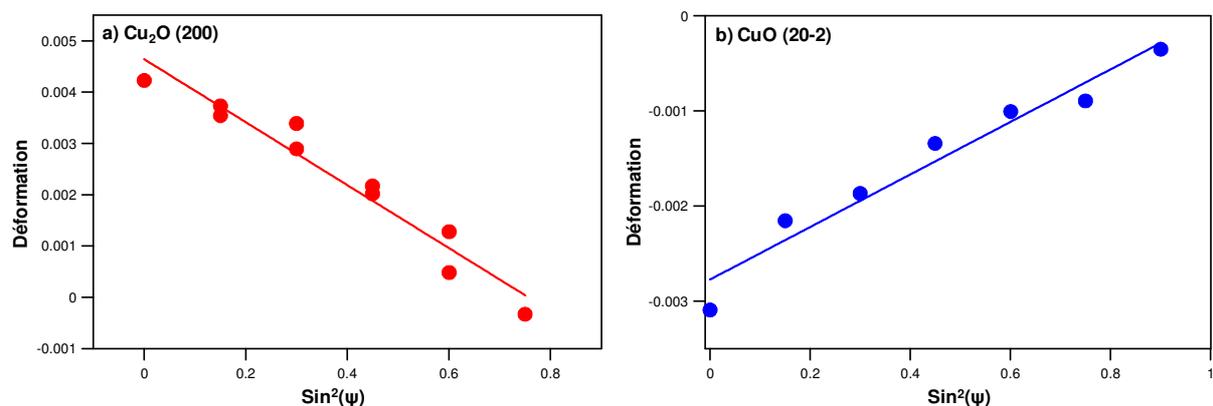
### IV.5.2. Evaluation par la méthode du $\sin^2\psi$ (DRX)

Pour estimer l'évolution radiale des contraintes internes, nous avons utilisé la méthode du  $\sin^2\psi$  par diffraction des rayons X. Une étude préliminaire a permis de déterminer une contrainte interne quasiment nulle dans les films de cuivre de  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur déposés par pulvérisation magnétron sur substrats en verre. 2 échantillons ayant subi un traitement d'oxydation (Ar - 10 vol.% O<sub>2</sub>, 100 W, 275 Nccm) respectivement de 30 minutes et 1 heure ont été sélectionnés, et une analyse de contrainte par la méthode du  $\sin^2(\psi)$  décrite en détail au chapitre II a été réalisée. Pour connaître l'état tridimensionnel des contraintes internes dans le film, les diffractogrammes des pics de diffraction des plans (200) de Cu<sub>2</sub>O et (20-2) de CuO ont été mesurés respectivement sous 13 différentes déclinaisons  $\psi$  et suivant 4 différentes

orientations  $\varphi$  de l'échantillon. Ces pics ont été choisis, car ils sont parfaitement déconvolués : ils ne présentent pas de contributions d'autres plans de cuivre ou d'oxyde de cuivre. A titre d'exemple, la figure IV.18.a présente les diffractogrammes du pic (200) de  $\text{Cu}_2\text{O}$  suivant les différentes déclinaisons  $\psi$  pour une orientation  $\varphi = -135^\circ$ , au centre de l'échantillon traité pendant 30 minutes. La position du pic se décale vers les grands angles de diffraction à mesure que l'angle de déclinaison augmente, signe de la présence de contraintes internes. L'exploitation des 52 diffractogrammes est illustrée figure IV.19.a. L'évolution suivant une droite de pente négative de la déformation mesurée en fonction du sinus carré de l'angle de déclinaison  $\psi$ , est caractéristique d'une contrainte interne en compression. De plus, quelle que soit la position analysée, la déformation mesurée est indépendante de l'orientation  $\varphi$  de l'échantillon. Un modèle de contraintes biaxiales peut donc être considéré localement. Une étude similaire a été menée sur le pic (20-2) de  $\text{CuO}$  sur le même échantillon et à la même position. Cette fois-ci, l'exploitation des diffractogrammes donne une évolution suivant une pente positive de la déformation en fonction du sinus carré de l'angle de déclinaison, caractéristique d'une contrainte interne en tension (figure IV.19.b).



**Figure IV.18.** Diffractogrammes du pic de diffraction en fonction de la déclinaison  $\psi$  et à  $\varphi = -135^\circ$  au centre de l'échantillon oxydé par micro-post-décharge pendant 30 min, (a) pour le pic (200) de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et (b) pour le pic (20-2) de  $\text{CuO}$



**Figure IV.19.** Exemples de mesures de déformation par la méthode du  $\text{sin}^2(\psi)$  respectivement sur le pic de diffraction (200) de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (a) et (20-2) de  $\text{CuO}$  (b) au centre de l'échantillon oxydé par micro-post-décharge pendant 30 min.

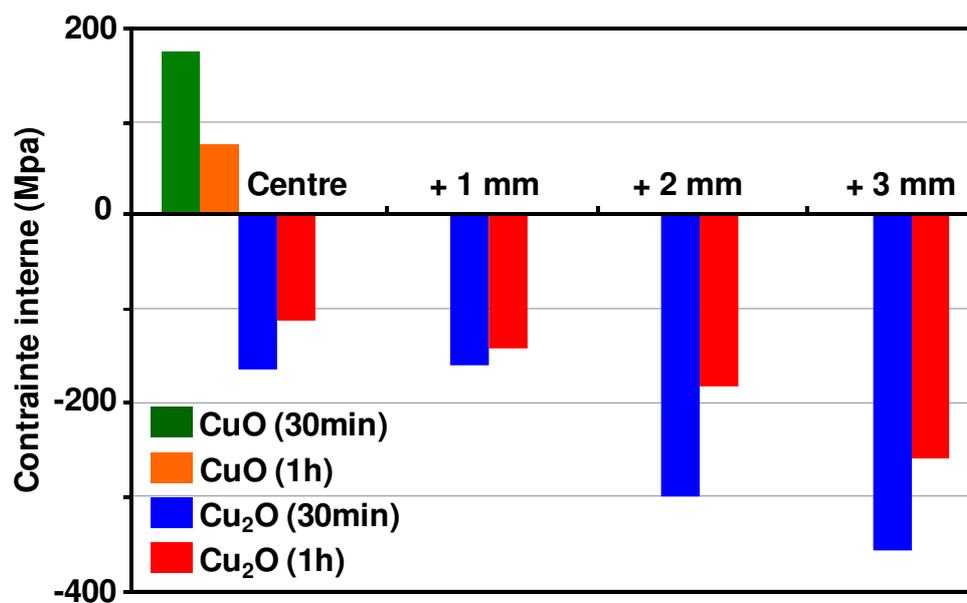
Pour connaître l'évolution radiale des contraintes, ces mesures ont été réalisées tous les millimètres à partir du centre de traitement. Compte-tenu de la diminution des intensités de ces deux pics en fonction de la distance par rapport au centre (voir figure III.10), une estimation de la contrainte par cette technique n'a été possible qu'au centre du traitement pour CuO et entre le centre et 3 mm pour Cu<sub>2</sub>O. Pour estimer le niveau de contrainte dans le film, nous avons considéré un matériau isotrope et une contrainte biaxiale dans le film avec  $\sigma_{11}=\sigma_{22}=\sigma$  et  $\sigma_{12}=0$ . La déformation provoquée par les contraintes s'écrit alors (Welzel *et al.* 2005) :

$$\varepsilon = \frac{1 + \nu}{E} \sigma \sin^2 \psi - \frac{2\nu}{E} \sigma$$

avec E le module d'Young (respectivement 30 GPa pour Cu<sub>2</sub>O et 89,6 GPa pour CuO) et  $\nu$  le coefficient de Poisson (respectivement 0,45 pour Cu<sub>2</sub>O et 0,39 pour CuO). Les mesures par diffraction des rayons X permettent d'estimer la contrainte  $\sigma$ . Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau IV.1 et représentés figure IV.19.

**Table IV.1.** Estimation de la contrainte interne dans le film par la méthode du  $\sin^2(\psi)$  en fonction du temps de traitement et de la position radiale sur l'échantillon pour les pics (200) de Cu<sub>2</sub>O et (20-2) de CuO.

Cu <sub>2</sub> O	Centre	+ 1 mm	+ 2 mm	+ 3 mm
30 min	-164 ± 15	-160 ± 12	-300 ± 36	-358 ± 27
1h	-113 ± 14	-142 ± 18	-183 ± 24	-259 ± 32
CuO	Centre			
30 min	+176 ± 15			
1h	+75 ± 12			



**Figure IV.19.** Evolution des contraintes internes respectivement dans la couche de CuO et de Cu<sub>2</sub>O en fonction de la position radiale pour des traitements de 30 minutes et 1 heure.

Ces résultats sont en accord avec les contraintes évaluées au paragraphe précédent par la méthode de la courbure, bien que la nature du substrat soit différente. Les fortes valeurs des contraintes en compression dans Cu<sub>2</sub>O relativement à celles en tension dans CuO, déterminées par la méthode du  $\sin^2(\psi)$ , sont cohérentes avec une contrainte macroscopique en compression.

CuO et Cu<sub>2</sub>O appartiennent à des systèmes cristallographiques différents avec des paramètres de maille différents, le désaccord de maille à l'interface génère des contraintes de compression. Par ailleurs, la différence de volumes molaires entre le cuivre et ses oxydes ( $V_{Cu} < V_{Cu_2O} < V_{CuO}$ ) induit également des contraintes de compression dans les couches d'oxyde. Les contraintes en tension dans la couche de CuO peuvent s'expliquer par les différences de coefficients de dilatation thermique respectivement important pour CuO ( $12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et modéré pour Cu<sub>2</sub>O ( $2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). En considérant la formation des couches d'oxyde pendant le traitement en micro-post-décharge, ces couches subissent une diminution de température en fin de procédé comprise entre 250 et 300°C. Les différences de coefficient de dilatation thermique provoquent alors une mise en tension de la couche de CuO. Deux tendances se dégagent de l'évaluation locale des contraintes internes. D'une part, les contraintes internes diminuent lorsque le temps de traitement augmente de 30 minutes à 1 heure quelle que soit la position radiale considérée. D'autre part, les contraintes en compression dans la couche Cu<sub>2</sub>O augmentent sensiblement lorsqu'on s'éloigne du centre et plus particulièrement dans la zone de croissance des nanofils. Ainsi, il apparaît que l'augmentation du degré d'oxydation (traitement long et proche du centre) est favorable à une relaxation progressive des contraintes. Il est cependant difficile d'établir clairement un lien entre les nanostructures formées et les contraintes résiduelles après traitement. La cinétique d'oxydation du cuivre est lente dans les conditions expérimentales considérées : il s'agit d'un régime transitoire d'oxydation pour de tels temps de traitement. Il est alors nécessaire de considérer l'influence de l'évolution des couches d'oxyde situées sous les nanostructures dans l'évolution des contraintes. De plus, ces contraintes locales restent des valeurs moyennes, tenant compte d'éventuels gradients en fonction de la profondeur. Dans tous les cas, l'empilement CuO/Cu<sub>2</sub>O présente d'importants gradients de contraintes favorables à la diffusion des ions Cu<sup>2+</sup>. Le flux de diffusion d'espèces dans un mécanisme de diffusion contrôlé par les contraintes peut s'écrire (Saka *et al.* (2007)) :

$$J = \frac{C\Omega D}{k_B T} \nabla \sigma$$

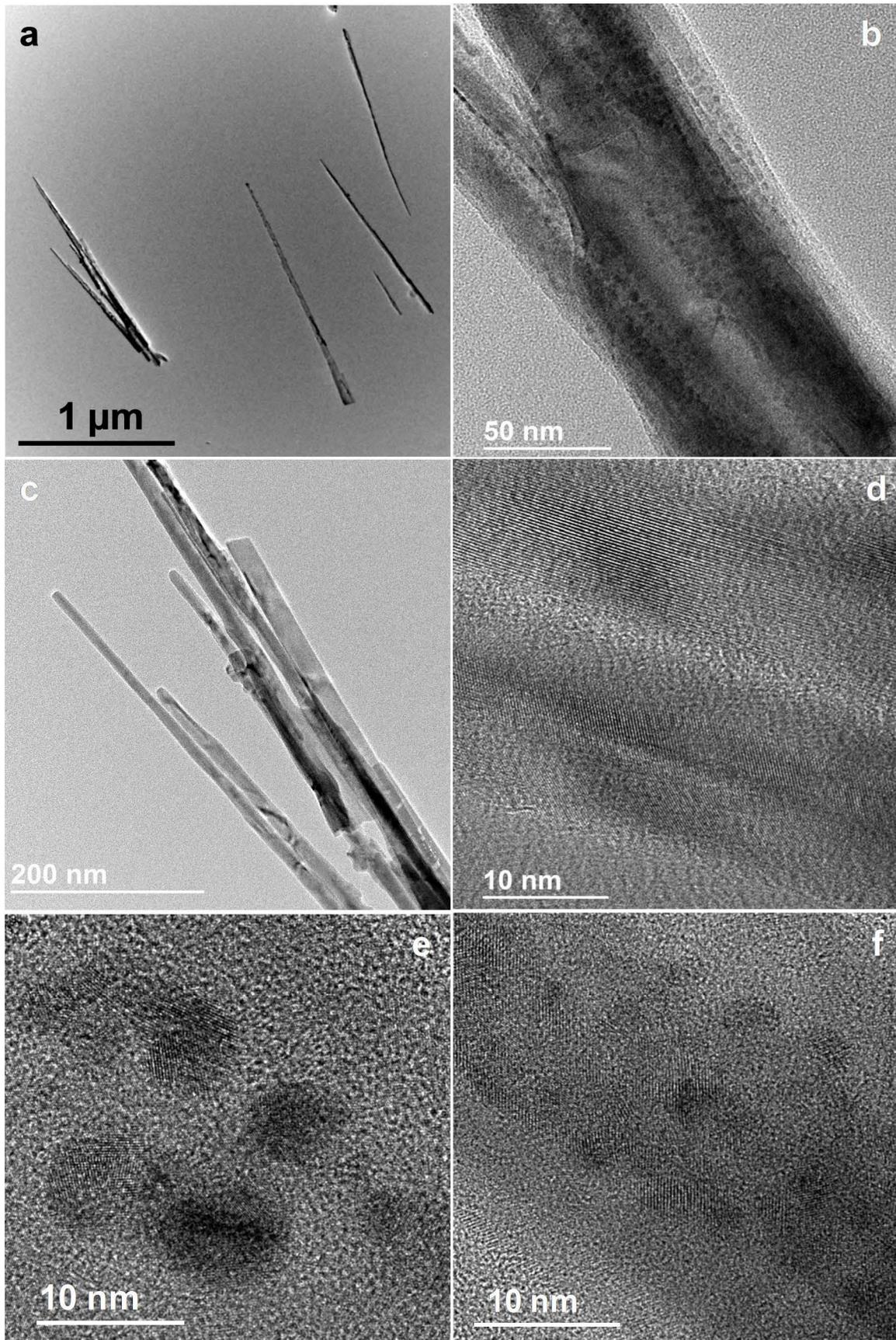
avec C la concentration atomique,  $\Omega$  le volume atomique,  $k_B$  la constante de Boltzmann, T la température, D le coefficient local de diffusion et  $\sigma$  la contrainte. Le flux atomique se dirige de la zone où les contraintes en compression sont plus fortes (ou les plus faibles en tension) vers celles où les contraintes en compression sont les plus faibles (ou les plus fortes en tension). De plus, ce flux augmente avec le gradient de contraintes.

#### IV.6. Suivi de la croissance des nanofils

Pour suivre la croissance des nanofils en cours de synthèse, un traçage par des particules d'or a été réalisé. Nous avons séparé le procédé de synthèse en 2 étapes d'une heure chacune, dans les conditions décrites au paragraphe IV.3 (Ar - 10 vol.% O<sub>2</sub>, 275 Ncm, 100 W). Dans ces

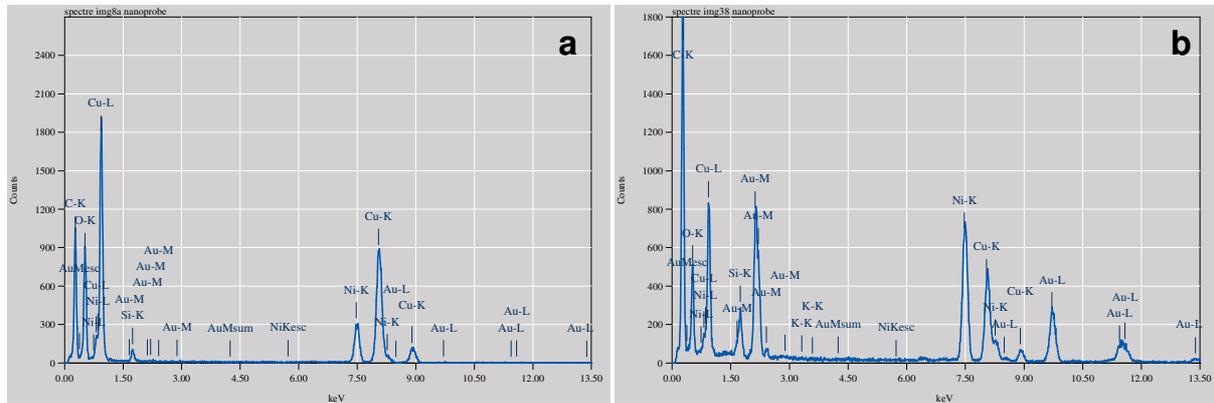
conditions, un traitement d'une heure conduit à la formation de nanofils relativement longs : environ 600 nm dans la zone de croissance optimale. Après cette première étape, l'échantillon a été placé dans un métalliseur (Denton Vacuum Desk IV) pour subir un dépôt d'or. La durée du dépôt est suffisamment courte pour que l'or se dépose sous forme de nanoparticules à la surface de l'échantillon. L'or a été choisi pour ses propriétés de résistance à l'oxydation. Après ce dépôt d'or, l'échantillon subit un second traitement d'oxydation pendant une heure dans les mêmes conditions. Les nanofils obtenus sont caractérisés par microscopie électronique en transmission (figure IV.20). On constate sur la vue générale (figure IV.20.a) que les longueurs des nanofils, comprises entre 1 et 1,5  $\mu\text{m}$ , sont cohérentes avec les mesures reportées au paragraphe IV.3. On observe à la base des nanofils (figure IV.20.b) un grand nombre de nanoparticules de diamètres compris entre 2 et 5 nm. En revanche, aucune nanoparticule n'est visible au sommet des fils (figure IV.20.c).

Pour confirmer ces observations, des images haute résolution ont été réalisées respectivement au sommet (figure IV.20.d) et à la base des nanofils (figure IV.20.e et f). La structure cristalline du sommet est comparable aux observations réalisées sur les nanofils sans dépôts d'or (voir figure IV.13). On peut relever en particulier dans la partie supérieure de l'image, un espacement entre deux plans consécutifs d'environ 0,25 nm compatible avec le paramètre de maille du plan (-111) de la phase monoclinique de CuO. Des espacements inter-plans d'environ 0,23 et 0,20 nm sont mesurés dans les nanoparticules observées à la base des nanofils. Ces espacements peuvent correspondre respectivement aux plans (111) et (200) de la phase cubique face centrée de l'or (JCPDS 03-065-2870) mais également aux plans (111) et (11-2) de CuO.



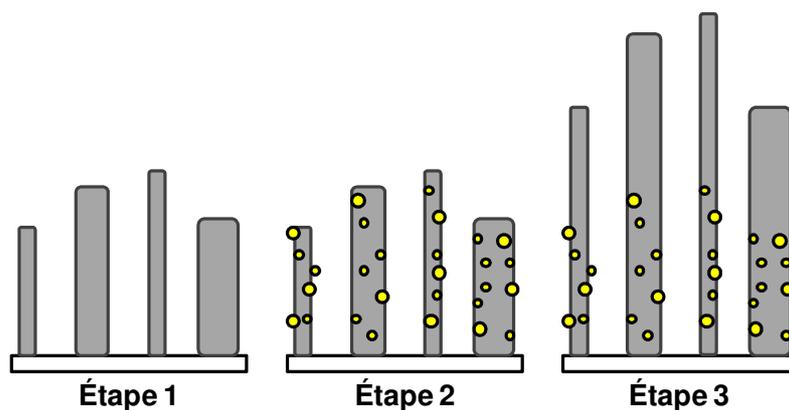
**Figure IV.20.** Micrographies MET des nanofils après le dépôt d'or et le 2<sup>nd</sup> traitement d'oxydation : (a) vue générale (b) base et (c) sommet de nanofils. Images haute résolution du sommet (d) et de la base des nanofils ((e) et (f)).

Pour déterminer la nature des nanoparticules, des spectres par dispersion d'énergie (EDS) ont été effectués respectivement au milieu (figure IV.21.a) et à la base des nanofils (figure IV.21.b). Ces spectres montrent distinctement la présence d'or à la base des nanofils. Aucune trace d'or n'est visible au sommet des fils. Par ailleurs, une analyse aléatoire des nanofils de l'échantillon a confirmé que les nanoparticules ne sont présentes que dans la partie inférieure, approximativement entre la base (zone de rupture avec le film) et le milieu du nanofil.



**Figure IV.21.** Spectres EDS respectivement au milieu (a) et à la base d'un nanofil (b).

Ces observations montrent que les nanofils ont poursuivi leur croissance lors de la seconde étape d'oxydation sans affecter la position des nanoparticules d'or. Une représentation schématique de l'évolution des nanofils au cours des différentes étapes du procédé est reportés figure IV.22. Ce résultat confirme que la croissance des nanofils ne s'effectue pas par la base du fil mais par diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  vers le sommet. Par ailleurs, les nanoparticules semblent bien présentes à la surface des nanofils. Cependant les diamètres des nanofils évoluent de façon négligeable entre 1 et 2 heures de traitement dans ces conditions expérimentales : en moyenne entre 55 et 60 nm (figure IV.10). Ces expériences ne permettent donc pas de trancher entre un mécanisme de diffusion surfacique et en volume.



**Figure IV.22.** Représentation schématique des nanofils obtenus au cours des différentes étapes du procédé. Étape 1 = 1<sup>ère</sup> oxydation pendant 1 heure. Étape 2 = dépôt d'or. Étape 3 = 2<sup>nde</sup> oxydation pendant 1 heure.

## IV.7. Conclusion

Les nanofils d'oxyde de cuivre synthétisés par micro-post-décharge à pression atmosphérique présentent deux morphologies bien définies en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement. Ces morphologies sont liées à la structure des couches d'oxyde sous les nanofils. Proche du centre, une taille de grains plus importante provoque la croissance de nanofils de diamètres relativement importants alors qu'une taille de grains plus petites sur les extérieurs entraîne la formation de nanofils plus fins mais avec une densité surfacique supérieure.

Le procédé d'oxydation par micro-post-décharge permet de faire croître rapidement des nanofils. Une densité surfacique importante est atteinte après quelques minutes. Comme dans le cas l'oxydation thermique, la longueur des nanofils suit une loi parabolique en fonction du temps de traitement. Les nanofils obtenus sont parfaitement cristallisés et correspondent à la phase monoclinique de CuO. Une coexistence de structures monocristalline et bi-cristalline est observée.

Une mesure des contraintes résiduelles dans les films avant et après traitement d'oxydation par la méthode de la courbure et par la méthode du  $\sin^2(\psi)$  a permis de mettre en évidence de fortes évolutions. Le film de cuivre présente des contraintes internes négligeables avant oxydation. Le traitement d'oxydation génère des contraintes en tension dans la couche de CuO et en compression dans la couche de Cu<sub>2</sub>O. Ces contraintes participent au mécanisme de diffusion des ions Cu<sup>2+</sup> permettant d'alimenter la croissance des nanofils. Une étude spécifique par traceur d'or a confirmé la diffusion de ces ions Cu<sup>2+</sup> vers le sommet de l'échantillon pendant le procédé d'oxydation.

Il apparaît que la croissance de nanofils par micro-post-décharge présente de grandes similitudes avec les procédés thermiques. L'apport des espèces actives de la post-décharge permet de synthétiser des nanofils pour des températures de traitement légèrement inférieures (280 à 350 °C) mais les cinétiques restent sensiblement comparables. L'avantage de la micro-post-décharge reste la possibilité de traiter localement un échantillon. Il est également possible de sélectionner exactement la morphologie souhaitée en ajustant les paramètres expérimentaux ainsi que la région traitée, par exemple par l'utilisation d'un simple masque sur l'échantillon. Pour tenter d'accélérer les cinétiques de formations de ces nanostructures, une autre source plasma a été testée : un plasma micro-onde de type surfatron à pression atmosphérique. L'objectif est de placer l'échantillon non plus dans une post-décharge mais directement dans un plasma. Cette étude fera l'objet du chapitre V.

## BIBLIOGRAPHIE

- (Atkinson 1985) A. Atkinson, « Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature », *Reviews of Modern Physics* (1985) 57:437-470
- (Chen *et al.* 2012) M. Chen, Y. Yue, Y. Ju, « Growth of metal and metal oxide nanowires driven by the stress-induced migration », *J. Appl. Phys.* (2012) 111:104305
- (Cheng et Chen 2012) S.L. Cheng, M.F. Chen, « Fabrication, characterization, and kinetic study of vertical single-crystalline CuO nanowires on Si substrates », *Nanoscale Research Letters* (2012) 7:119
- (Filipič et Cvelbar 2012) G. Filipič and U. Cvelbar, « Copper oxide nanowires: a review of growth », *Nanotechnology* (2012) 23:194001
- (Gonçalves *et al.* 2009) A.M.B. Gonçalves, L.C. Campos, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, « On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation », *J. Appl. Phys.* (2009) 106:034303
- (Gou *et al.* 2008) X. Gou, G. Wang, J. Yang, J. Park, D. Wexler, « Chemical synthesis, characterization and gas sensing performance of copper oxide nanoribbons », *J. Mater. Chem.* (2008) 18:965–969
- (Hu *et al.* 2013) L. Hu, Y. Ju, A. Hosoi, Y. Tang, « The surface condition effect of Cu<sub>2</sub>O flower/grass-like nanoarchitectures grown on Cu foil and Cu film », *Nanoscale Research Letters* (2013) 8:445
- (Jayaraman et Rangaswamy 1997) N. Jayaraman, P. Rangaswamy, « Oxide scale stresses in polycrystalline Cu/Cu<sub>2</sub>O system », *Advances in X-Ray Analysis* (1997), vol.39, edited by J. Gilfrich *et al.*, Plenum Press, New York
- (JCPDS 00-004-0836) JCPDS International Centre for Diffraction Data, Card no. 00-004-0836
- (JCPDS 00-048-1548) JCPDS International Centre for Diffraction Data, Card no. 00-048-1548
- (JCPDS 03-065-2870) JCPDS International Centre for Diffraction Data, Card no. 03-065-2870
- (JCPDS 04-007-9767) JCPDS International Centre for Diffraction Data, Card no. 04-007-9767
- (Janssen *et al.* 2009) G.C.A.M. janssen, M.M. Abdalla, F. van Keulen, B.R. Pujada, B. van Venrooy, « Celebrating the 100<sup>th</sup> anniversary of the Stoney equation for thin film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers », *Thin Solid Films* (2009) 517:1858-1867
- (Jiang *et al.* 2002) X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, « CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air », *Nano Letters* (2002) 2:1333-1338
- (Kaur *et al.* 2006) M. Kaur, K.P. Muthe, S.K. Despande, S. Choudhury, J.B. Singh, N. Verma, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, « Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper », *J. Cryst. Growth* (2006) 289:670-675
- (Kim *et al.* 2012) H. Kim, C. Mattevi, M.R. Calvo, J.C. Oberg, L. Artiglia, S. Agnoli, C.F. Hirjibehedin, M. Chhowalla, E. Saiz, « Activation energy paths for grapheme nucleation and growth on Cu », *ACS Nano* (2012) 6:3614-3623
- (Klug et Alexander 1974) H.P. Klug, L.E. Alexander, « X-Ray Diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials », Wiley (1974)
- (Kumar *et al.* 2004) A. Kumar, A.K. Srivastava, P. Tiwari, R.V. Nandedkar, « The effect of growth parameters on the aspect ratio and the number density of CuO nanorods », *J. Phys.: Condens. Matter* (2004) 16:8531-8543

- (Kumar *et al.* 2004) A. Kumar, A.K. Srivastava, P. Tiwari, R.V. Nandedkar, « The effect of growth parameters on the aspect ratio and the number density of CuO nanorods », *J. Phys.: Condens. Matter* (2004) 16:8531-8543
- (Li *et al.* 2009) X. Li, W. Cai, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, « Large-area synthesis of high-quality and uniform grapheme films on copper foils », *Science* (2009) 324:1312-1314
- (Li *et al.* 2012) Y. Li, S. Chang, X. Liu, J. Huang, J. Yin, G. Wang, D. Cao, « Nanostructured CuO directly grown on copper foam and their supercapacitance performance », *Electrochimica Acta* (2012) 85:393-398
- (Li *et al.* 2013) A. Li, H. Song, J. Zhou, X. Chen, S. Liu, « CuO nanowire growth on Cu<sub>2</sub>O by *in situ* thermal oxidation in air », *CrystEngComm* (2013) 15:8559-8564
- (Mema *et al.* 2011) R. Mema, L. Yuan, Q. Du, Y. Wang and G. Zhou, « Effect of surface stresses on CuO nanowire growth in the thermal oxidation of copper », *Chem. Phys. Lett.* (2011) 512:87-91
- (Mézin 2006) A. Mézin, « Coating internal stress measurements through the curvature method: A geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney's formula », *Surf. & Coat. Technol.* (2006) 200:5259-5267
- (Saka *et al.* 2007) M. Saka, F. Yamaya, H. Tohmyoh, « Rapid and mass growth of stress-induced nanowhiskers on the surfaces of evaporated polycrystalline Cu films », *Scripta Materialia* (2007) 56:1031-1034
- (Shiu *et al.* 2011) H.Y. Shiu, C.M. Tsai, S.Y. Chen, T.R. Yew, « Solution-processed all-oxide nanostructures for heterojunction solar cells », *J. Mater. Chem.* (2011) 21:17646-17650
- (Srivastava *et al.* 2011) H. Srivastava, T. Ganguli, S.K. Deb, T. Sant, H.K. Poswal, S.M. Sharma, « In-situ energy dispersive X-ray diffraction study of the growth of CuO nanowires by annealing method », *J. Appl. Phys.* (2013) 114:144303
- (Sunkara *et al.* 2013) S. Sunkara, V.K. Vendra, J.H. Kim, T. Druffel, M.K. Sunkara, « Scalable synthesis and photoelectrochemical properties of copper oxide nanowire arrays and films », *Catalysis Today* (2013) 199:27-35
- (Tatarova *et al.* 2013) E. Tatarova, J. Henriques, C.C. Luhrs, A. Dias, J. Phillips, M.V. Abrashev, C.M. Ferreira, « Microwave plasma based single step method for free standing grapheme synthesis at atmospheric conditions », *Appl. Phys. Lett.* (2013) 103:134101
- (Teng *et al.* 2008) F. Teng, W. Yao, Y. Zheng, Y. Ma, Y. Teng, T. Xu, S. Liang, Y. Zhu, « Synthesis of flower-like CuO nanostructures as a sensitive sensor for catalysis », *Sensors & Actuators B* (2008) 134:761-768
- (Welzel *et al.* 2005) U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A.C. Vermeulen, E.J. Mittemeijer, « Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction », *Journal of Applied Crystallography* (2005) 38:1-29
- (Yuan *et al.* 2011) L. Yuan, Y. Wang, R. Mema and G. Zhou, « Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals », *Acta Mater.* (2011) 59:2491-25
- (Yue *et al.* 2012) Y. Yue, M. Chen, Y. Ju, L. Zhang, « Stress-induced growth of well-aligned Cu<sub>2</sub>O nanowire arrays and their photovoltaic effect », *Scripta Materialia* (2012) 66:81-84

- (Yue *et al.* 2013) Y. Yue, M. Chen, Y. Ju, S. Wang, « Large-scale growth of copper oxide nanowires on various copper substrates », *J. Mater. Sci. Technol.* (2013) 29:1156-1160
- (Zappa *et al.* 2013) D. Zappa, E. Comini, R. Zamani, J. Arbiol, J.R. Morante, G. Sberveglieri, « Preparation of copper oxide nanowire-based conductometric chemical sensors », *Sensors & Actuators B* (2013) 182:7-15
- (Zhang *et al.* 2011) W. Zhang, M. Li, Q. Wang, G. Chen, M. Kong, Z. Yang, S. Mann, « Hierarchical self-assembly of microscale cog-like superstructures for enhanced performance in lithium-ion batteries », *Adv. Funct. Mater.* (2011) 21:3516-3523
- (Zhang *et al.* 2013) Q.B. Zhang, D. Xu, T.F. Hung, K. Zhang, « Facile synthesis, growth mechanism and reversible superhydrophobic and superhydrophilic properties of non-flaking CuO nanowires grown from porous copper substrates », *Nanotechnology* (2013) 24:065602
- (Zhu *et al.* 2006) Y.W. Zhu, A.M. Moo, T. Yu, X.J. Xu, X.Y. Gao, Y.J. Liu, C.T. Lim, Z.X. Shen, C.K. Ong, A.T.S. Wee, J.T.L. Thong, C.H. Sow, « Enhanced field emission from O<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub> plasma-treated CuO nanowires », *Chem. Phys. Lett.* (2006) 419:458-463



# Chapitre 5 : Etude des plasmas micro-ondes créés dans des capillaires.

## Application à l'élaboration en plasma direct de nanostructures d'oxydes de cuivre

---

### V.1. Introduction

L'élaboration de nanostructures au moyen de micro-post-décharges peut être jugée limitée, car les possibilités offertes par les plasmas n'y sont pas exploitées. Ainsi, comme nous l'avons vu au chapitre I, Filipič *et al.* (2012) ont clairement montré l'avantage majeur offert par les traitements à basse pression pour élaborer des nanostructures avec des cinétiques incomparablement plus grandes qu'avec des procédés thermiques. Les mécanismes de croissance sont alors très différents et ne sont plus basés uniquement sur le rôle des contraintes. Bien qu'ils soient encore assez mal définis, ces mécanismes seraient de type solide-vapeur-solide si la température d'élaboration est suffisante pour atteindre la fusion du métal ou solide-solide sinon (Filipič *et al.* 2012).

L'idée de transposer les résultats obtenus au moyen des micro-post-décharges à pression atmosphérique s'est donc rapidement imposée. La littérature scientifique fait état de nombreux dispositifs pour créer des plasmas micro-ondes à pression atmosphérique.

Dès 1979, Hubert *et al.* (1979) parviennent à produire des plasmas stables dans des tubes capillaires de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ils remarquent que des débits de gaz plus importants que sous vide sont nécessaires pour éviter notamment la fusion du capillaire lorsque sa paroi n'est pas « suffisamment » épaisse. Plus récemment, Debord *et al.* (2011) ont réussi à amorcer des micro-plasmas dans des fibres guides d'ondes à cœur creux traversées par un flux d'argon et d'un diamètre de 65  $\mu\text{m}$ .

Une excitation par un surfatron est le plus souvent utilisée, en raison de sa simplicité de mise en œuvre. Il est aussi possible de recourir à toutes sortes de dispositifs d'excitation micro-ondes pour exciter de petits volumes de plasma. Le plus célèbre est celui que l'on utilise dans la torche à injection axiale ou TIA, proposée par Moisan *et al.* (1994). On trouve également des cavités résonnantes (Beenakker 1976), des applicateurs linéaires (Zakrzewski *et al.* 1995) ou des dispositifs microstrip (Bilgic *et al.* 2000), (Iza et Hopwood 2005).

A pression atmosphérique, les plasmas d'argon ont été très étudiés. Les travaux de référence dans ce domaine ont été conduits par une équipe du département de physique appliquée d'Eindhoven aux Pays Bas (Jonkers *et al.* 1996), (Jonkers *et al.* 2003a), (Jonkers *et al.* 2003b), (Timmermans *et al.* 2003) et par une équipe du département de physique appliquée de Cordoba en Espagne (Jonkers *et al.* 2003b), (Alvarez *et al.* 2005), (Rodero *et al.* 1996). Leurs travaux ont permis d'établir le caractère hors équilibre de ces décharges (Jonkers *et al.* 1996), (Rodero *et al.* 1996), de mieux comprendre le rôle des ions moléculaires (Jonkers *et al.* 2003a), (Jonkers *et al.* 2003b), de déterminer les températures électroniques typiques de ces plasmas (Timmermans *et al.* 2003), de définir les dimensions caractéristiques des gradients de concentrations et d'établir les bilans de puissance (absorbée, irradiée, etc.) dans le plasma

(Jonkers *et al.* 1996). Ces plasmas ont des modes de dissipation de l'énergie non locaux, ce qui signifie que le champ de charge d'espace contribue à chauffer la fonction de distribution en énergie des électrons en plus du champ externe (Belmonte *et al.* 2008). L'augmentation de la puissance conduit à la filamentation du plasma (Cardoso *et al.* 2009), (Bœuf *et al.* 2010). En d'autres termes, un filament se scinde en deux à différentes valeurs critiques de la puissance et le nombre total de filaments augmente ainsi de proche en proche. Par conséquent, dans un tube de section millimétrique, le volume du tube n'est jamais rempli par un plasma comme cela est le cas sous vide du fait de la diffusion, mais par un ensemble de filaments. D'un point de vue théorique, Alves *et al.* (2012) ont montré récemment qu'une gaine de charge d'espace se forme près de la paroi du capillaire sur une distance de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . Cette gaine est associée à une chute de potentiel qui correspond approximativement à 5 fois l'énergie moyenne des électrons (soit  $\sim 20$  V). Cette variation brutale du potentiel conduit à un champ de charge d'espace électrostatique environ 100 fois plus intense que le champ micro-ondes.

A partir de ces constats, plusieurs questions apparaissent :

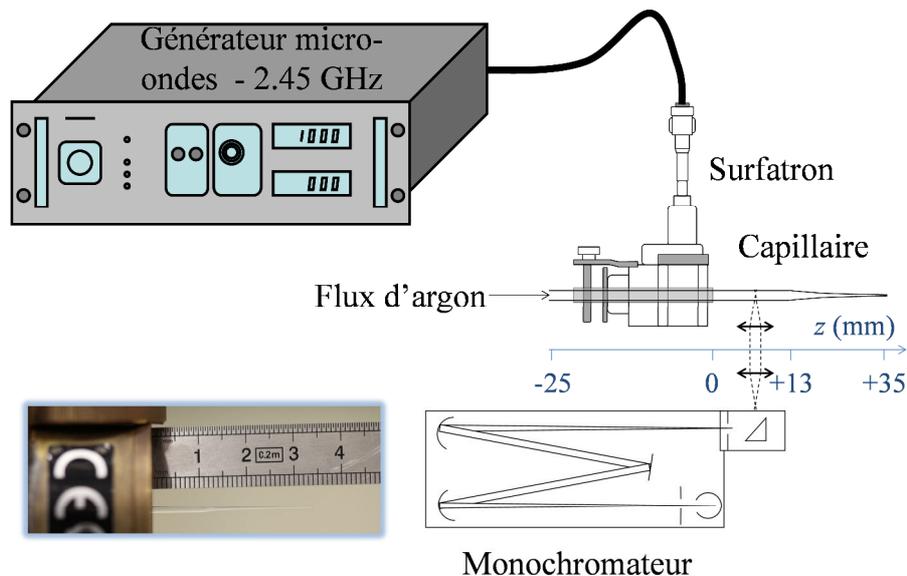
- Quelle est la taille d'un filament élémentaire de plasma ?
- Comment un filament émerge-t-il dans l'air ambiant et se comporte-t-il sur une surface conductrice ?
- Comment ce filament évolue-t-il si le diamètre du capillaire tend vers celui du filament ?
- Comment la réduction du diamètre du capillaire va-t-elle affecter la pression et donc le comportement du filament ?
- Est-il équivalent d'utiliser un capillaire de section constante ou est-il préférable d'utiliser un capillaire de section variable ? etc.

C'est à l'ensemble de ces questions que ce chapitre va s'efforcer de répondre. Ce chapitre se terminera par une présentation des spécificités du traitement d'échantillons de cuivre par des plasmas directs. Il est donc organisé de la manière suivante : après une présentation du dispositif expérimental, les résultats relatifs à l'utilisation d'un capillaire droit seront présentés. Dans un troisième temps, l'effet d'une diminution progressive de la section de passage du capillaire sera étudié. Enfin, l'élaboration de nanostructures d'oxydes de cuivre par plasma direct à la pression atmosphérique sera décrite et les spécificités de ces traitements par rapport à ceux effectués en post-décharge seront établies.

## V.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est présenté figure V.1.

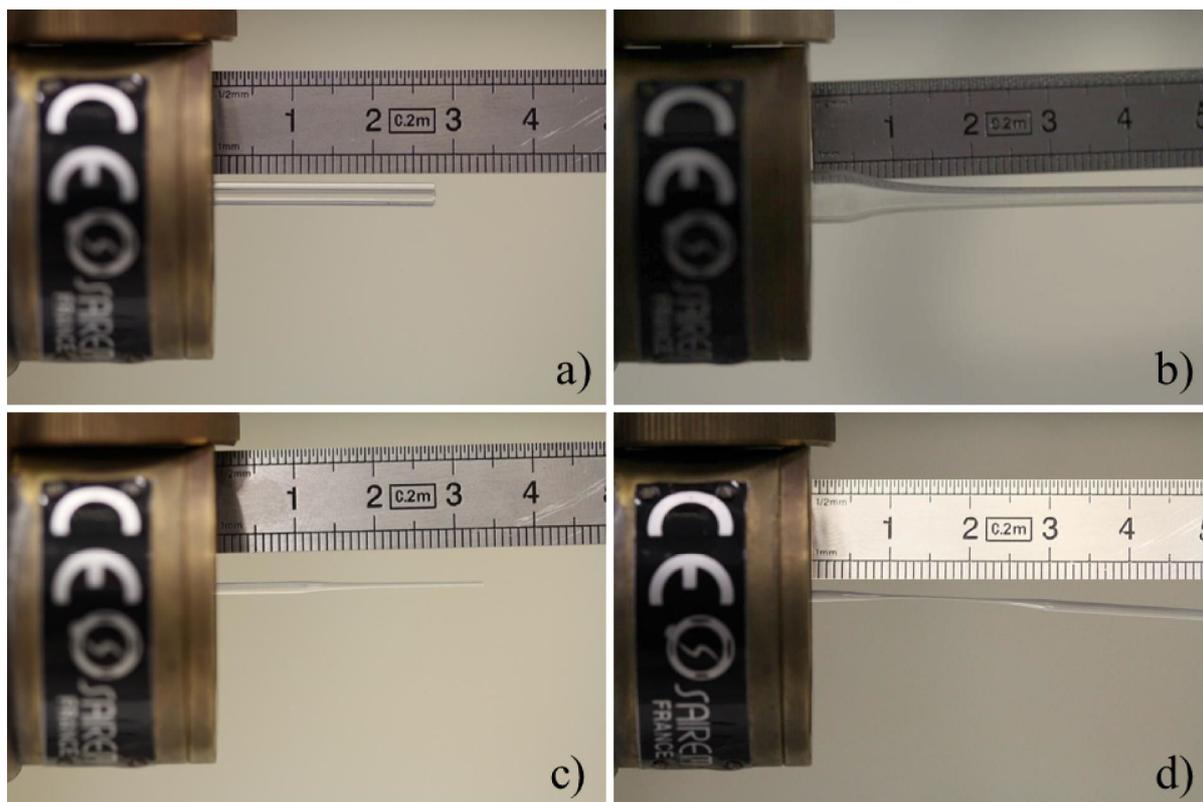
Contrairement à celui mis en œuvre pour élaborer les nanostructures d'oxydes de cuivre, l'utilisation d'une excitation de type surfatron a été préférée à une cavité résonnante. Il est en effet particulièrement simple, avec ce dispositif, de changer de capillaire. Il s'agit donc d'une excitation par ondes de surface réalisée à partir d'ondes électromagnétiques à 2,45 MHz. Le générateur utilisé est un générateur SAIREM tout solide de type GMS 200 WSMV. La puissance délivrée peut être ajustée entre la puissance seuil d'amorçage du plasma et un maximum de 200 W. L'ensemble est refroidi par une circulation d'eau en circuit fermé et le tube plasma est refroidi par de l'air comprimé. L'argon et l'oxygène utilisés sont de type ARCAL 1 (pureté de 99,999%) et le débit total de gaz est fixé à 1000 Nccm.



**Figure V.1.** Schéma du dispositif expérimental utilisé. Cas d'un capillaire de section variable.

Plusieurs types de capillaires ont été utilisés (la précision de toutes les mesures fournies ci-après est de  $\pm 20 \mu\text{m}$ ) :

- des tubes de section constante ( $\text{Ø}_{\text{int}} = 1,0 \text{ mm}$  ;  $\text{Ø}_{\text{ext}} = 3,0 \text{ mm}$ ) en silice fondue (fused silica – point d'amollissement = 1983 K), (figure V.2a)
- des tubes de section variable de type I en verre sodocalcique (soda-lime glass – point d'amollissement = 1000 K) : la section est constante ( $\text{Ø}_{\text{int}} = 6,5 \text{ mm}$  ;  $\text{Ø}_{\text{ext}} = 7,0 \text{ mm}$ ) sur 10 cm puis se restreint fortement sur 10 mm ( $\text{Ø}_{\text{int}} = 2,0 \text{ mm}$  ;  $\text{Ø}_{\text{ext}} = 2,5 \text{ mm}$ ) et plus lentement sur 10 cm ( $\text{Ø}_{\text{int}} = 1,0 \text{ mm}$  ;  $\text{Ø}_{\text{ext}} = 1,5 \text{ mm}$ ) (figure V.2b).
- des tubes de section variable de type II : ( $\text{Ø}_{\text{int}} = 1 \text{ mm}$  ;  $\text{Ø}_{\text{ext}} = 1,5 \text{ mm}$ ) en verre sodocalcique. Ces tubes sont étirés manuellement, ce qui conduit à une variation de la section ainsi qu'à un amincissement de la paroi. Un tube spécifique a ainsi été produit (figure V.2c). La section de ce tube est d'abord constante sur 25 mm avant le gap et sur 13 mm après le gap puis décroît régulièrement sur 19 mm en passant d'un diamètre externe de 1,50 mm à 0,50 mm (voir figure V.1 et figure V.2c).
- Un autre tube produit à partir d'un capillaire de type II (figure V.2d) a été étiré sans être rompu, ce qui permet d'obtenir une section convergente-divergente. La section minimale externe du tube est de 340  $\mu\text{m}$  tandis que les sections externes de part et d'autre de ce minimum sont de 1,50 mm pour 1 mm en interne.



**Figure V.2.** Capillaires utilisés dans cette étude.

Les spectres d'émission optique résolus spatialement sont obtenus au moyen d'un spectromètre Jobin-Yvon Triax 550 de focale 550 mm, équipé d'une caméra ICCD de type HORIBA Jobin-Yvon i-Spectrum Two. Deux réseaux ont été utilisés (100 et 1800 traits  $\text{mm}^{-1}$ ). L'élargissement instrumental est voisin de 0,06 nm pour une ouverture des fentes d'entrée de 50  $\mu\text{m}$ . Pour les mesures résolues spatialement, la lumière émise par une tranche de plasma est collectée grâce à un dispositif optique mobile qui offre une résolution spatiale de  $\pm 0.5$  mm.

Enfin, les photographies du plasma sont prises au moyen d'un appareil photo CANON OES 60D dont les durées d'ouverture de diaphragme peuvent atteindre 1/8000 (125  $\mu\text{s}$ ).

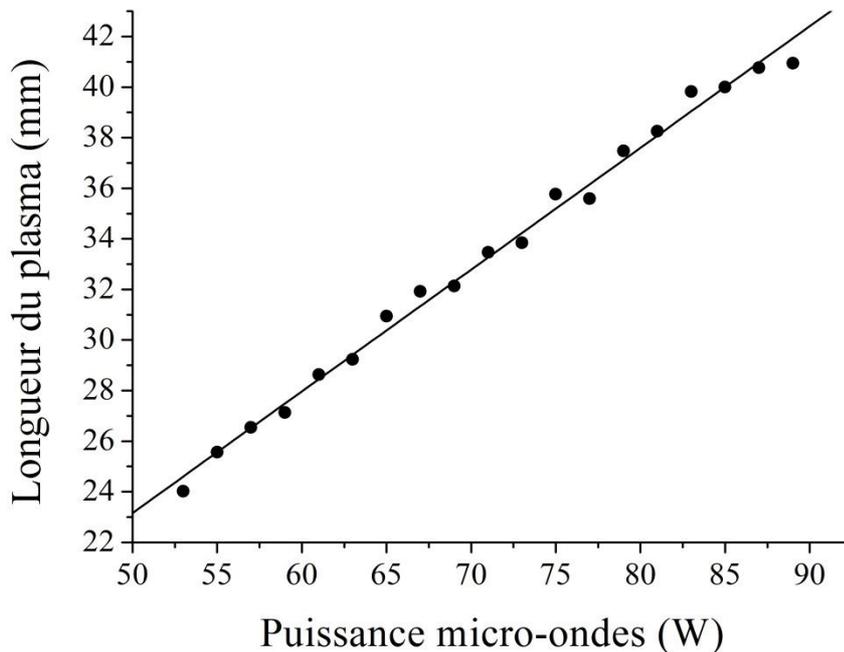
### V.3. Résultat avec un capillaire de type I

#### V.3.1. Etude photographique

##### V.3.1.a. Effet de la puissance

Dans un premier temps, nous avons choisi de qualifier le jet de plasma dans un tube droit de diamètre externe de 3 mm, essentiellement de manière photographique. Figure V.3, l'évolution de la longueur du plasma en fonction de la puissance micro-ondes incidente est quasi-linéaire entre 50 et 90 W, comme cela s'observe classiquement (Hubert *et al.* 1979) dans les plasmas micro-ondes excités par des ondes de surface. Tout comme dans la publication de Hubert *et al.* (1979), la longueur du plasma est assez peu sensible au débit total que nous avons fait varier dans notre cas entre 100 et 1000 Nccm. En fait, pour des débits beaucoup plus élevés, il est possible d'observer une influence significative sur le plasma émergent dans l'air (voir (Iio *et al.* 2011) pour plus de détails). Lorsque la puissance

augmente, la distribution de puissance le long du tube a lieu par absorption progressive de l'énergie du champ électrique se propageant à la surface du diélectrique, ce qui conduit à une variation linéaire de la densité d'électrons avec la distance en aval du gap (Garcia *et al.* 2000).



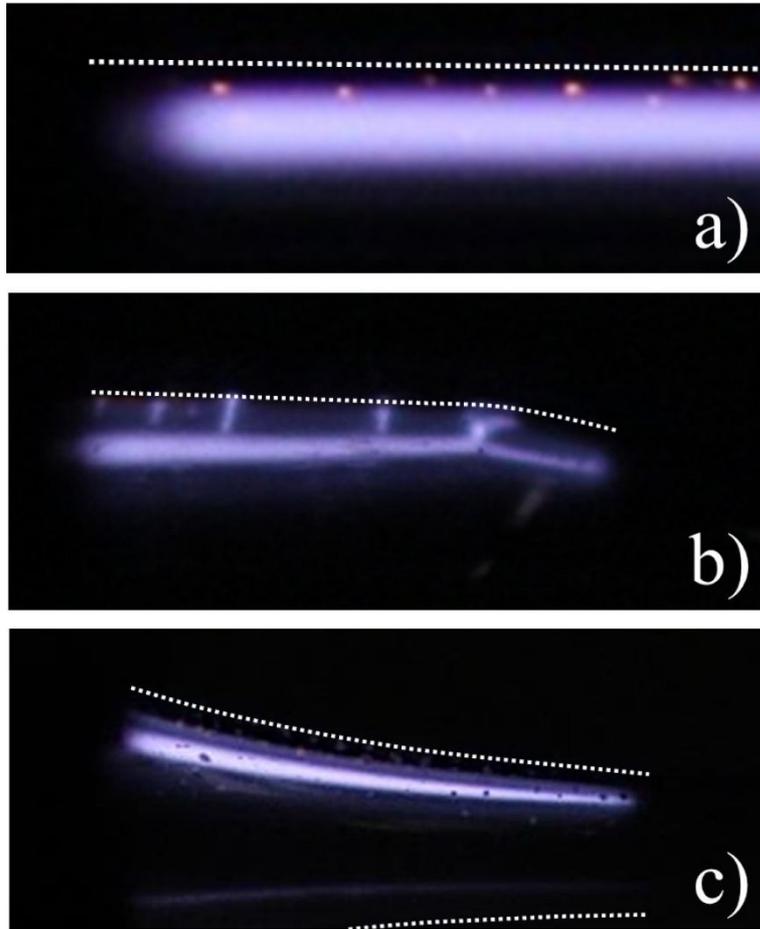
**Figure V.3.** Evolution de la longueur du plasma en fonction de la puissance micro-ondes.  
Débit d'argon : 1 Nlm.

Dans certains travaux (Moussounda *et al.* 1985), (Nowakowska *et al.* 1998), il est fait état de la possibilité d'obtenir un filament d'argon au centre du tube. Dans nos expériences, le plasma est systématiquement placé le long d'une génératrice du capillaire et non au centre, comme nous aurons l'occasion de le montrer par la suite. La distribution radiale de densité électronique est généralement une fonction de Bessel dans les plasmas excités par surfatron, y compris à pression atmosphérique (Kabouzi *et al.* 2007). Dans notre cas, cette fonction est probablement décalée. Il faut enfin préciser que les filaments d'argon subissent ce que l'on nomme un phénomène de contraction (Kabouzi *et al.* 2002), c'est-à-dire que la section du filament varie brutalement au niveau de leur extrémité. L'origine de ce phénomène est liée soit aux collisions électrons-électrons qui, au-delà de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  typiquement, rendent maxwellienne la fonction de distribution en énergie des électrons, ce qui change le taux d'ionisation et par conséquent la distribution radiale d'électrons (Petrov et Ferreira 1999), (Golubovskii *et al.* 2003), soit au chauffage non uniforme du gaz qui induit une augmentation du champ réduit sur l'axe de la décharge, et donc le taux d'ionisation, provoquant ainsi la transition observée (Kabouzi *et al.* 2002).

### V.3.1.b. Effet des impuretés

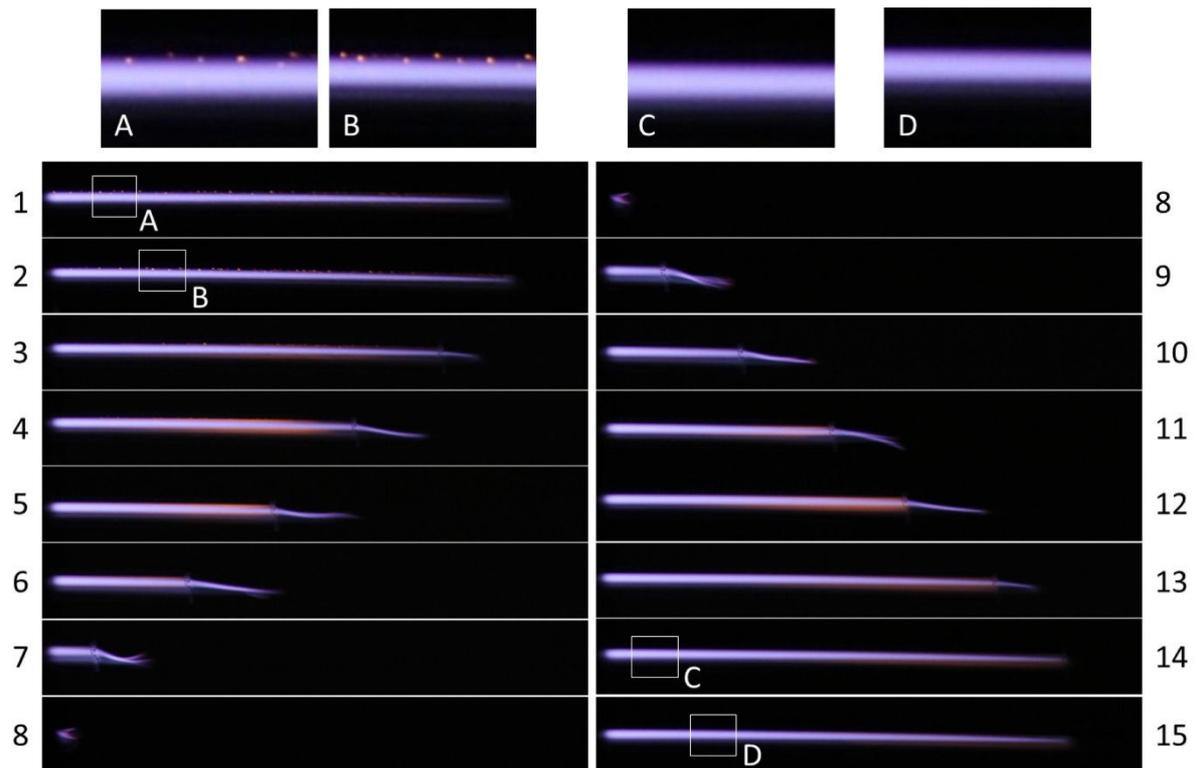
Au cours des expériences réalisées, nous avons remarqué que l'état de propreté du tube jouait un rôle sur le transfert d'énergie à la paroi entre l'onde de surface et le plasma (voir figure V.4).

## Paroi du capillaire



**Figure V.4.** Mise en évidence de la présence de streamers localisés à la paroi dans différentes géométries : a) droite, b) concave, c) convexe. Débit d'argon : 1 Nlm.

Pour illustrer ce phénomène, nous avons réalisé un balayage en avançant et en reculant le capillaire à l'intérieur du surfatron. Lors d'un aller-retour, il apparaît que la paroi a été nettoyée de ses impuretés et que les streamers ont disparu (figure V.5).

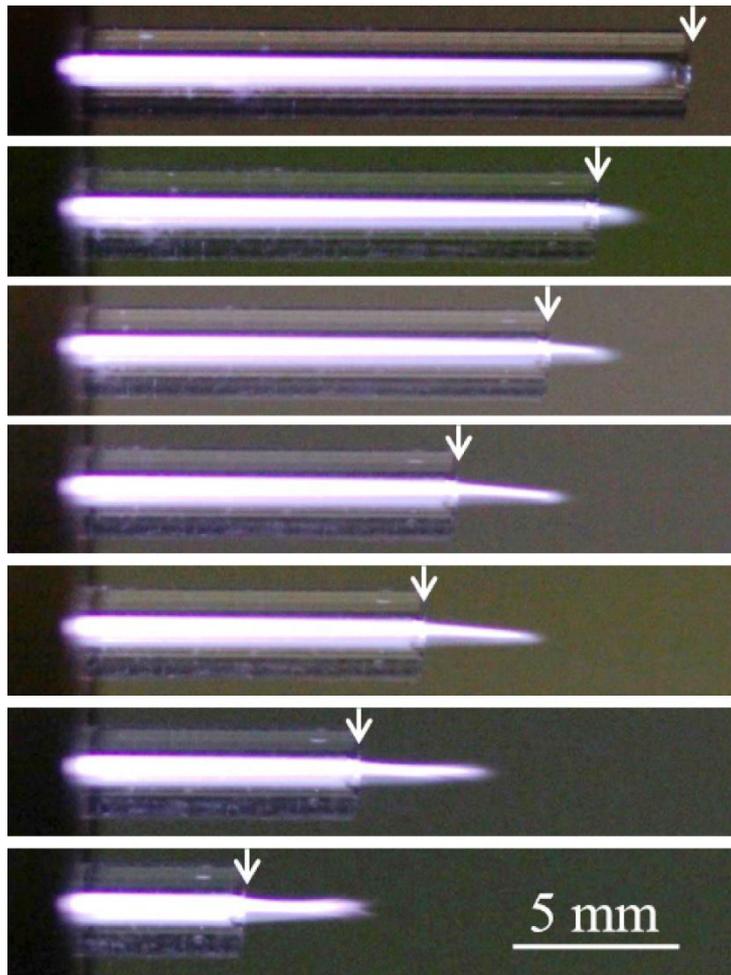


**Figure V.5.** Illustration du rôle des impuretés sur l'apparition de streamers aux parois. Lorsque le capillaire est entré (images 1 à 8) puis ressorti (images 8 à 15) du surfatron, le nettoyage du tube s'est opéré, et les streamers visibles dans les conditions A et B, ne le sont plus dans des conditions identiques en C et D.

### V.3.1.c. Effet de la sortie du plasma à l'air

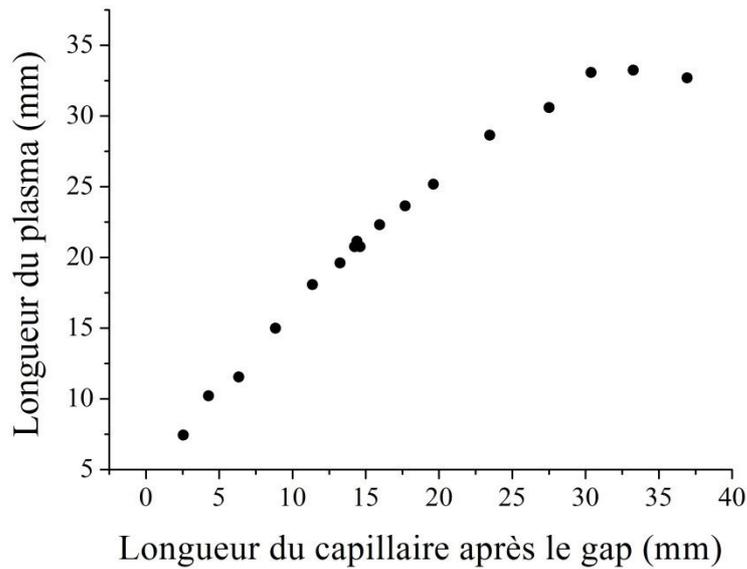
Les résultats suivants ont été obtenus en laissant sortir une certaine longueur de tube du surfatron puis en diminuant progressivement cette longueur d'une expérience à la suivante comme cela est indiqué figure V.6.

Initialement, le plasma est totalement à l'intérieur du tube. Au fur et à mesure que l'on retire le tube en raccourcissant la distance entre le gap et la fin du tube, le plasma sort dans l'air en formant une plume. Il est alors possible de tracer l'évolution de la longueur totale du plasma en fonction de la longueur de tube après le gap. On obtient le graphe fourni figure V.7.



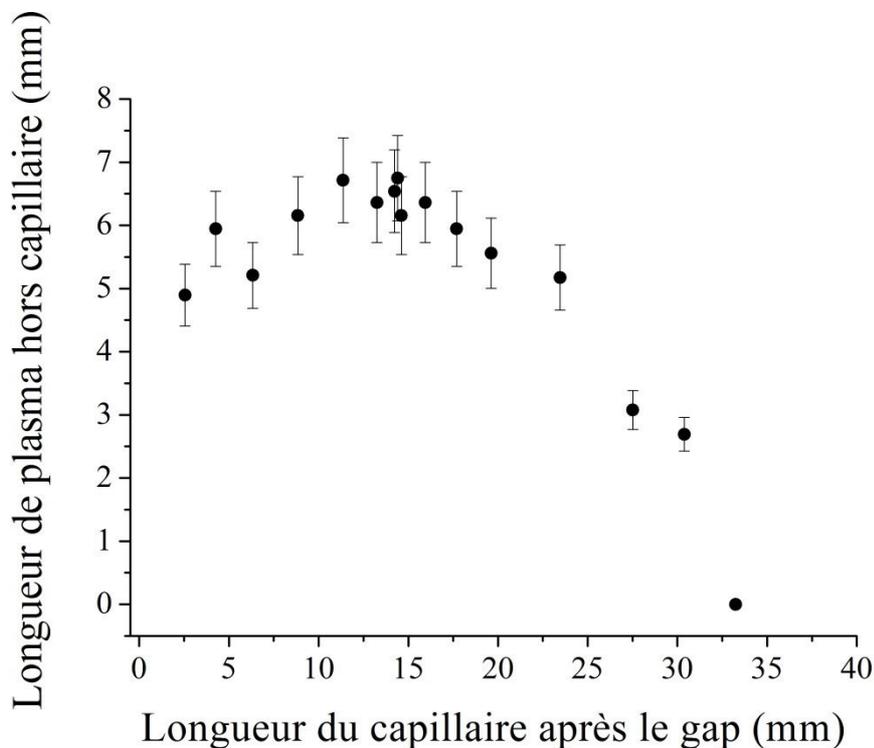
**Figure V.6.** Photographies prises à 1/1000 avec correction d'image numérique pour visualiser simultanément le plasma et le tube. Puissance 71 W. Débit d'argon : 1 Nlm.

Tant que le tube est suffisamment long (au-delà de 30 mm) pour que le plasma ne sorte pas à l'air, la longueur du plasma est constante. En revanche, dès que le plasma sort à l'air, sa longueur diminue de manière quasi linéaire avec la distance gap-fin du tube.



**Figure V.7.** Evolution de la longueur du plasma en fonction de la longueur du capillaire après le gap. Puissance 71 W. Débit d'argon : 1 Nlm.

Il est intéressant de regarder comment la partie à l'air du plasma, et non plus sa longueur totale, évolue avec la longueur du capillaire. Ainsi, plus la longueur du capillaire diminue, plus la partie à l'air augmente jusqu'à une taille critique de 15 mm dans notre cas où elle décroît légèrement (figure V.8).



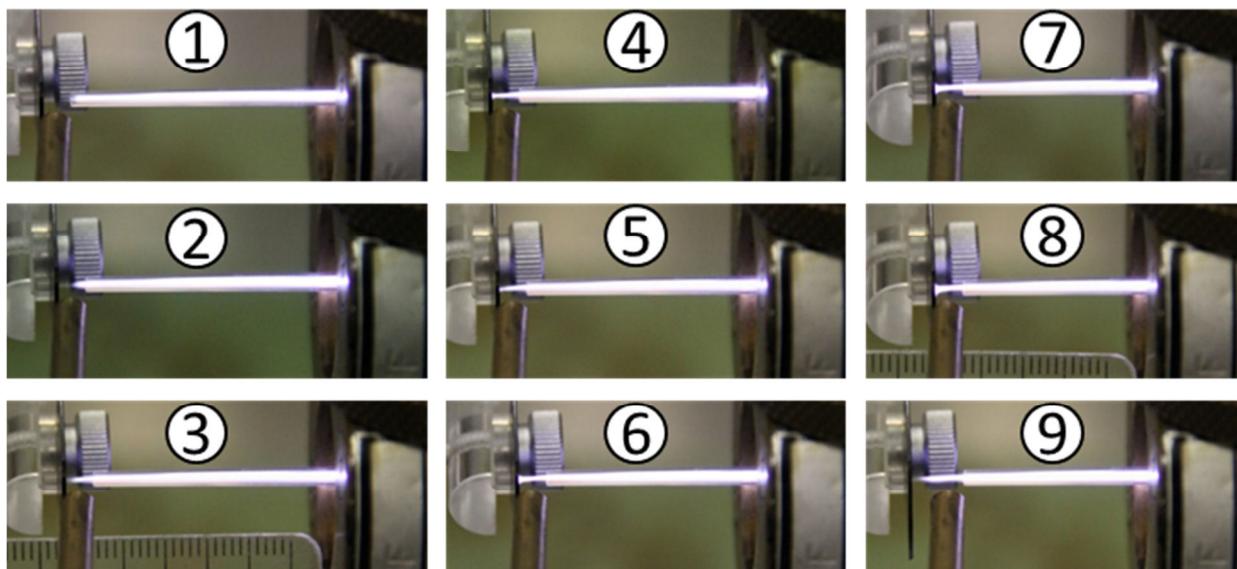
**Figure V.8.** Evolution de la longueur du plasma dans l'air (hors du capillaire) en fonction de la longueur du capillaire après le gap. Puissance 71 W. Débit d'argon : 1 Nlm.

Ainsi, lorsque la longueur totale du plasma diminue de 15 mm (de 35 à 20 mm), sa partie à l'air n'augmente que de 6,5 mm environ. L'onde de surface est alors conduite par le plasma

lui-même qui sert de structure de propagation. Le rôle des espèces moléculaires de l'air est donc déterminant sur les mécanismes d'absorption de l'énergie par le filament de plasma. Ce phénomène est connu et très étudié. Il fait depuis peu l'objet de nombreux travaux en raison de l'utilisation de ces plasmas pour des applications médicales. L'effet de l'entraînement de l'air dans la plume de plasma conduit à modifier fortement les caractéristiques du milieu. Sur ce sujet, voici les résultats principaux qui ont été établis à ce jour :

- L'entraînement de l'air dans la plume nécessite une certaine distance pour s'opérer (Naidis 2011).  $N_2$ ,  $O_2$  et  $H_2O$  pénètrent radialement de manière progressive et constituent une couronne externe à la plume plasma. L'hygrométrie de l'air est donc un paramètre particulièrement important.
- La production de certains états excités de l'azote comme  $N_2(C^3\Pi)$  notamment et la formation d'ions  $O_2^+$  et  $N_2^+$  modifient fortement le plasma et les mécanismes de transfert d'énergie. (La plupart des modèles développés (Naidis 2011), (Breden *et al.* 2011), (Boeuf *et al.* 2013) fonctionnent dans l'air sec).
- Le rôle de la vapeur d'eau a été étudié surtout expérimentalement (Horst, 2012), (Gazeli *et al.* 2013). Il apparaît que les températures rotationnelles de OH et du premier système négatif de  $N_2$  se différencient essentiellement en raison des mécanismes de production de ces états dans la plume plasma et de leurs transports respectifs au sein de la plume. Dans certains cas (lorsque l'une des électrodes est elle-même de l'eau), OH peut présenter des variations de température rotationnelle entre les niveaux les plus faibles et les niveaux les plus élevés (Bruggeman *et al.* 2009).

Enfin, une question essentielle qui a trait à l'usage de plasmas en contact avec des substrats conducteurs traite de l'influence du substrat sur les caractéristiques du plasma. Nous avons effectué des mesures optiques sur le rôle d'un substrat de silicium sur un plasma d'argon émergent à l'air et créé par surfatron. On observe ainsi figure V.9, que le disque formé par le pied du plasma sur le silicium lorsqu'il s'attache sur la surface est d'autant plus grand que le surfatron est proche.



**Figure V.9 :** Evolution de la manière dont le pied du plasma s'attache sur un wafer de silicium en fonction de la position du surfatron (de 1 à 7, le surfatron est avancé vers le substrat, tandis qu'il est reculé de 8 à 9). Puissance 71 W. Débit d'argon : 1 Nlm.

Figure V.10, un grandissement du pied de plasma montre clairement que la distribution lumineuse est affectée par la distance au surfatron. Le diamètre du pied évolue suivant une courbe en S en partant de 0 en l'absence de contact pour atteindre après une transition assez brute une valeur fixe lors que le contact ne change plus en rapprochant davantage le surfatron.



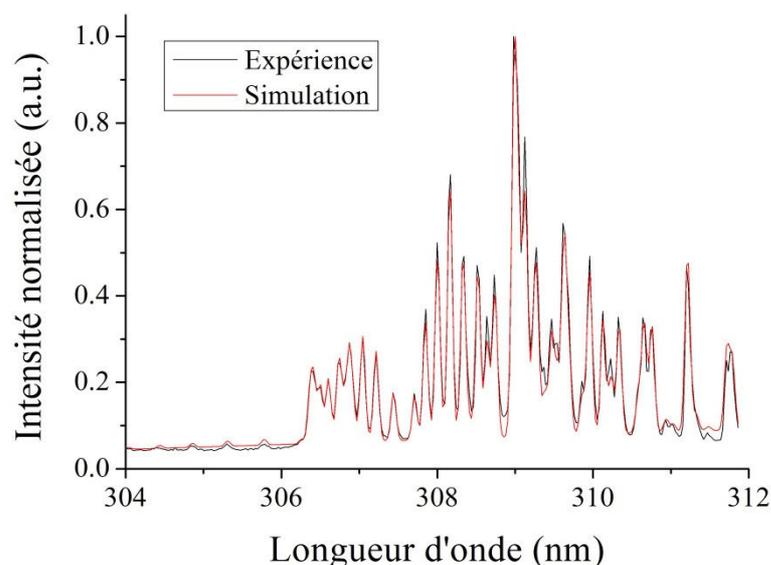
**Figure V.10 :** Grandissement du pied de plasma en conditions 5 et 7. Puissance 71 W. Débit d'argon : 1 Nlm.

Il s'ensuit que pour tout traitement en plasma direct, on évitera de travailler dans la zone de transition de la courbe en S pour travailler avec une surface de pied de plasma en contact avec le substrat quasi-constante.

### V.3.2. Etude spectroscopique

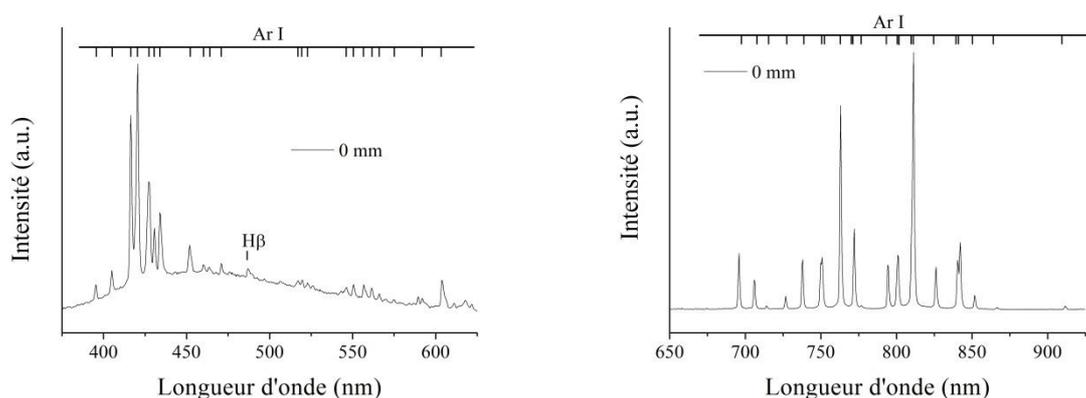
Le spectre d'émission dans le domaine du Proche UV au proche IR dans la zone de plasma à l'intérieur du capillaire présente les caractéristiques suivantes :

- En dessous de 400 nm, seule la transition à 306,4 nm de  $\text{OH}(A^2\Sigma^+; v = 0 - X^2\Pi; v' = 0)$  apparaît (figure V.11), transition dont on peut simuler assez précisément la température rotationnelle. La présence de cette transition, comme celle de l'hydrogène évoquée ci-après, est liée à la présence de traces de vapeur d'eau dans l'argon.



**Figure V.11.** Spectre de la transition à 306.4 nm de  $OH(A^2\Sigma^+; v = 0-X^2\Pi; v' = 0)$  et simulation associée.

- Au-dessus de 400 nm, le spectre n'est presque exclusivement constitué que des transitions de l'argon (figure V.12). En dessous de 650 nm, le spectre est très peu intense par rapport à celui obtenu au-delà de 650 nm. Deux caractéristiques apparaissent : la présence de la transition  $H\beta$  à 486 nm (la transition  $H\alpha$  à 656 nm existe également, mais elle n'apparaît pas en raison de la différence d'intensité évoquée précédemment) et la présence d'un continuum centré sur 470 nm (sans correction de la réponse spectrale).



**Figure V.12.** A gauche : spectre d'émission visible dans le domaine [400-650] nm de la décharge d'argon dans un tube capillaire droit (70 W – 1 Nlm). A droite : idem pour le domaine [650-925] nm.

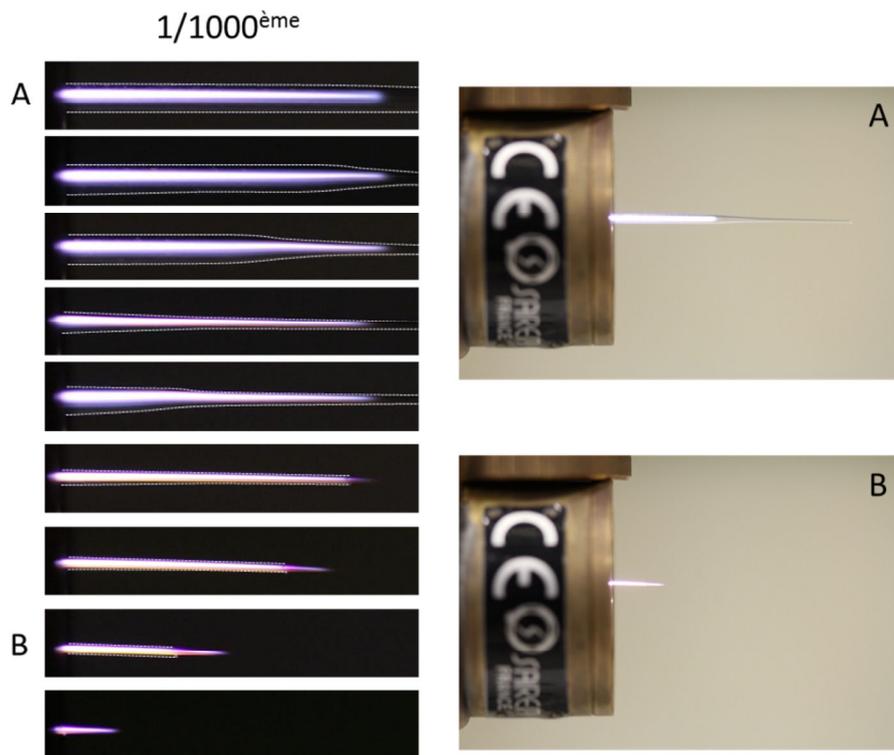
A partir de ces données, il est possible d'obtenir la température d'excitation du gaz à partir d'un tracé de Boltzmann, et la densité électronique à partir de la transition  $H\beta$ . Il est également possible d'utiliser l'émission de fond continu qui apparaît très nettement entre 400 et 600 nm figure V.12 et de calculer la température électronique connaissant la température d'excitation (Sola *et al.* 1995), (Moussounda *et al.* 1985).

Nous retrouvons sensiblement les ordres de grandeur établis par d'autres (Sola *et al.* 1995) sur le même type de plasma. La densité électronique est de l'ordre de quelques  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , les températures d'excitation et électronique sont sensiblement égales et inférieures à 1 eV typiquement. Nous n'insisterons donc pas sur ce point.

## V.4. Résultats avec un capillaire de type II – Cas d'un plasma d'argon pur

### V.4.1. Etude photographique

L'étude par photographie d'un plasma d'argon dans un capillaire de section variable (type II) est effectuée en retirant progressivement le capillaire à l'intérieur du surfatron. Les images obtenues sont présentées figure V.13. On observe nettement que la section du plasma diminue de manière à suivre la diminution de section du capillaire. Le filament reste collé à une génératrice et son diamètre varie en proportion de celui du capillaire. Lorsque la section devient suffisamment faible, une émission orangée se superpose à l'émission bleutée de l'argon.

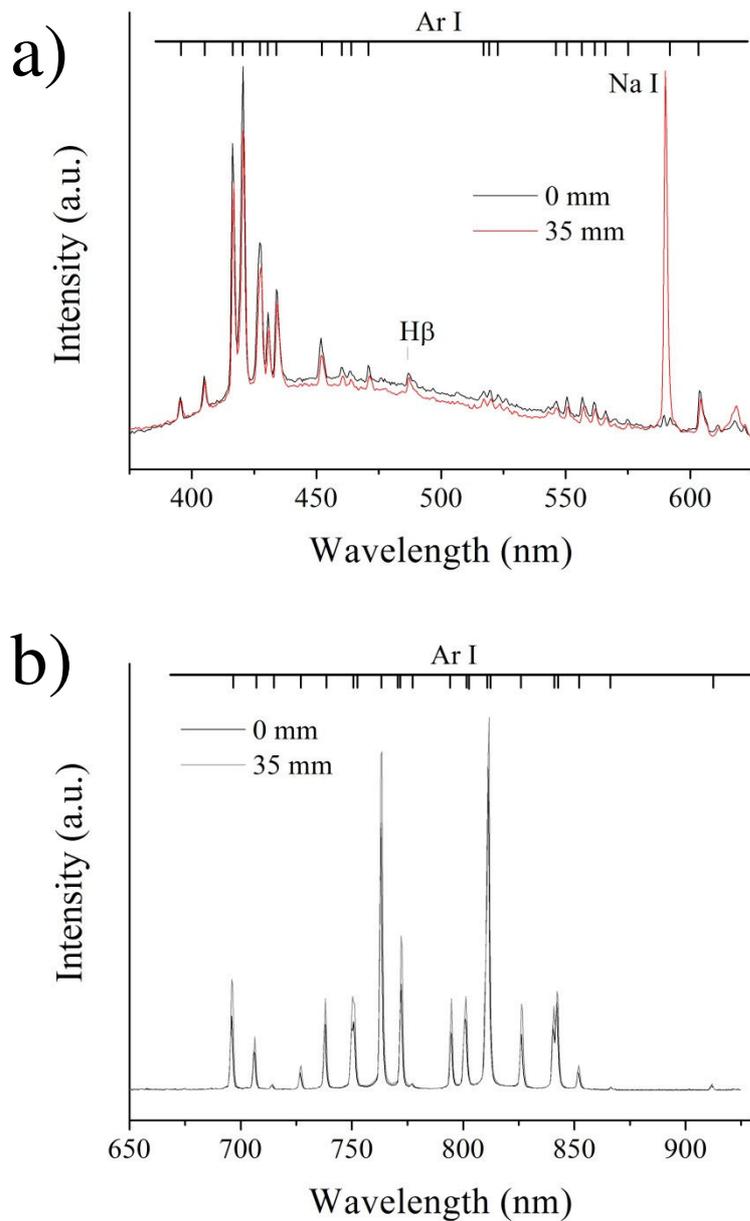


**Figure V.13.** Photographies prises à 1/1000 (à gauche) et 1/50 (à droite). Puissance 71 W.  
Débit d'argon : 1 Nlm.

#### V.4.2. Etude spectroscopique

Figures V.14a et V.14b, deux spectres d'émission optique du plasma acquis à l'intérieur du capillaire (correspondant notamment au capillaire présenté la figure V.2c) dans la section la plus large (à 0 mm du surfatron) et dans la section la plus étroite (à 35 mm) indiquent :

- l'apparition d'une intense émission de sodium à 589 nm (il s'agit du doublet Na I ( $2p^6 3s-2p^6 3p$ ) à 588,995 et 589,592 nm)
- une légère diminution de l'émission du fond continu entre 400 et 600 nm
- une intensité un peu plus forte des raies de l'argon dans le rouge.

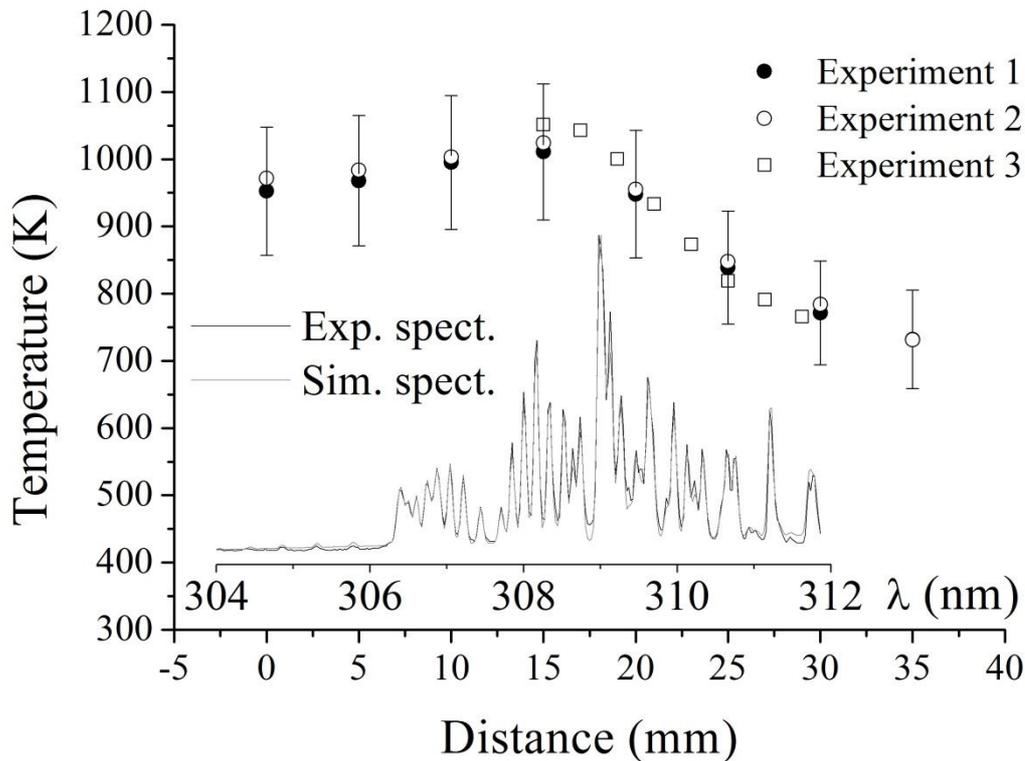


**Figure V.14.** a) : spectre d'émission visible dans le domaine [400-650] nm de la décharge d'argon dans un tube capillaire de type II à 0 et 35 mm du gap (70 W – 1 Nlm). b) : idem pour le domaine [650-925] nm.

Il en résulte que la densité électronique, la température d'excitation et la température électronique n'évoluent que faiblement.<sup>3</sup>

Le cas de OH a été traité spécifiquement. Par simulation des spectres acquis en fonction de la distance depuis le gap, il a été possible de déterminer l'évolution de la température le long du capillaire. Le résultat est présenté figure V.15. Il apparaît que la température rotationnelle de OH augmente légèrement jusqu'à la zone où la section diminue puis baisse notablement (d'environ 320 K) dans la partie de plus petite section.

<sup>3</sup> On rappelle ici, pour être précis, qu'il y a normalement deux températures d'excitation dans les plasmas recombinants, l'une à basse et moyenne énergie, l'autre à des énergies proches de l'ionisation. Compte tenu de la faible évolution des intensités observées, nous n'avons pas étudié cet aspect en détail.

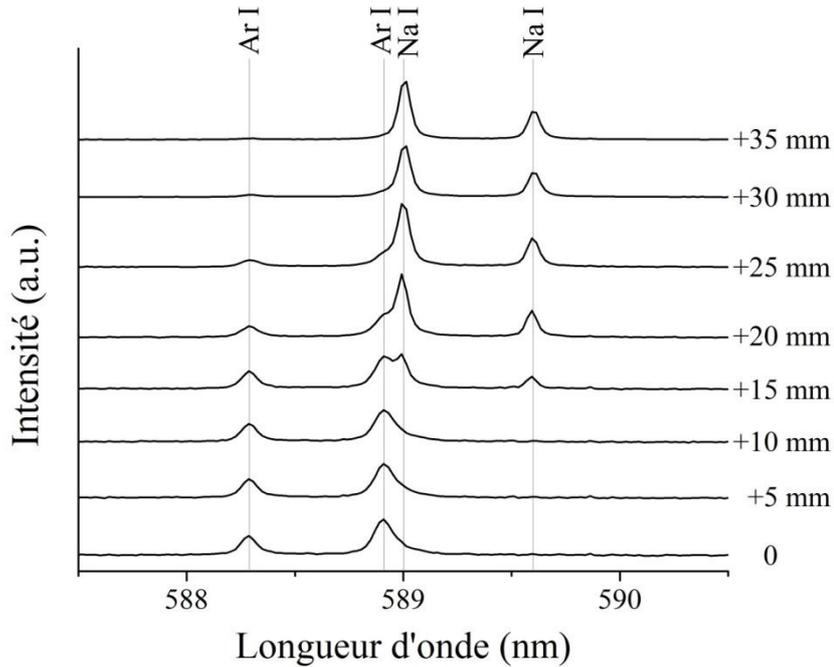


**Figure V.15.** Evolution de la température rotationnelle de OH en fonction de la distance au gap. Plasma dans un capillaire de type II. En insert : spectre de la transition à 306,4 nm de  $OH(A^2\Sigma^+; v = 0-X^2\Pi; v' = 0)$  et simulation associée.

Ce comportement est principalement attribuable à une augmentation du rapport surface sur volume du filament comme cela sera explicité plus loin.

S'il semble évident que la présence d'une forte émission de sodium résulte d'un échauffement de la paroi en verre dans le capillaire, la question se pose de savoir comment ce phénomène se produit exactement.

Pour suivre l'évolution de ce phénomène, il faut choisir précisément la longueur d'onde de travail en raison de la proximité de deux raies de l'argon avec le doublet du sodium. Elles apparaissent à 588,26 et 588,86 nm tandis que le doublet du sodium sort à 588,995 et 589,592 nm. Avec un réseau 1800 traits, on peut facilement séparer chaque contribution, comme on peut le voir sur la figure V.16. On remarque très clairement l'apparition progressive du sodium lorsque l'on change de section et la disparition des raies d'argon. Ces dernières ne disparaissent qu'en raison de la forte augmentation des raies du sodium qui écrase l'échelle d'intensité de sorte que si l'on zoome sur ces transitions, on observe qu'en réalité, elles augmentent légèrement.

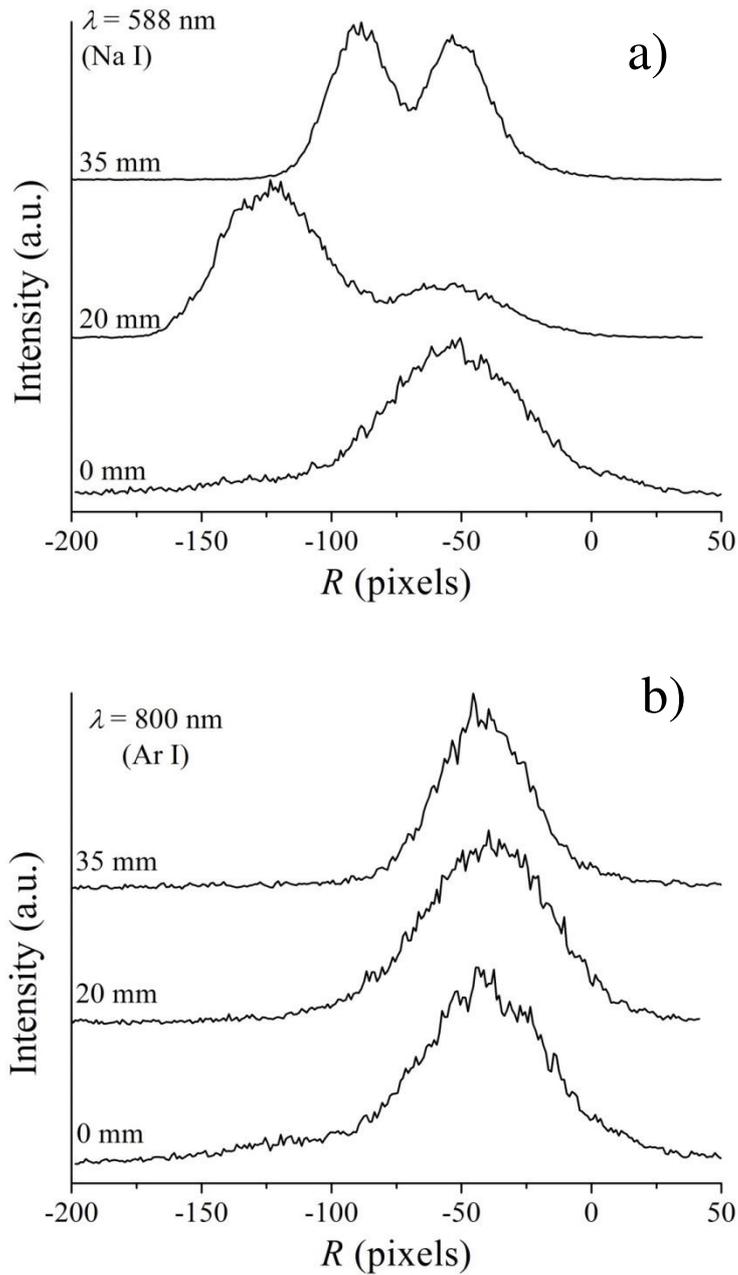


**Figure V.16 :** Emission des raies de Na I et Ar I aux environs de 589 nm pour différentes distances le long d'un capillaire de type II (Le gap est pris comme référence à 0 mm).

Nous avons donc sélectionné la raie du sodium à 589,6 nm et une raie d'argon intense et isolée vers 800 nm pour travailler en imagerie sur le plasma dans le capillaire. La figure V.17 présente l'évolution des intensités d'émission du doublet du sodium d'une part et de celle de l'argon d'autre part.

On observe très clairement sur la figure V.17a, que l'émission de sodium est localisée sur la paroi du capillaire. Le filament de plasma n'occupe toutefois qu'une partie du volume du capillaire et se localise sur une génératrice, alors que l'émission du sodium apparaît tout autour du tube.

Nous avons essayé de travailler avec des capillaires plus petits encore afin que le plasma occupe tout le volume du capillaire. Cela n'a toutefois pas été possible. La réduction du diamètre du capillaire induit une augmentation de pression qui nécessite de diminuer en conséquence le débit de gaz. Le refroidissement du tube par l'écoulement du gaz est alors insuffisant et le capillaire fond. Il n'a donc pas été possible, en mode continu, de travailler avec des capillaires de sections variables présentant une section minimale inférieure à 300  $\mu\text{m}$  typiquement.



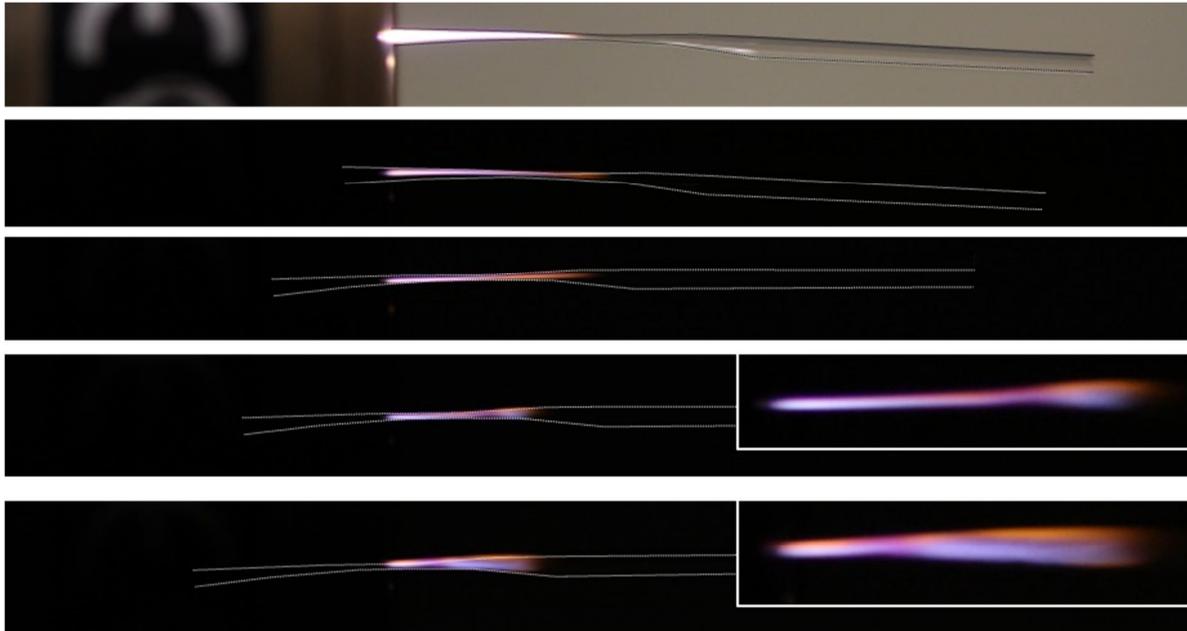
**Figure V.17.** Profils radiaux dans une section de capillaire de type II des raies de Na I a) et Ar I b) pour trois distances depuis le gap. Les pixels représentent des dimensions constantes dans chaque cas mais le diamètre du capillaire change.

### V.4.3. Effet d'une section convergente-divergente

En utilisant des tubes de section convergente puis divergente (figure V.2d), nous avons observé un effet similaire. Le canal de plasma traverse la section la plus fine (figure V.18) puis continue à se propager le long d'une génératrice de la surface. On observe nettement l'émission de sodium sur la génératrice opposée.

Les conditions de transitions optimales pour une onde de surface devant se propager dans une section variable (c'est-à-dire, les conditions qui minimisent la puissance réfléchiée) ont été établies empiriquement par Kortshagen *et al.* (1994). La longueur  $L$  de la transition doit selon

ces auteurs vérifier la relation  $L=1,4(D-d)$  où  $D$  et  $d$  sont les sections du tube amont et aval. Dans notre cas, on peut considérer qu'il s'agit de deux demi-tubes avec des variations de diamètre allant du diamètre maximum à diamètre minimum du tube étiré, ce qui donne approximativement  $D=1$  mm et  $d=0,34$  mm, puis  $L=0,92$  mm, soit pour le système complet une longueur de  $2 \times 0,92 = 1,84$  mm. Ici la transition est bien plus grande (de l'ordre d'un centimètre) et permet probablement une réflexion partielle de l'onde incidente, ce qui rend difficile sa propagation dans la partie aval.



*Figure V.18. Observation de la transition convergent-divergent dans un plasma à ondes de surface. Le tube est progressivement déplacé à l'intérieur du surfatron (sa silhouette est reproduite en pointillés).*

Il apparait assez clairement figure V.18 que l'émission de sodium est surtout prononcée après la zone de section minimale, dans la partie où le diamètre augmente de nouveau. Ce comportement est attribuable au ralentissement du gaz dans cette région, et de l'augmentation du rapport volume sur surface. En effet, le coefficient de transfert thermique vaut  $h=Nu(k/L)$  où  $Nu$  est le nombre de Nusselt,  $k$ , la conductivité thermique du quartz et  $L$  la dimension caractéristique (le diamètre du capillaire ici). Si  $L$  diminue,  $h$  augmente.  $Nu$  varie en général comme  $U^{1/2}$ , où  $U$  est la vitesse du gaz. Si  $U$  augmente,  $h$  augmente également. Il est donc normal que la température de la paroi soit plus faible dans la zone de plus petite section.

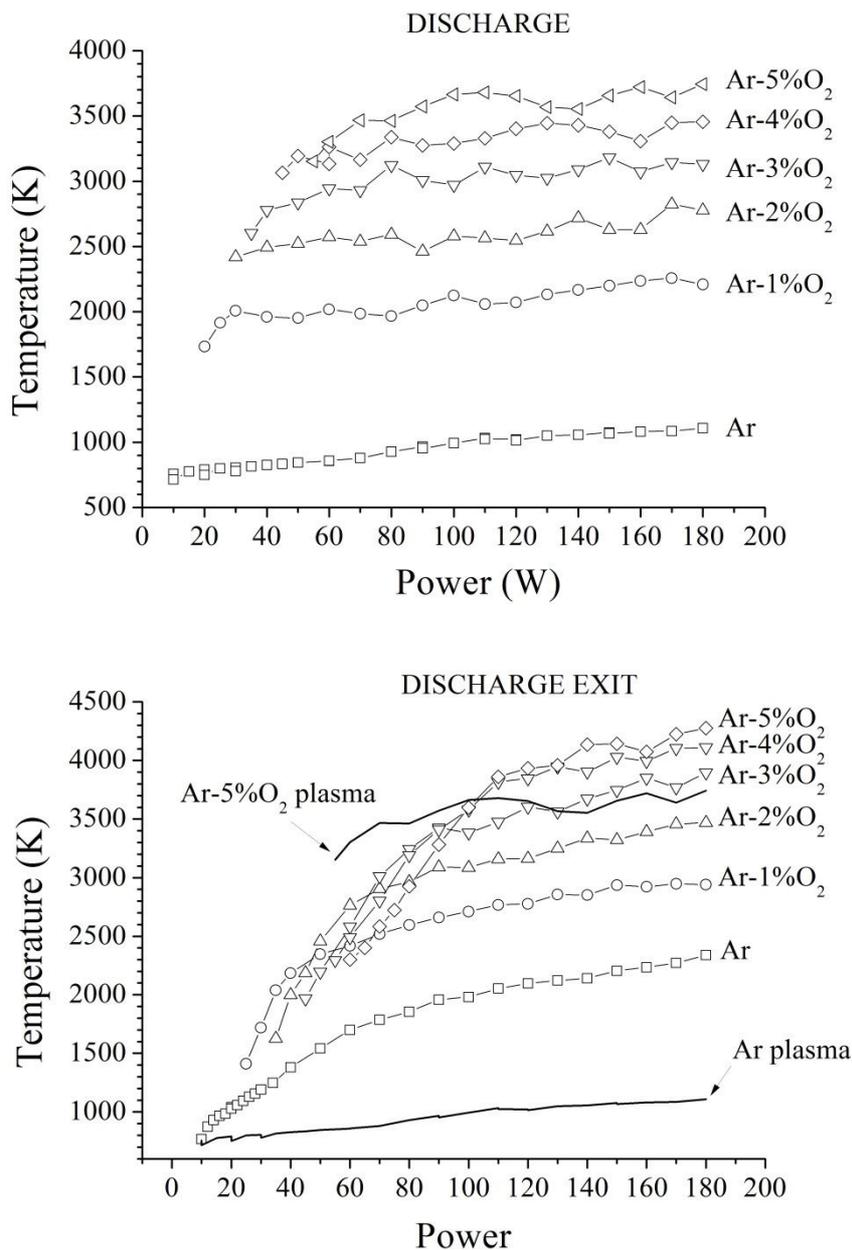
## V.5. Résultats avec un capillaire de type I – Cas d'un plasma argon-oxygène

Dans le cas de l'oxygène, l'étude s'est limitée à une estimation de l'élévation de la température du gaz en fonction de l'addition d'oxygène pour un capillaire de type I qui a servi par la suite aux traitements d'oxydation du cuivre. Dans ce cas, le diamètre du tube capillaire est suffisamment grand pour qu'il n'y ait pas de montée en pression dans le tube. Il pourrait être intéressant de travailler avec des dimensions inférieures pour limiter encore les zones traitées. Cet aspect ne sera pas abordé dans cette thèse.

Le résultat principal est présenté figure V.19. On observe que plus la teneur en oxygène augmente, plus la température du plasma augmente. Les valeurs obtenues sont trop élevées pour supposer que le tube en quartz puisse résister à la température du plasma. Il est probable

ici que la température rotationnelle de OH ne soit plus en équilibre avec la température du gaz ou que, si tel était pourtant le cas, l'intensité de OH soit principalement émise dans la zone de plasma la plus chaude et domine les contributions des zones plus froides où l'émission serait alors moins intense.

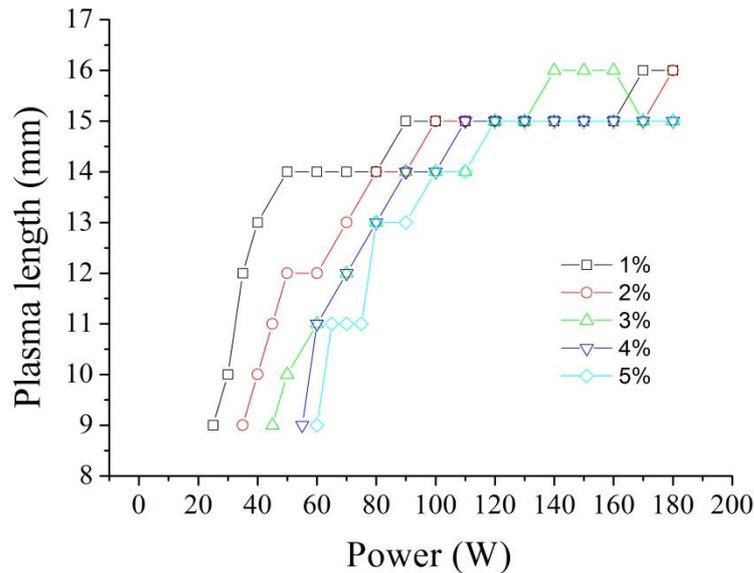
Pour s'assurer que l'introduction d'oxygène dans le plasma contribue effectivement à élever la température du milieu, nous avons fait des mesures de température de capillaire par thermocouple pour un plasma d'argon pur et pour un plasma contenant 5% d'oxygène. La température du capillaire augmente typiquement de 100 K en passant de 650 à 750 K.



**Figure V.19.** Evolution de la température dans un capillaire de type I en fonction de la teneur en oxygène dans l'argon. En haut : dans le tube à l'extrémité du capillaire. En bas : dans l'air, 5 mm après l'extrémité du capillaire (les résultats en plasma d'argon et d'argon-5% oxygène sont fournis en trait continu pour comparaison). Température estimée à partir du spectre rotationnel de OH. Débit total : 1 Nlm.

En dehors du tube capillaire, l'injection d'oxygène et d'azote de l'air dans le jet de plasma contribue à élever encore cette température.

Par ailleurs, l'injection d'oxygène affecte également la longueur du plasma. A une puissance donnée, et jusque vers 100 W au-delà desquels la longueur reste quasi-constante quelle que soit la teneur en oxygène, le plasma est d'autant plus court que la teneur en oxygène est élevée. Cela est visible figure V.20.



**Figure V.20.** Evolution de la longueur du plasma dans un capillaire de type I en fonction de puissance micro-ondes pour différentes teneurs en oxygène dans l'argon. Débit total : 1 Nlm.

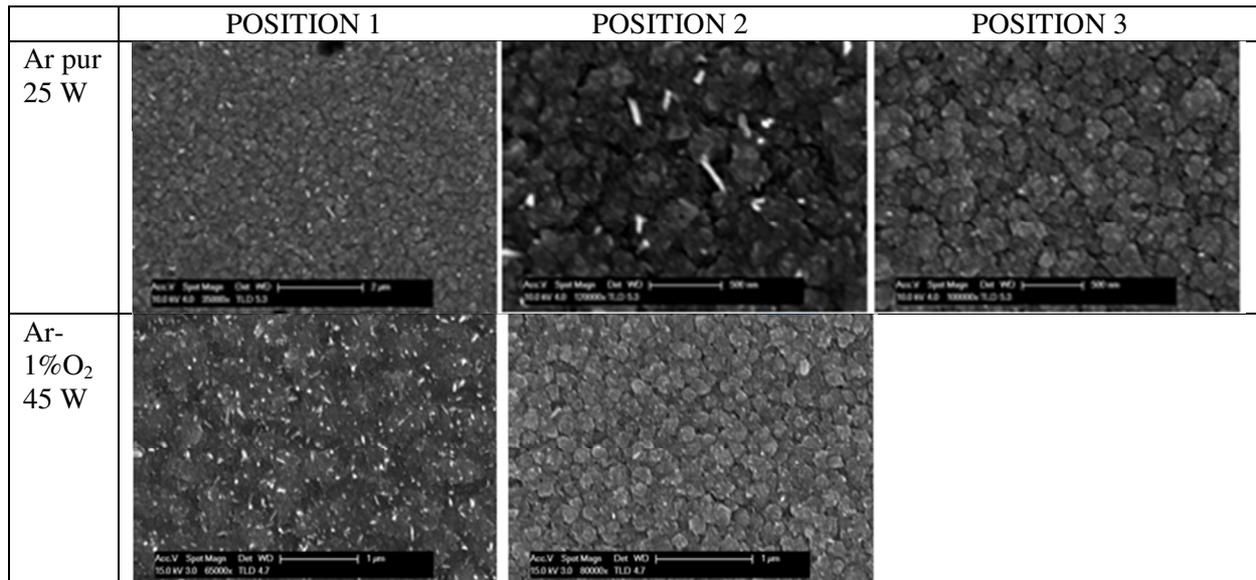
## V.6. Résultats d'oxydation en plasma direct

De manière générale, l'élaboration de nanostructures par des plasmas atmosphériques micro-ondes se heurte à deux difficultés principales. D'une part, la température atteinte par la surface est beaucoup plus élevée en régime permanent que celle atteinte avec la micro-post-décharge. Ceci nécessite donc de travailler avec des temps de traitement suffisamment courts pour éviter une élévation trop importante de la température et favoriser la croissance anisotrope des oxydes. D'autre part, l'usage de régimes transitoires limite fortement la croissance des nanostructures 1D ou 2D qui conservent de petites dimensions (hors leur dimension nanométrique).

Par ailleurs, il s'avère qu'aucune spécificité associée à l'usage de plasmas directs n'a pu être observée dans les conditions étudiées. En effet, d'après les travaux de Mariotti *et al.* (2007) notamment, il était envisagé que le champ électromagnétique puisse participer à l'orientation des nanostructures. D'autre part, le rôle des espèces ionisées ou des photons auraient également pu affecter la croissance des nanostructures. Il s'avère en fait que les résultats obtenus en plasma direct sont similaires à ceux obtenus en post-décharge dans les chapitres précédents, mais dans des conditions de traitement un peu plus rapide (de l'ordre de quelques minutes et non plus de l'heure).

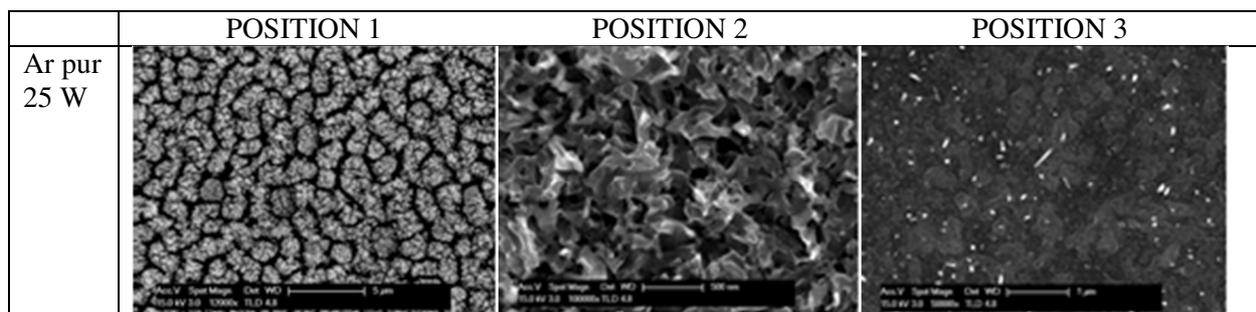
### V.6.1. Dépôt de cuivre sur verre

Différentes conditions expérimentales ont été choisies pour étudier la formation de nanostructures en plasma direct. Comme indiqué précédemment, le choix de travailler à faible puissance, de manière à limiter la température de traitement, a conduit à travailler en dessous de 50 W typiquement. En raison de la présence d'air autour du plasma, l'oxydation a lieu, même en plasma d'argon pur. Figure V.21, l'évolution de la morphologie de surface d'une couche de cuivre d'un micromètre d'épaisseur déposée par PVD sur du verre est montrée en fonction de la position radiale (du centre position 1, vers l'extérieur, position 3<sup>4</sup>).

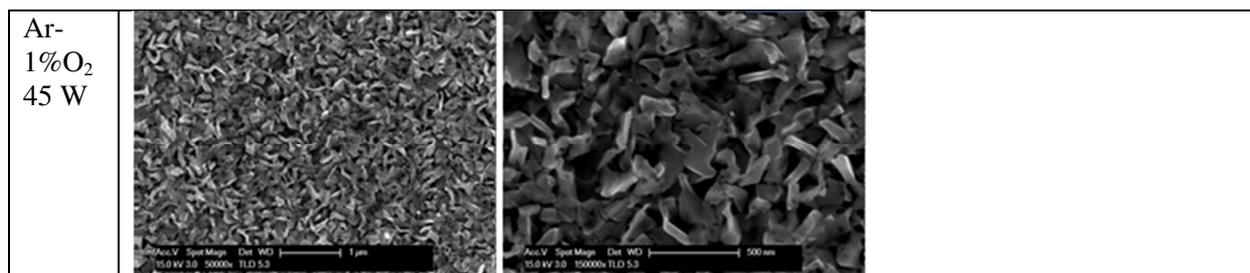


**Figure V.21.** Evolution de la morphologie de la surface d'un dépôt de 1 µm de cuivre sur verre pour deux conditions différentes. Temps de traitement : 2 min. Débit total : 1 Nlm.

On observe la formation de rares nanofils au centre du traitement et de taille relativement courte. Figure V.22, les résultats correspondant au cas d'une couche de cuivre de 300 nm sont présentés.

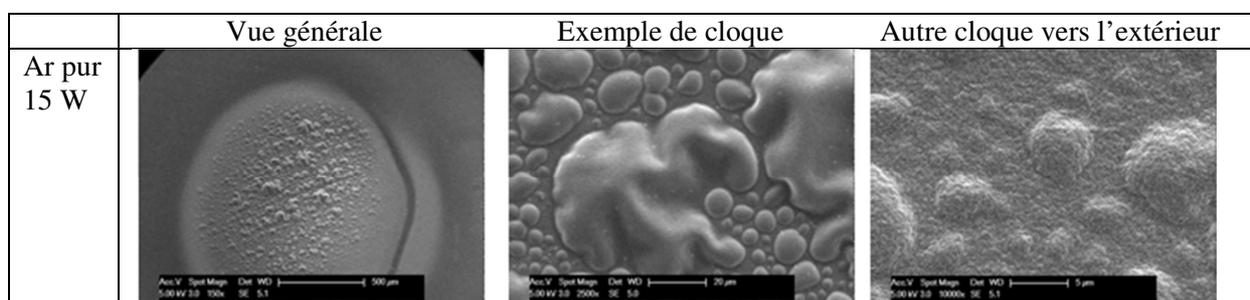


<sup>4</sup> Les positions 1, 2 et 3 ne sont pas précisées. Elles correspondent simplement à des observations effectuées en s'éloignant du centre du traitement vers l'extérieur. Cette remarque est valable pour tout ce chapitre.



**Figure V.22.** Evolution de la morphologie de la surface d'un dépôt de 300 nm de cuivre sur verre pour deux conditions différentes. Temps de traitement : 2 min. Débit total : 1 Nlm.

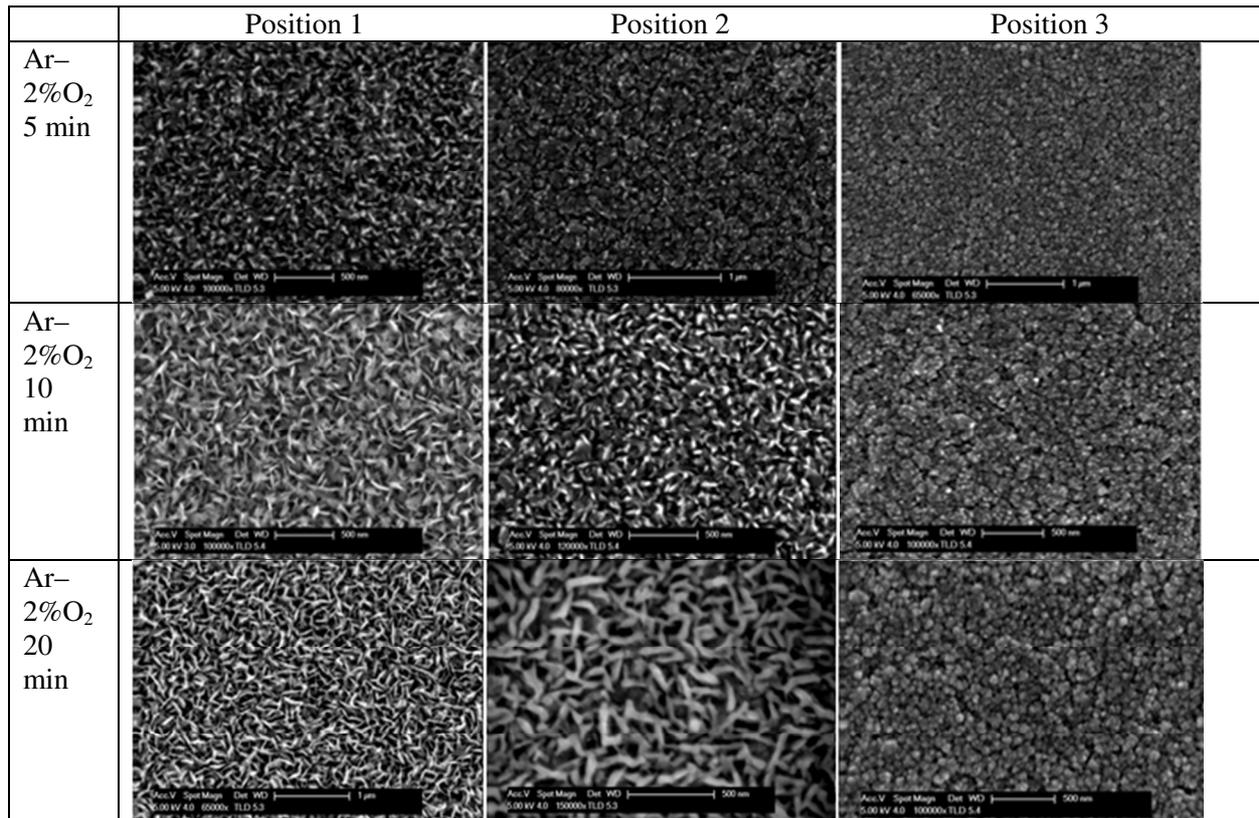
On observe cette fois au centre la présence de nanoparois et, plus à l'extérieur, de quelques nanofils. Lorsque le temps de traitement augmente au-delà de 4 minutes typiquement, le cloquage de la couche est inéluctable (figure 23), même à très faible puissance. On notera sur la vue générale de la figure 23 que les cloques formées s'alignent le long des défauts de la surface du verre. Les contraintes deviennent alors si importantes, en raison des gradients de température, que le revêtement de cuivre se délamine en s'oxydant.



**Figure V.23.** Evolution de la morphologie de la surface d'un dépôt de 300 nm de cuivre sur verre pour un traitement de 4 min. Débit total : 1 Nlm.

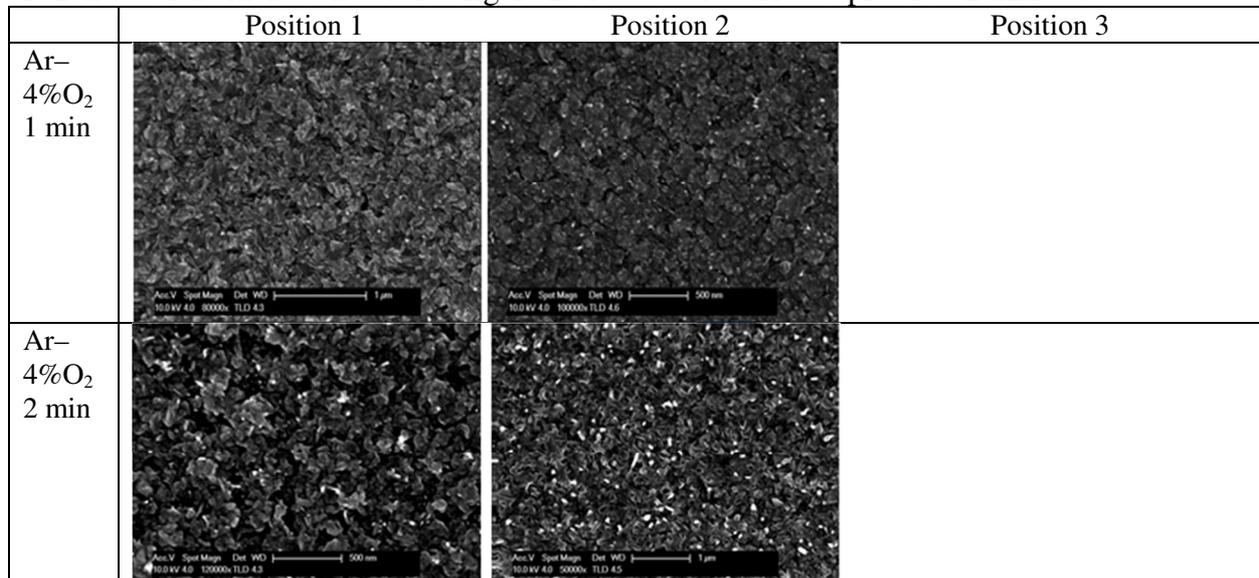
### V.6.2. Dépôt de cuivre sur silicium

L'utilisation de silicium comme substrat, meilleur conducteur thermique que le verre, permet d'augmenter les temps de traitement d'une ou deux minutes à environ dix minutes. La puissance du plasma peut aussi être augmentée. On observe figure V.24, l'évolution radiale en fonction du temps de la surface de cuivre oxydé pour une couche initiale de 1 µm. Comme cela a été étudié en post-décharge, il semble ici que le mécanisme de croissance des nanoparois d'oxyde de cuivre soit très similaire à celui présenté au chapitre précédent.



**Figure V.24.** Evolution de la morphologie de la surface d'un dépôt de 1  $\mu\text{m}$  de cuivre sur silicium pour un traitement à 40 W. Débit total : 1 Nlm.

Si la teneur en oxygène augmente jusqu'à 4%, pour une puissance de 100 W, la température devient trop élevée pour que le traitement puisse donner lieu à des nanostructures au centre de la zone de traitement. On observe figure 25 l'état de la surface après 1 et 2 minutes.



**Figure V.25.** Evolution de la morphologie de la surface d'un dépôt de 1  $\mu\text{m}$  de cuivre sur silicium pour un traitement à 100 W. Débit total : 1 Nlm.

Il semble donc assez clair que les traitements en plasma direct donnent sensiblement les mêmes résultats qu'en post-décharge, mais sur des temps plus courts car l'élévation de température se fait plus rapidement.

## V.7. Conclusion

Nous avons dans ce chapitre, montré que le plasma micro-ondes à ondes de surface se localise le long d'une génératrice du tube capillaire dans lequel il est formé. Lorsque le diamètre de ce tube tend vers la dimension du plasma, le chauffage par le plasma conduit à une émission de sodium tout autour du tube. Toutefois, lorsqu'on essaie de réduire davantage la taille du capillaire, il n'est plus possible d'amorcer le plasma avec ce dispositif car la pression augmente fortement.

L'introduction d'oxygène conduit à une estimation de la température rotationnelle de OH qui augmente avec la teneur en oxygène. Des mesures par thermocouple de la paroi du tube montrent que l'introduction d'oxygène contribue effectivement à chauffer le milieu. Toutefois, il n'est pas certain que la température rotationnelle de OH soit une sonde fiable de la température du gaz. Si tel était le cas, il faudrait qu'un fort gradient existe de manière à ce que le tube de quartz utilisé pour les mesures ne fonde pas, ce qui toutefois n'est pas à exclure.

Des traitements par plasma direct de revêtements de cuivre sur verre et sur silicium ont montré qu'il était possible d'obtenir des nanostructures de type nanofils et nanoparois selon des processus de croissance comparables à ceux mis en évidence au chapitre précédent. Toutefois, les temps de traitement sont beaucoup plus courts car les températures mises en jeu sont aussi beaucoup plus élevées. Les effets transitoires sont à ce jour assez mal maîtrisés mais ouvrent la perspective à des traitements beaucoup plus rapides. Par ailleurs, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence de rôle spécifique du champ électromagnétique ni des ions. Le milieu plasma semble se comporter vis-à-vis de l'oxydation comme une post-décharge à haute température.

## BIBLIOGRAPHIE

- (Alvarez *et al.* 2005) R. Alvarez, M. C. Quintero et A. Rodero, « Radial description of excitation processes of molecular and atomic species in a high-pressure helium microwave plasma torch », *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2005) 38:3768-3777
- (Alves *et al.* 2012) L.L. Alves, B. Debord, F. Gérôme, R. Jamier et F. Benabid, « Modelling of microwave-driven micro-plasmas in HCPCF », ESCAMPIG XXI, Viana do Castelo, Portugal, July 10-14 (2012)
- (Beenakker 1976) C.I.M. Beenakker, « A cavity for microwave induced plasmas operated in Helium and argon at atmospheric pressure », *Spectrochim. Acta Part B* 31 (1976) 483-486.
- (Belmonte *et al.* 2008) T. Belmonte, R.P. Cardoso, C. Noël, G. Henrion et F. Kosior, « Microwave plasmas at atmospheric pressure: theoretical insight and applications in surface treatment », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* (2008) 42:41-46
- (Bilgic *et al.* 2000) A.M. Bilgic, U. Engel, E. Voges, M. Kückelheim et J.A.C. Broekaert, « A new low-power microwave plasma source using microstrip technology for atomic emission spectrometry », *Plasma Sources Sci. Technol.* (2000) 9:1-4.
- (Boeuf *et al.* 2010) J.-P. Boeuf, B. Chaudhury et G. Qiang Zhu, « Theory and Modeling of Self-Organization and Propagation of Filamentary Plasma Arrays in Microwave Breakdown at Atmospheric Pressure », *Phys. Rev. Lett.* (2010) 104:015002
- (Boeuf *et al.* 2013) J.-P. Boeuf, L.L. Yang et L.C. Pitchford, « Dynamics of a guided streamer ('plasma bullet') in a helium jet in air at atmospheric pressure », *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2013) 46:015201
- (Breden *et al.* 2011) D. Breden, K. Miki et L.L. Raja, « Computational study of cold atmospheric nanosecond pulsed helium plasma jet in air », *Appl. Phys. Lett.* (2011) 99:111501
- (Bruggeman *et al.* 2009) P. Bruggeman, D. C. Schram, M. G. Kong et C. Leys, « Is the Rotational Temperature of OH(A-X) for Discharges in and in Contact with Liquids a Good Diagnostic for Determining the Gas Temperature? » *Plasma Process. Polym.* (2009) 6:751-762
- (Cardoso *et al.* 2009) R. P. Cardoso, T. Belmonte, C. Noël, F. Kosior et G. Henrion, « Filamentation in argon microwave plasma at atmospheric pressure », *J. Appl. Phys.* (2009) 105:093306
- (Debord *et al.* 2011) B. Debord, R. Jamier, F. Gérôme, C. Boisse-Laporte, P. Leprince, O. Leroy, J.-M. Blondy, and F. Benabid, « UV light generation induced by microwave microplasma in hollow-core optical waveguides », Conference Paper, CLEO: Science and Innovations - New Wavelength Fiber Lasers (CThD), Baltimore, Maryland, May 1 (2011)
- (Filipič *et al.* 2012) G. Filipič et U. Cvelbar, « Copper oxide nanowires: a review of growth », *Nanotechnol.* (2012) 23:194001
- (Garcia *et al.* 2000) M.C. García, A. Rodero, A. Sola et A. Gamero, « Spectroscopic study of a stationary surface-wave sustained argon plasma column at atmospheric pressure, *Spectrochim. Acta Part B* (2000) 55:1733-1745
- (Gazeli *et al.* 2013) K. Gazeli, C. Noël, F. Clément, C. Daugé, P. Svarnas et T. Belmonte, « A study of helium atmospheric-pressure guided streamers for potential biological applications », *Plasma Sources Sci. Technol.* (2013) 22:025020

- (Golubovskii *et al.* 2003) Yu. B. Golubovskii, H. Lange, V. A. Maiorov, I. A. Porokhova et V. P. Sushkov, « On the decay of metastable and resonance Xe atoms in the afterglow of a constricted discharge », *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2003) 36:694-703
- (Horst *et al.* 2012) R.M. van der Horst, T. Verreycken, E.M. van Veldhuizen et P.J. Bruggeman, « Time-resolved optical emission spectroscopy of nanosecond pulsed discharges in atmospheric-pressure N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixtures », *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2012) 45:345201
- (Hubert *et al.* 1979) J. Hubert, M. Moisan, A. Ricard, « A new microwave plasma at atmospheric pressure », *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* (1979) 34:1-10
- (Iio *et al.* 2011) S. Iio, K. Yanagisawa, C. Uchiyama, K. Teshima, N. Ezumi et T. Ikeda, « Influence of gas flow on argon microwave plasma jet at atmospheric pressure », *Surf. Coat. Technol.* (2011) 206:1449-1453
- (Iza et Hopwood 2005) F. Iza et J. Hopwood, « Split-ring resonator microplasma: microwave model, plasma impedance and power efficiency », *Plasma Sources Sci. Technol.* (2005) 14:397-406
- (Jonkers *et al.* 1996) J. Jonkers, H. P. C. Vos, J. A. M. van der Mullen et E. A. H. Timmermans, « On the atomic state densities of plasmas produced by the "torche injection axiale" », *Spectrochimica Acta Part B* (1996) 51:457-465.
- (Jonkers *et al.* 2003a) J. Jonkers, M. van de Sande, A. Sola, A. Gamero et J. van der Mullen, « On the differences between ionizing helium and argon plasmas at atmospheric pressure », *Plasma Sources Sci. Technol.* (2003) 12:30-38.
- (Jonkers *et al.* 2003b) J. Jonkers, M. van de Sande, A. Sande, A. Gamero, A. Rodero et J. van der Mullen, « The role of molecular rare gas ions in plasmas operated at atmospheric pressure », *Plasma Sources Sci. Technol.* (2003) 12:464-474.
- (Kabouzi *et al.* 2002) Y. Kabouzi, M. D. Calzada, M. Moisan, K. C. Tran et C. Trassy, « Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure », *J. Appl. Phys.* (2002) 91:1008-1019
- (Kabouzi *et al.* 2007) Y. Kabouzi, D. B. Graves, E. Castaños-Martínez et M. Moisan, « Modeling of atmospheric-pressure plasma columns sustained by surface waves », *Phys. Rev. E* (2007) 75:016402
- (Kortshagen *et al.* 1994) U Kortshagen, A Shivarova, E Tatarova and D Zamfirov, « Electron energy distribution function in a microwave discharge created by propagating surface waves », *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1994) 27:301411.
- (Mariotti *et al.* 2007) D. Mariotti, V. Švrček et D.G. Kim, « Self-organized nanostructures on atmospheric microplasma exposed surfaces », *Appl. Phys. Lett.* (2007) 91:183111
- (Moisan *et al.* 1994) M. Moisan, G. Sauve, Z. Zakrzewski et J. Hubert, « An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: the TIA design », *Plasma Sources Sci. Technol.* (1994) 3:584-592
- (Moussounda *et al.* 1985) P. S. Moussounda, P. Ranson et J. M. Mermet, « Spatially resolved spectroscopic diagnostics of an argon MIP produced by surface wave propagation (Surfatron) », *Spectrochim. Acta B* (1985) 40:641-651
- (Naidis 2011) G.V. Naidis, « Modelling of plasma bullet propagation along a helium jet in ambient air », *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2011) 44:215203

- (Nowakowska *et al.* 1998) H Nowakowska, Z Zakrzewski, M Moisan et M Lubanski, « Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes », *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1998) 31:1422-1432
- (Petrov et Ferreira 1999) G. M. Petrov et C. M. Ferreira, « Numerical modeling of the constriction of the dc positive column in rare gases », *Phys. Rev. E* (1999) 59:3571-3582
- (Rodero *et al.* 1996) A. Rodero, M. C. Garcia, M. C. Quintero, A. Sola et A. Gamero, « An experimental study of the deviation from equilibrium in a high-pressure microwave helium plasma produced by an axial injection torch », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 (1996) 681-686.
- (Sola *et al.* 1995) A. Sola, M.D. Calzada et A. Gamero, « On the use of the line-to-continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge », *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1995) 28:1099-1110
- (Timmermans *et al.* 2003) E. A. H. Timmermans, M. J. van de Sande et J. J. A. M. van der Mullen, « Plasma characterization of an atmospheric microwave plasma torch using diode laser absorption studies of the argon  $4s\ ^3P_2$  state », *Plasma Sources Sci. Technol.* (2003) 12:324-334.
- (Zakrzewski *et al.* 1995) Z. Zakrzewski et M. Moisan, « Plasma sources using long linear microwave field applicators: main features, classification and modelling », *Plasma Sources Sci. Technol.* (1995) 4:379-397



# Conclusion générale

---

La synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre s'est avérée être une source intarissable de conjectures et d'étonnements. Bien que ce sujet ait été largement traité, il s'avère que :

- Il est possible de faire croître de nouvelles nanostructures de CuO grâce à une micro-post-décharge micro-ondes fonctionnant à la pression atmosphérique. Nous avons pu montrer qu'il était désormais envisageable d'obtenir des nanostructures hiérarchiques formées de nanoparois en boule, des nanoparois d'épaisseurs variables, et bien sûr des nanofils.
- Les différentes nanostructures se forment à des instants successifs et se répartissent radialement par rapport au centre de l'impact de la post-décharge de sorte que si l'on observe à un endroit donné, on voit différentes nanostructures se succéder. Par exemple, à 1 mm du centre, on forme d'abord des nanofils puis des nanoparois. Les nanostructures n'ont donc pas une géométrie immuable une fois formées.
- Tous ces objets croissent en suivant des cinétiques paraboliques qui traduisent une limitation par un transport diffusionnel. La diffusion est externe et conduit la formation de porosités Kirkendall à l'interface substrat-cuivre. Ils sont tous formés de CuO et reposent sur une couche de CuO dont l'épaisseur s'amenuise radialement, couche qui repose elle-même sur une sous-couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .
- Les analyses TEM ne montrent pas d'orientation privilégiée, les nanoparois comme les nanofils présentant des directions de croissance variables. Les nanofils sont soit mono-soit bicristallins.
- Les contraintes sont en compression dans  $\text{Cu}_2\text{O}$  et en tension dans CuO. La taille de grains est plus élevée au centre (environ deux fois le diamètre des nanofils à la lisière nanofils/nanoparois) que sur les bords du traitement. Proche du centre, une taille de grains plus importante provoque la croissance de nanofils de diamètres relativement importants alors qu'une taille de grains plus petites sur les extérieurs entraîne la formation de nanofils plus fins mais avec une densité surfacique supérieure. On subodore donc que les nanoparois requièrent pour croître de larges grains, ce qui doit correspondre à un fractionnement limité des grains originaux. L'effet des contraintes sur la croissance des nanostructures ne tiendrait pas tant à l'accélération des cinétiques de diffusion, sur lesquelles elles agissent également, que la distribution en taille des grains sur lesquels s'effectue leur croissance.
- La condition précédente doit néanmoins être associée à une condition de température. La croissance de nanostructures bidimensionnelles doit être opérée à une température qui permet l'activation des processus de diffusion. En ce sens, la présence d'atomes d'oxygène est déterminante pour diminuer les températures limites permettant la croissance de nanostructures par méthode purement thermique. L'utilisation d'une post-décharge permet donc d'activer des processus hors équilibre qui ne peuvent avoir lieu en présence d'une simple activation thermique.
- Les essais effectués en présence d'or n'ont pas été totalement concluants. Ils ont permis de montrer que la diffusion était bien externe mais la question du mécanisme de croissance

des nanofils n'est pas tranchée. En effet, on n'observe pas d'or en haut des nanofils, ce qui laisse supposer que la diffusion de surface le long des parois des nanofils n'est pas possible. De plus, l'or ne semble pas recouvert de cuivre. La diffusion d'atomes non oxydés sur plusieurs dizaines de micromètres dans une atmosphère extrêmement réactive paraît difficile à admettre. L'éventualité d'une diffusion en volume, rendue possible par un effet de pointe qui exacerberait suffisamment le champ ambipolaire dans le nanofil, est une piste sérieuse qu'il faudra explorer.

- Les modèles actuels souffrent de faiblesses évidentes et aucun ne permet réellement de fournir d'explication claire quant à la manière dont croissent les nanostructures, qu'il s'agisse de nanofils ou de nanoparois.

Ce dernier point permet donc d'envisager des perspectives intéressantes à ce travail :

- Tout d'abord, il serait essentiel de démontrer que la diffusion de surface des atomes est opérante ou pas. Pour cela, nous proposons de déposer des pyramides d'or sur un substrat de cuivre et d'observer l'état de surface de ces pyramides après différentes durées d'oxydation. Si la diffusion surfacique du cuivre se produit sur l'or, nous saurons que ce mécanisme est opérant.
- Une estimation du champ ambipolaire dans les nanofils constituerait une première étape vers une proposition argumentée de mécanisme de croissance. Pour cela, il est nécessaire de résoudre l'équation de Poisson en connaissant la concentration des défauts responsables du transport de masse dans les nanofils.
- Il serait aussi intéressant de regarder comment l'addition de nouveaux éléments métalliques dans le cuivre affecte la croissance des nanostructures. Il s'agirait ici d'utiliser différents métaux selon qu'ils se substituent ou pas au cuivre dans les oxydes qu'il forme. L'addition d'étain ou de zinc dans des proportions contrôlées permettrait d'étudier l'effet d'éléments substitutionnels, tandis que le fer par exemple, donnerait une idée de ce qu'il peut advenir avec un élément non miscible.
- Ensuite, l'idée de déposer des couches de graphène sur de l'oxyde de cuivre plutôt que du cuivre mérite d'être approfondie. Il semble en effet, relativement simple de produire dans nos conditions expérimentales des feuillets de graphène sur des nanoparois de CuO. Le contrôle de l'enrichissement en carbone, via l'introduction de méthane ou d'acétylène plutôt qu'en utilisant les impuretés carbonées du moteur de la pale sera nécessaire. On peut espérer qu'il sera ainsi possible de faire croître des monofeuillets de graphène verticaux en appui sur des parois de cuivre.
- Enfin, nous allons utiliser ces travaux préliminaires pour développer des architectures en vue d'applications en photolyse. En 2011, Paracchino *et al.* (2011) sont partis de Cu<sub>2</sub>O électrodéposé qu'ils ont ensuite protégé d'une décomposition photocathodique dans l'eau par des monocouches d'oxyde de zinc dopé par de l'aluminium, elles-mêmes recouvertes de monocouches de TiO<sub>2</sub>. L'empilement a été rendu actif pour la production d'hydrogène en déposant des nanoparticules de platine à la surface de l'empilement. Des photocourants de  $-7.6 \text{ mA cm}^{-2}$  à un potentiel de 0 V par rapport à une électrode à hydrogène ont été obtenus à des pH neutres. En 2014, Morales-Guio *et al.* (2014) ont montré sur des architectures très similaires, l'intérêt d'utiliser des sulfures (de molybdène en l'espèce) pour atteindre des courants du même niveau.

L'utilisation d'une post-décharge micro-ondes s'avère être un procédé particulièrement intéressant pour faire croître des nanostructures de manière contrôlée sur des surfaces. Récemment, nous avons pu montrer qu'il était également possible de faire croître des nanofils d'oxyde de ruthénium et des nanoparois d'oxyde de fer. Couplé à d'autres procédés de dépôt de films minces (pulvérisation magnétron, mais aussi sol-gel), il sera possible d'élaborer d'ici peu une première génération de cellules de photolyse.

### References

- (Paracchino *et al.* 2011) A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel and E. Thimsen,. « Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction », *Nature materials* 2011 10:456-461
- (Morales-Guio *et al.* 2014) C. G. Morales-Guio, S. D. Tilley, H. Vrubel, M. Grätzel and X. Hu, « Hydrogen evolution from a copper (I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst », *Nature communications*, 2014 5 (doi:10.1038/ncomms4059).

-ooOoo-

## Résumé

L'étude de l'oxydation de films minces de cuivre déposés par pulvérisation magnétron sur des substrats de silicium et de verre a été menée au moyen d'une micro-post-décharge micro-ondes dans l'objectif de faire croître de manière localisée des nanostructures contrôlées d'oxyde. L'utilisation de plasma permet d'utiliser des atomes d'oxygène plutôt que de molécules d'oxygène et de pouvoir diminuer les températures de synthèse d'environ 100° typiquement. Il a ainsi été possible de faire croître des nanostructures hiérarchiques formées de nanoparois en boule, des nanoparois d'épaisseurs variables, des nanofils et des nanoplots de CuO. Ces différentes nanostructures se forment à des instants successifs et se répartissent radialement par rapport au centre de l'impact de la post-décharge. Elles croissent en suivant des cinétiques paraboliques qui traduisent une limitation par un transport diffusionnel. La diffusion est externe et conduit la formation de porosités Kirkendall à l'interface substrat-cuivre. Les analyses TEM ne montrent pas d'orientation privilégiée. Les nanofils sont soit mono- soit bi-cristallins. Des contraintes de compression (respectivement de tension) ont été mesurées dans Cu<sub>2</sub>O (respectivement dans CuO). La taille de grain est plus élevée au centre que sur les bords du traitement. Cela permet la croissance de nanoparois et de nanofils de diamètres relativement importants près du centre alors qu'une taille de grains plus petites sur les extérieurs entraîne la formation de nanofils plus fins mais avec une densité surfacique supérieure. Les différents modèles de croissance existant ont été repris pour interpréter ces nouveaux résultats.

Oxyde de cuivre, Micro-post-décharge microonde.

## Summary

Oxidation of copper thin films deposited by magnetron sputtering on silicon and soda-lime glass substrates was performed by means of a microwave micro-afterglow to grow locally controlled nanostructures of copper oxide. The use of plasma discharges offers the possibility to handle oxygen atoms instead of oxygen molecules, which enable a substantial decrease in the synthesis temperature of about 100° typically. It was thus possible to grow hierarchical nanostructures made of nanowalls shaped in balls, nanowall with variable thicknesses, nanowires and nanodots of CuO. These different nanostructures forms successively and are distributed radially from the impact center of the post-discharge outwards. They grow by following parabolic growth rates that are due to a diffusion transport limitation. Outward diffusion occurs and creates a Kirkendall porosity at the substrate-copper interface. TEM analyses do not show any preferential orientation. Nanowires are either mono- or bi-crystals. Compressive (respectively tensile) stress was measured in Cu<sub>2</sub>O (respectively CuO). The grain size is larger in the center than on the edges of the treatment area. This enables the growth of nanowalls and nanowires with diameters pretty large close to the center whereas a smaller grain size on the edges leads to the formation of thinner nanowires but with higher surface density. The different existing growth models were considered to interpret these new results.

Copper oxide, Microwave micro-afterglow.