

Synthèse par plasma de couches minces composites contenant des nanoparticules de fer dans une matrice isolante

Rémi Bérard, Freddy Gaboriau et Kremena Makasheva

*LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, UT3, INPT,
118 route de Narbonne, 31062, Toulouse cedex 9, France.*

Les nanoparticules de fer, d'oxydes de fer ou de carbures de fer (appelées par la suite FeNPs) sont particulièrement intéressantes pour diverses applications comme la catalyse, la nanoélectronique ou la biomédecine. Toutefois, les structures de type Fe- et FeC_x - sont très difficiles à stabiliser en raison de processus d'oxydation efficaces. L'incorporation des FeNPs dans une matrice pourrait palier à ce problème. Les quelques études rapportées dans la littérature montrent qu'il est possible de réaliser des couches minces contenant du fer par des procédés de pulvérisation, mais ces dépôts ne présentent pas de structuration nanoparticules/matrices.

Ces dernières années, nous avons pu démontrer la possibilité de déposer des matrices siliciées (SiO_2) et organosiliciées ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$) contenant des nanoparticules d'argent (AgNPs) cristallines, en utilisant un réacteur plasma asymétrique, générant une décharge radiofréquence à couplage capacitif entretenue dans l'argon à basse pression. La particularité de ce procédé plasma est sa nature hybride. Les nanoparticules métalliques sont formées par pulvérisation d'une cible tandis que le précurseur (hexamethyldisiloxane, HMDSO, $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$) est injecté de manière pulsée pour former la matrice hôte. Dans le cas d'une matrice type silice, de l'oxygène (O_2) est ajouté au précurseur organosilicié. L'objectif de ce travail est de montrer que des structures équivalentes peuvent être obtenues par incorporation de FeNPs dans des matrices de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$.

La réponse du plasma est suivie par la mesure de la tension d'autopolarisation et par spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps (TR-OES). La quantité de fer pulvérisé est estimée qualitativement par le suivi du rapport des raies d'émission du fer à 511.0 nm et de l'argon à 518.8 nm. Cette approche permet d'identifier la présence du fer dans le plasma en fonction du rapport cyclique du pulse d'HMDSO.

Deux types de nanostructures sont étudiés : 1) des dépôts réalisés seulement par pulvérisation, permettant de différencier les nanostructures de fer obtenues par des processus en phase gaz du plasma (nanoparticules) de celles issues des processus de surface (mûrissements d'Ostwald, couches continues, croissances...); et 2) des dépôts fer/organosilice réalisés pour différentes conditions de pulses d'injection d'HMDSO, permettant d'introduire différentes quantités de fer dans la structure finale. Le suivi des réponses du plasma (tension d'auto-polarisation, émission optique) permet de contrôler l'interaction entre le fer et la matrice et ainsi obtenir des couches homogènes, ou des FeNPs de tailles différentes dans une matrice organosiliciée. L'analyse par spectroscopie infrarouge révèle une bande vers 940 cm^{-1} , attribuée à Fe-O-Si, montrant l'interaction entre le fer et la matrice. L'origine de cette interaction (FeNPs ou atomes de fer dispersés dans la matrice) est étudiée par microscopie électronique.

Ces résultats permettent d'envisager une étude plus large liant les conditions plasma à la nanostructuration des matériaux contenant du fer, et à leurs propriétés. Différents précurseurs (HMDSO, O_2 , C_2H_2) sont également envisagés afin d'élaborer des nanoparticules et des matrices de différentes compositions.

Remerciements : Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet ANR GROWNANO (ANR-21-CE29-0001).

Mots clés : procédé plasma, nanoparticules de fer, matrices isolantes, nanostructuration